

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

DESENVOLVIMENTO DE MODELO DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO E  
PROPOSIÇÃO DE CORRELAÇÕES DE EFICIÊNCIA PARA OS PROCESSOS DE  
DESTILAÇÃO CONVENCIONAL E EXTRATIVA

Autor: Antônio André Chivanga Barros

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Regina Wolf Maciel

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia  
Química como parte dos requisitos exigidos para  
a obtenção do título de Doutor em Engenharia  
Química.

Agosto, 1997

Campinas, SP



UNIDADE	30
N.º CHAMADA:	172109044
V.	Ex.
TOMBO BC/	30599
PROC.	395/98
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	20.00
DATA	16/01/98
N.º CPD	

CM-00105020-4

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

B278d Barros, António André Chivanga  
Desenvolvimento de modelo de estágios de não equilíbrio e proposição de correlações de eficiência para os processos de destilação convencional e extrativa. / António André Chivanga Barros.--Campinas, SP: [s.n.], 1997.

Orientadora: Maria Regina Wolf Maciel.  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

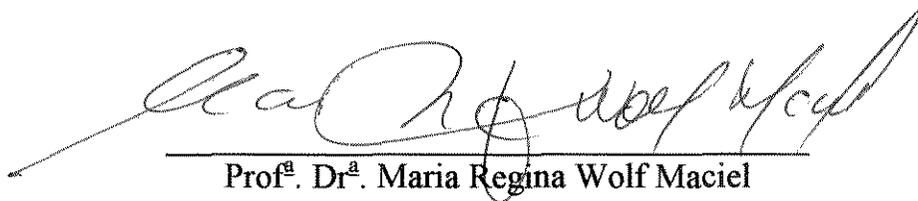
1. Destilação. 2. Equilíbrio líquido-vapor. 3. Termodinâmica de sistemas em não-equilíbrio. 4. Modelos matemáticos. 5. Especificações. I. Maciel, Maria Regina Wolf. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Esta versão corresponde à redação final da Tese apresentada por António André Chivanga Barros e aprovada pela banca examinadora em 08 de agosto de 1997.



Prof.ª Dr.ª Maria Regina Wolf Maciel

Tese defendida e aprovada em 8 de agosto de 1997 pela banca  
examinadora constituída pelos professores doutores:



---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Maria Regina Wolf Maciel



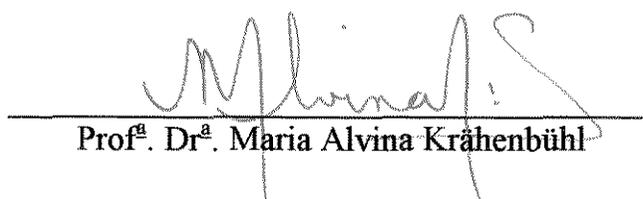
---

Prof. Dr. Nei Hansen de Almeida



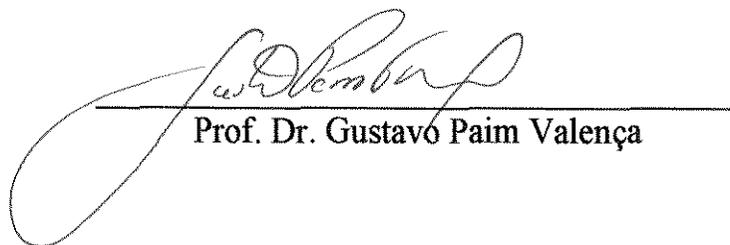
---

Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes



---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Maria Alvina Krähenbühl



---

Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

## AGRADECIMENTO

À professora Maria Regina por ter aceito o desafio de juntos desenvolvermos este trabalho.

À Maria Helena Pescarini pela sua vasta contribuição no desenvolvimento do programa da modelagem dos estágios de não equilíbrio.

À Maria José, pela sua vasta compreensão e dedicação.

Aos meus filhos Agatha Ludmila e Anderson Danillo, pelo amor, carinho e vasta compreensão.

Ao Professor Dr. Antônio José Meirelles por ter disponibilizado todos os dados experimentais usados neste trabalho para a convalidação da correlação desenvolvida para o processo de destilação extrativa.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Regional de Blumenau, por ter disponibilizado as suas instalações e todos os meios computacionais usados na elaboração deste trabalho.

À Karen Lippi, secretária do DEQ-FURB, os meus agradecimentos

A todos aqueles que acompanharam direta ou indiretamente este trabalho, o meu profundo agradecimento.

## **DEDICATÓRIA**

Aos meus pais (in memorian)

Aos meus sobrinhos Rosa Maria Barros e Mandela N'Sito Barros

Aos meus filhos Agatha Ludmila e Anderson Danillo

À minha esposa Maria José Santana Barros

Aos meus irmãos Maurício Barros, Xavier Barros, Sebastião Barros, Paulo  
Barros, Teorodora Barros, Alice Barros e Maria Barros (in memorian)

À todos os angolanos em especial ao povo de Cabinda

**DEDICO ESTE TRABALHO**

<b>RESUMO .....</b>	<b>ix</b>
<b>NOMENCLATURA .....</b>	<b>xi</b>

**CAPÍTULO**

I Introdução e Objetivos do Trabalho .....	7
--	---

**CAPÍTULO II**

II Eficiência: Conceitos, Correlações e Dados Disponíveis .....	9
II.1 Introdução .....	9
II.2 Limitações nas velocidades de transferência de massa e calor .....	9
II.3 Separação incompleta das fases .....	9
II.4 Coeficientes de transferência de massa .....	11
II.5 Transferência de calor .....	11
II.6 Conceitos de eficiência .....	14
II.6.1 Eficiência global .....	14
II.6.2 Eficiência do prato .....	14
II.6.3 Eficiência do ponto no prato .....	16
II.6.4 Outros conceitos de eficiência .....	17
II.6.4.1 Eficiência de vaporização .....	18
II.6.4.2 Eficiência de Colburn .....	18
II.6.4.3 Eficiência de Hausen .....	19
II.6.4.4 Eficiência de Standart e Nord .....	20
II.6.5 Relação entre as eficiências na fase vapor e na fase líquida .....	20
II.6.6 Relação entre a eficiência de Murphree e a eficiência e de vaporização .....	21
II.6.6 Relação entre as eficiências global, no prato e no ponto .....	22
II.6.6.1 Relação entre as eficiências do prato e no ponto .....	22
II.6.6.2 Relação entre a eficiência global e a do prato .....	24
II.7 Resultados experimentais da eficiência .....	25
II.7.1 Avaliação dos efeitos das tensões superficiais e do fluxo de calor ..	25
II.7.2 Avaliação de dados de pratos perfurados e valvulados .....	27
II.8 Influência da velocidade do vapor .....	32

II.9 Correlações empíricas e semi-empíricas.....	34
II.10 Variáveis que afetam a eficiência.....	37
II.11 Parâmetros que influem na eficiência segundo dados apresentados na literatura.....	39
II.12 Conclusões .....	44

### CAPÍTULO III

III Modelagem de estágios de não equilíbrio .....	46
III.1 Generalidades.....	46
III.2 Trabalhos existentes .....	47
III.2.1 Processo de destilação convencional.....	47
III.2.1.1 Sistemas estudados .....	48
III.2.2 Absorção .....	49
III.2.3 Destilação extrativa.....	49
III.3 Modelo desenvolvido .....	50
III.3.1 Descrição do modelo.....	51
III.3.1.1 Equações do balanço de massa.....	52
III.3.1.1.1 Fase líquida .....	52
III.3.1.1.2 Fase vapor.....	52
III.3.1.2 Equações de balanço de energia .....	53
III.3.1.2.1 Fase vapor.....	53
III.3.1.2.2 Fase líquida .....	53
III.3.2 Equações de conservação .....	53
III.3.3 Relações de equilíbrio na interface.....	53
III.3.4 Equações de soma.....	54
III.4 Fluxo de transferência de massa .....	54
III.5 Coeficiente de transferência de massa multicomponente na fase vapor .	57
III.6 Coeficiente de transferência de massa binário na fase vapor .....	58
III.7 Coeficiente de transferência de massa multicomponente na fase líquida	59
III.8 Coeficiente de transferência de massa binário na fase líquida.....	61
III.9 Fluxo de transferência de energia.....	61
III.10 Coeficiente de transferência de energia na fase vapor.....	63
III.11 Coeficiente de transferencia de energia na fase líquida .....	65

III.12 Método do cálculo das propriedades físicas .....	66
III.12.1 Propriedades físicas.....	66
III.12.1.1 Densidade da fase vapor .....	66
III.12.1.1.1 Densidade do componente puro na fase vapor.....	66
III.12.1.1.2 Cálculo do fator de compressibilidade para o componente puro .....	66
III.12.1.1.3 Densidade de mistura na fase vapor....	67
III.12.1.1.4 Cálculo do fator de compressibilidade da mistura .....	67
III.12.1.2 Densidade da fase líquida.....	69
III.12.1.2.1 Densidade do componente puro na fase líquida .....	69
III.12.1.2.2 Densidade de mistura na fase líquida ..	70
III.12.2 Viscosidade da fase vapor .....	70
III.12.2.1 Viscosidade do componente puro na fase vapor ...	70
III.12.2.2 Viscosidade de mistura na fase vapor .....	70
III.12.3 Viscosidade na fase líquida.....	71
III.12.3.1 Viscosidade do componente puro na fase líquida..	71
III.12.3.2 Viscosidade de mistura na fase líquida .....	72
III.12.4 Difusividade na fase vapor.....	72
III.12.5 Difusividade na fase líquida .....	73
III.12.5.1 Difusividade à diluição infinita na fase líquida.....	73
III.12.5.2 Influência da composição na difusividade da fase líquida.....	74
III.12.6 Capacidade calorífica da fase vapor .....	74
III.12.6.1 Capacidade calorífica do componente puro na fase vapor .....	74
III.12.6.2 Capacidade calorífica da mistura na fase vapor.....	75
III.12.7 Capacidade calorífica da fase líquida.....	75
III.12.7.1 Capacidade calorífica do componente puro na fase líquida.....	75
III.12.7.2 Capacidade calorífica da mistura na fase líquida ....	76

III.12.8 Condutividade térmica da fase vapor .....	76
III.12.8.1 Condutividade térmica do componente puro	
na fase vapor .....	76
III.12.8.2 Condutividade térmica da mistura na fase vapor....	77
III.12.9 Condutividade térmica da fase líquida.....	77
III.12.9.1 Condutividade térmica do componente puro na	
fase líquida .....	77
III.12.9.2 Condutividade térmica da mistura na fase líquida .	77
III.13 Propriedades termodinâmicas .....	78
III.13.1 Constante de equilíbrio.....	78
III.13.2 Pressão de vapor .....	78
III.13.3 Coeficiente de fugacidade.....	79
III.13.4 Coeficiente de atividade .....	79
III.13.5 Entalpia da fase vapor .....	80
III.13.5.1 Entalpia do componente puro na fase vapor .....	80
III.13.5.2 Entalpia de mistura na fase vapor .....	82
III.13.6 Entalpia da fase líquida.....	82
III.13.6.1 Entalpia do componente puro na fase líquida.....	82
III.13.6.2 Entalpia de vaporização .....	82
III.13.6.3 Entalpia de mistura na fase líquida .....	83
III.13.6.4 Entalpia excedente.....	84
III.14 Método de solução do sistema de equações.....	84
III.14.1 Método de newton-raphson.....	84
III.15 Entrada de dados.....	87
III.16 Estimativas iniciais dos perfis de composição e temperatura .....	88
III.17 Conclusões.....	89

## **CAPÍTULO IV**

IV Avaliação do Modelo de Estágios de Não Equilíbrio .....	91
IV.1 Sistemas envolvidos e estimativas iniciais .....	91
IV.2 Análise dos resultados obtidos.....	92
IV.2.1 Sistemas 4 e 8.....	92
IV.3 Comparação com eficiências constantes.....	95

IV.3.1	Generalidades.....	95
IV.3.2	Eficiência constante de 100% .....	96
IV.3.2.1	Sistema 3 .....	96
IV.3.2.2	Sistema 2 .....	97
IV.3.3	Eficiência constante de 70% .....	98
IV.3.3.1	Sistema 3 .....	99
IV.3.3.2	Sistema 6 .....	100
IV.3.4	Eficiência constante de 40% .....	101
IV.3.4.1	Sistema 4 .....	101
IV.3.4.2	Sistema 1 .....	102
IV.3.5	Eficiência constante de 50% .....	103
IV.3.5.1	Sistema 8 .....	103
IV.3.5.2	Sistema 2 .....	104
IV.4	Simulação com eficiência dos componentes variáveis.....	105
IV.4.1	Sistema 2.....	105
IV.4.2	Sistema 3.....	108
IV.5	Conclusões.....	111

## CAPÍTULO V

V	Desenvolvimento do Procedimento de O'Connell Modificado 2 .....	114
V.1	Introdução .....	114
V.2	Utilização da metodologia de Gomes & Maciel para o cálculo da eficiência (Procedimento de O'Connell modificado 1) .....	114
V.3	Modificação do procedimento para o cálculo da eficiência usando a correlação de O'Connell (Procedimento de O'Connell modificado 2) .....	116
V.3.1	Comportamento da eficiência do prato e do componente .....	118
V.3.2	Influência do tipo de condensador sobre o perfil da eficiência.....	121
V.3.3	Influência das especificações sobre a eficiência .....	122
V.3.4	Influência do tipo de alimentação sobre a eficiência .....	127
V.3.5	Avaliação das condições de operação não ótimas .....	128
V.4	Comparação dos perfis da correlação de O'Connell modificada com os da modelagem de não equilíbrio.....	130

V.4.1 Sistema 3 .....	130
V.4.2 Sistema 6 .....	131
V.4.3 Sistema 4 .....	132
V.4.4 Sistema 1 .....	133
V.4.5 Sistema 8 .....	134
V.5 Conclusões .....	136

## CAPÍTULO VI

VI Desenvolvimento de Uma Nova Correlação para o Cálculo da Eficiência de Pratos e de Componentes .....	119
VI.1 Introdução .....	120
VI.2 Desenvolvimento de uma metodologia para a obtenção dos parâmetros .....	121
VI.3 Correlação proposta .....	124
VI.3.1 Técnica empregada .....	124
VI.3.2 Aplicação e denominação da correlação desenvolvida .....	127
VI.4 Alguns casos-estudo .....	149
VI.4.1 Avaliação do comportamento da eficiência .....	149
VI.4.2 Influência das especificações sobre a eficiência .....	151
VI.4.3 Influência das composições de alimentação .....	156
VI.4.4 Influência das condições térmicas de alimentação e do condensador .....	158
VI.4.5 Condições de operação não ótimas .....	160
VI.5 Comparação dos perfis das correlações com o modelo de não equilíbrio: Validação da correlação de Barros & Wolf .....	163
VI.5.1 Uso da correlação desenvolvida .....	163
VI.5.1.1 Sistema 3 .....	163
VI.5.1.2 Sistema 6 .....	164
VI.5.1.3 Sistema 4 .....	166
VI.5.1.4 Sistema 1 .....	167
VI.5.1.5 Sistema 8 .....	168
VI.5.2 Análise de resultados obtidos usando a eficiência de componentes .....	169
VI.5.2.1 Sistema 2 .....	169

VI.5.2.2 Sistema 3 .....	170
VI.5.2.3 Sistema 4 .....	171
VI.6 Avaliação do tempo computacional para aplicação da equação em problemas de controle “On Line” das colunas de destilação .....	173
VI.7 Conclusões.....	174

## CAPÍTULO VII

### VII Desenvolvimento e Análise da Eficiência para Processo de Destilação

Extrativa.....	177
VII.1 Considerações gerais.....	177
VII.2 Correlação desenvolvida para a destilação extrativa.....	178
VII.2.1 Técnica empregada .....	179
VII.3 Resultados obtidos.....	180
VII.3.1 Perfil da eficiência na coluna .....	180
VII.3.2 Influência das especificações .....	182
VII.3.3 Influência do fluxo do solvente.....	183
VII.3.4 Influência da temperatura do solvente na alimentação.....	184
VII.3.5 Influência das frações molares na alimentação .....	185
VII.4 Comparação com dados do modelo dos estágios de não equilíbrio .....	186
VII.4.1 Caso estudo - Sistema 13 .....	186
VII.4.2 Caso estudo - Sistema 14 .....	187
VII.5 Comparação com dados experimentais.....	190
VII.5.1 Comparação com dados experimentais de Kumar.....	190
VII.5.2 Comparação com dados experimentais de Meirelles .....	192
VII.5.2.1 Análise dos resultados do experimento 15 .....	194
VII.5.2.2 Análise dos resultados do experimento 16 .....	195
VII.5.2.3 Análise dos resultados do experimento 14 .....	196
VII.5.2.4 Análise dos resultados do experimento 13 .....	197
VII.5.2.5 Análise dos resultados do experimento 12 .....	198
VII.5.2.6. Avaliação estatística dos dados simulados.....	199
VII.6 Conclusões .....	202



## RESUMO

Este trabalho tem como objetivo geral a busca de uma metodologia para determinação de eficiências nos processos de destilação, mediante estudo detalhado da influência de parâmetros físicos, térmicos, de transporte e hidráulicos pertencentes aos componentes, às misturas e de detalhes do equipamento de separação. Busca, por outro lado, também, estudar a modelagem de não equilíbrio e correlacioná-la com a modelagem de equilíbrio para melhor entendimento da definição e influência do conceito da eficiência.

Dentro deste contexto, procedeu-se com uma modificação no procedimento convencional da correlação de O'Connell que determina a eficiência ao longo da coluna de destilação. Como resultado, foram obtidos perfis de eficiência e de variáveis do processo que contribuem para o entendimento dos fenômenos de transferência de calor e massa.

Considerando-se as dificuldades encontradas em se estabelecer valores para a eficiência de prato e componente, desenvolveu-se a modelagem de colunas de destilação convencional e extrativa segundo o conceito de estágios de não equilíbrio. Nesta modelagem, são completamente eliminados os fatores de correção empíricos, como as eficiências utilizadas nos estágios de equilíbrio, uma vez que se consideram as transferências simultâneas de massa e calor entre as fases líquida e vapor e também as dimensões do equipamento.

Levando-se em consideração a influência dos parâmetros de transferência simultânea de massa e calor, foram desenvolvidas correlações para a eficiência de componente e de prato para colunas de destilação convencional e extrativa. Foram usados dados experimentais para convalidar a correlação desenvolvida para a destilação extrativa (Barros & Wolf), a qual mostrou-se bastante precisa. Resultados a partir da modelagem de não equilíbrio foram usados para avaliar as correlações desenvolvidas para o processo de destilação convencional (colunas simples e complexas) e também para o processo de destilação extrativa.

Um vasto estudo foi feito para identificar o comportamento da eficiência na coluna de destilação, mediante perturbação na posição de alimentação, especificação, tipo do condensador, parâmetros térmicos de alimentação, fluxos nas saídas laterais, fluxos de alimentação, composição de alimentação, tipo do sistema, etc.

Os resultados obtidos da modelagem de não equilíbrio foram comparados com os do modelo de equilíbrio simulado com eficiência constante de 100%, 70%, 50% e 40%, com a correlação de O'Connell modificada e com a correlação desenvolvida neste trabalho (Barros & Wolf). Simulações também foram realizadas usando eficiências diferentes para componentes diferentes visando verificar o desvio com relação aos dados do modelo dos estágios de não equilíbrio. Usou-se também a eficiência de componentes da correlação desenvolvida.

Foi possível observar que a eficiência não é constante ao longo da coluna e é altamente dependente das especificações usadas referentes ao grau de liberdade da coluna e das propriedades físicas do sistema.

Dos resultados obtidos pode-se concluir que a modelagem de não equilíbrio representa uma importante ferramenta para a avaliação da complexidade de colunas de destilação reais. Por outro lado, com o desenvolvimento de novas correlações de eficiência é possível agora, fornecer valores mais realistas das eficiências de prato e componentes para se trabalhar com a modelagem de equilíbrio.

Convém salientar que a geração de perfis de eficiência, como realizado neste trabalho é inédito na literatura publicada. Além disso, são analisados diversos parâmetros que influem nos valores da eficiência que até hoje não foram citados.

## ABSTRACT

This work has as the general objective the search of a methodology for the determination of efficiencies in the distillation processes, through detailed studies of the influence of physical, thermal, transport and hydraulic parameters of the compounds and of the mixtures and of the details of the separation equipments. It searches, on the other hand, also, to study the modeling of nonequilibrium and to correlate it with the equilibrium modeling for better understanding of the definition and influences of the efficiency concept.

In this context, a modification in the conventional procedure of the O'Connell correlation was made, which determines the efficiency along the distillation column. As result, profiles of efficiency and of process variables were obtained which have contributed for the understanding of the mass and energy transfer parameters.

Considering the difficulties encountered in giving numerical values for plate and component efficiencies, the modeling of conventional and extractive distillation process was developed according to the concept of nonequilibrium stages. In this way, the empirical correcting factors, as the efficiencies used in the equilibrium stage model, are completely eliminated, since in this case, the simultaneous mass and energy transfers between the liquid and vapour phases are considered and, also, the dimensions of the equipment are taken into account.

Taking into consideration the influence of simultaneous mass and energy transfer parameters, correlations were developed for calculating component and mixture efficiencies for conventional and extractive distillation columns (correlation of Barros & Wolf). Experimental data were used for validation of the developed correlation for extractive distillation, which has demonstrated good precision. Results from the nonequilibrium model were used for evaluation of the developed correlations for the conventional (simple and complex columns) and, also, for the extractive distillation process.

A vast study was carried out for identifying the behavior of the efficiency in the distillation column, through perturbations in the feed position, specifications, type of condenser, feed thermal parameters, side stream flow rate, feed rate, feed composition, type of the system, etc.

The obtained results of the nonequilibrium model were compared with the equilibrium model simulated with constant efficiencies of 100%, 70%, 50% and 40%, with the modified O'Connell correlation and with the correlation developed in this work (Barros & Wolf). Simulations also were carried out using different efficiencies for different components, looking for verifying the deviations with relation to data of the nonequilibrium model. The component efficiency from the developed correlation also was used.

It was possible to observe that the efficiency is not constant along the column and it is highly dependent upon the specifications used related to the degrees of freedom of the column and of the physical properties of the system.

From the results, it can be concluded that the nonequilibrium modeling represents an important tool for evaluation of the complexity of real distillation columns. On the other hand, with the development of the new correlations of efficiency, it is possible, now, to give more realistic values of plate and component efficiencies for working with the equilibrium stage model.

It is important to mention that the efficiency profiles outlined in this work is inedit in the published literature. Furthermore, several parameters are evaluated which influence in the efficiency values which up to now do not were mentioned.

## NOMENCLATURA

<b>a:</b>	Área interfacial ( $m^2$ )
<b>A<sub>b</sub>:</b>	Área de borbulhamento ( $m^2$ )
<b>A:</b>	Matriz das derivadas das equações do prato $i$ em relação as variáveis do prato $i-1$
<b>a<sup>A</sup>:</b>	Parâmetro binário na energia independente da temperatura (J/mol)
<b>a<sup>CT</sup>:</b>	Constante definida na equação 3.45
<b>alfa:</b>	Correção termodinâmica
<b>AREA:</b>	Área de borbulhamento ( $m^2$ )
<b>AV:</b>	Constante usada para o cálculo da viscosidade na fase líquida (Tabela 3.1)
<b>[B]:</b>	Matriz inverso dos coeficientes de transferência de massa ( $m^2.s/kmol$ )
<b>b<sup>A</sup>:</b>	Parâmetro binário da energia dependente da temperatura (j/mol.k)
<b>Bbvirial:</b>	Segundo coeficiente virial cruzado
<b>b<sup>CT</sup>:</b>	Constante definida na equação 3.46
<b>BE</b>	Função do balanço da energia
<b>BM:</b>	Função de balanço de massa
<b>BU:</b>	Produto do fundo (mol/s)
<b>BV:</b>	Constante usada para o cálculo da viscosidade na fase líquida (Tabela 3.1)
<b>[C]:</b>	Matriz das derivadas das equações do prato $i$ em relação as variáveis do prato $i+1$
<b>C<sub>p</sub>:</b>	Calor específico (J/Kmol.k)
<b>CPVAPA:</b>	Constante utilizada para o cálculo da capacidade calorífica para gás ideal
<b>CPVAPB:</b>	Constante utilizada para o cálculo da capacidade calorífica para gás ideal
<b>CPVAPC:</b>	Constante utilizada para o cálculo da capacidade calorífica para gás ideal
<b>CPVAPD:</b>	Constante utilizada para o cálculo da capacidade calorífica para gás ideal
<b>ct:</b>	Condutividade térmica (J/cm.s.k)
<b>C<sub>v</sub>:</b>	Capacidade calorífica a volume constante (j/mol.k)
<b>C<sub>i</sub>:</b>	Concentração ( $g/m^3$ )
<b>CPLM:</b>	Capacidade calorífica de mistura
<b>D:</b>	Coefficiente de difusão ( $m^2/s$ )
<b>DIF:</b>	Difusividade ( $m^2/s$ )
<b>D:</b>	Diâmetro do prato
<b>D<sub>g</sub>:</b>	Coefficiente de difusão ( $m^2/s$ )

<b>DPLM:</b>	Difusividade ponderada pela fração molar ( $m^2/s$ )
<b>DLM:</b>	Densidade de mistura ( $g/m^3$ )
<b>E:</b>	Função do balanço de energia (J/s)
<b>Em:</b>	Espaçamento médio entre os pratos (m)
<b>FAS:</b>	Fator de associação do solvente
<b>FKV:</b>	Fração de vapor na alimentação
<b>FLL:</b>	Fluxo do componente na fase líquida (mol/s)
<b>FSTR:</b>	Fluxo do componente na alimentação (mol/h)
<b>FVV:</b>	Fluxo do componente na fase vapor (mol/s)
<b>f:</b>	Razão do componente de alimentação (kmol/s)
<b><math>f_i^0</math>:</b>	Fugacidade do componente puro i no estado padrão (atm)
<b>F:</b>	Razão de alimentação total (kmol/s)
<b>F:</b>	Fator F de velocidade definido como $U_G \sqrt{\rho_G}$
<b>G:</b>	Razão do fluxo do vapor (kmol/s)
<b>[G]:</b>	Matriz geral
<b><math>G^A</math>:</b>	Matriz do fator de fluxo na fase vapor
<b><math>G^b</math>:</b>	Matriz dos coeficientes de transferência de massa invertidos ( $cm^2.s/mol$ )
<b><math>G^C</math>:</b>	Matriz dos fatores termodinâmicos
<b><math>G^D</math>:</b>	Matriz de correção do fluxo finito
<b><math>G^E</math>:</b>	Matriz do fator de fluxo na fase líquida
<b>h :</b>	Coefficiente de transferência de calor ( $J/s.m^2.K$ )
<b><math>\bar{H}</math>:</b>	Entalpia total (j/s)
<b><math>\bar{H}</math>:</b>	Entalpia parcial molar (J/kmol)
<b><math>H^E</math>:</b>	Entalpia excedente (j/mol)
<b>hc:</b>	Coefficiente de transferência de calor ( $j/cm^2.s.k$ )
<b>HF:</b>	Entalpia total de alimentação (j/s)
<b>HU:</b>	Holdup do líquido (volumétrico ou molar)
<b><math>h_w</math>:</b>	Altura do líquido sobre o vertedor (m)
<b>k:</b>	Coefficiente de transferência de massa ( $kmol/m^2.s$ )
<b>K:</b>	Coefficiente total de transferência de massa ( $kmol/m^2.s$ )
<b>KLM:</b>	Condutividade térmica da mistura ( $w/m^0C$ )
<b>fl:</b>	Fluxo do componente no líquido
<b>fvv:</b>	Fluxo do componente no vapor

<b>Hw:</b>	Altura de represa (m)
<b>[I]:</b>	Matriz identidade
<b>J:</b>	Fluxo difusivo de transferência de massa (mol/s)
<b>L:</b>	Fluxo de líquido ( $m^2/s$ )
<b>Le:</b>	Número de Lewis
<b><math>L_{i-1}</math>:</b>	Fluxo de líquido que deixa o prato i-1 ( $m^3/s$ )
<b><math>L_i</math>:</b>	Fluxo de líquido no estágio i ( $m^3/s$ )
<b>Lw:</b>	Distância percorrida pelo líquido na superfície do prato (m)
<b>Keq:</b>	Constante de equilíbrio
<b>K:</b>	Coefficiente de transferência de massa multicomponente ( $mol/cm^2.s$ )
<b>k':</b>	Constante binária
<b>kb:</b>	Coefficiente de transferência de massa binária ( $mol/cm^2.s$ )
<b>Le:</b>	Número do Lewis
<b>LW:</b>	Comprimento da represa (m)
<b><math>L^F</math>:</b>	Fluxo volumétrico do líquido por unidade de espaçamento médio ( $cm^2/s$ )
<b>[M]:</b>	Matriz geral
<b>M:</b>	Função do balanço de massa
<b>m:</b>	Elemento da matriz geral G
<b><math>m_{j-i}</math>:</b>	Coefficiente de equilíbrio do componente J no prato i
<b>n:</b>	Taxa potual de transferência de massa
<b>nc:</b>	Número de componentes
<b>nst:</b>	Número de estágios na coluna
<b><math>n_{CARB}</math>:</b>	Número de átomos de carbono
<b>neq:</b>	Número de equações
<b>N:</b>	Fluxo total de transferência de massa entre as fases (mol/s)
<b><math>N_t</math>:</b>	Número de estágios teóricos
<b><math>N_a</math>:</b>	Fluxo de transferência de massa
<b><math>N_e</math>:</b>	Número de estágios reais
<b><math>N_G</math>:</b>	Número de unidades de transferência na fase vapor
<b><math>N_L</math>:</b>	Número de unidades de transferência na fase líquida
<b><math>N_{OG}</math>:</b>	Número de unidades globais de transferência de massa
<b>PM:</b>	Peso molecular (g/mol)
<b>P:</b>	Pressão (atm)

$P^C$ :	Pressão crítica (atm)
$PP^C$ :	Pressão crítica cruzada (atm)
$P^R$ :	pressão reduzida
$P^{VAP}$ :	Pressão de vapor (atm)
$q$ :	Fluxo condutivo de calor ( $J/m^2.s$ )
$Q^L$ :	Calor removido da fase líquida (J/s)
$Q^V$ :	Calor removido da fase vapor (J/s)
$Q^I$ :	Função de equilíbrio interfacial
$q^A$ :	Parâmetro de área de Van der Waals
$QC$ :	Calor do condensador (J/s)
$QR$ :	Calor do refeedor (J/s)
$R$ :	Constante universal dos gases ( $82,06 \text{ (cm}^3 \cdot \text{atm)/(mol.k)}$ ) ou $8,314 \text{ (J/mol.k)}$
$r^A$ :	Parâmetro de volume de Van der Waals
$Re$ :	Número de Reynolds
$S^V$ :	Fluxo de vapor na corrente lateral (mol/s)
$S^L$ :	Fluxo de líquido na corrente lateral (mol/s)
$Sc$ :	Número de Schmidt
$T_B$ :	Temperatura de ebulição (K)
$T_{BR}$ :	Temperatura de ebulição reduzida (K)
$T_0$ :	Temperatura de referência (K)
$T^V$ :	Temperatura na fase vapor (K)
$T^L$ :	Temperatura na fase líquida (K)
$T^I$ :	Temperaturas na interface (K)
$T^C$ :	Temperatura crítica (K)
$TT^C$ :	Temperatura crítica cruzada (K)
$T^R$ :	Temperatura crítica
$t^L$ :	Tempo médio de contato da fase líquida (s)
$U_G$ :	Vazão da fase vapor ( $m^3/s$ )
$V$ :	Fluxo de vapor ( $m^3/s$ )
$VAPA$ :	Constante de Antoine
$VAPB$ :	Constante de Antoine
$VAPC$ :	Constante de Antoine
$V^C$ :	Volume crítico ( $cm^3/mol$ )

$VV^C$ :	Volume crítico cruzado ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )
$V^B$ :	Volume molar à temperatura normal de ebulição ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )
$V_{i-1}$ :	Fluxo de vapor que deixa o prato i-1 ( $\text{m}^3/\text{s}$ )
$V_i$ :	Fluxo de vapor que deixa o prato i ( $\text{m}^3/\text{s}$ )
$VLM$ :	Viscosidade de mistura ( $\text{g/ms}$ )
$x_{i-1}$ :	Fração molar do componente no líquido que deixa o prato i-1
$x^I$ :	Fração molar de líquido na interface
$x^*$ :	Fração molar do componente no líquido em equilíbrio com o vapor
$x_i$ :	Fração molar do componente no líquido que deixa o prato i
$(x_n^*)_H$ :	Fração molar do componente no líquido utilizado por Hausen para o cálculo da eficiência
$x_f$ :	Fração molar de alimentação
$Z_L$ :	Distância de percurso entre a entrada de líquido e a sua saída ao longo do prato (m)
$Z$ :	Fator de compressibilidade
$Z^C$ :	Fator de compressibilidade crítico
$Z^A$ :	Número de coordenação
$y^I$ :	Fração molar de vapor na interface
$y_i$ :	Fração molar do componente no vapor que deixa o prato i
$y_{i+1}$ :	Fração molar do componente no vapor que deixa o prato i+1
$(y_i^*)_H$ :	Fração molar do componente no vapor usado por Hausen para o cálculo da eficiência
$Y_i^*$ :	Fração molar do componente no vapor em equilíbrio com o líquido que deixa o prato i
$\eta_a$ :	Eficiência aparente
$\eta_{oc}$ :	Eficiência global da coluna de destilação
$\eta$ :	Eficiência de Murphree no prato
$\eta_{og}$ :	Eficiência do prato no ponto em relação à fase gasosa
$\eta_n$ :	Eficiência de vaporização do componente no prato n
$\eta_{HV}$ :	Eficiência de Hausen do componente na fase vapor
$\eta_{HL}$ :	Eficiência de Hausen do componente na fase líquida
$\mu$ :	Viscosidade ( $\text{g/m.s}$ )

$\rho$ :	Densidade ( $\text{g/m}^3$ )
$\Delta$ :	Gradiente hidráulico do líquido no prato
$\varepsilon$ :	Fluxo de transferência total de energia entre as fases (J/s)
$\alpha$ :	Volatilidade relativa ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$\beta$ :	Fator de correção do fluxo de transferência de calor
$\delta$ :	Elemento da matriz identidade
$\gamma$ :	Coefficiente de atividade
$\gamma^C$ :	Coefficiente de atividade combinatorial
$\gamma^R$ :	Coefficiente de atividade residual
$\phi$ :	Coefficiente de fugacidade
$\Phi$ :	Fração de segmento do componente
$\tau$ :	Parâmetro de UNIQUAC
$\omega$ :	Fator acêntrico de Pitzer
$\omega\omega$ :	Fator acêntrico de Pitzer cruzado

### Subscritos

**j, jj, k, kk:** Componentes

**i, ii:** Estágio

### Superscritos

**I:** Interface

**Ideal:** Ideal

**L:** Volume de líquido

**medio:** Valor médio

**mist:** Mistura

**V:** Volume de vapor

**LF:** Líquido de alimentação

**VF:** Vapor de alimentação

# CAPÍTULO I

# I INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO

A destilação consiste na separação, mediante vaporização, de misturas líquidas de substâncias voláteis miscíveis nos seus componentes individuais, ou em grupos de componentes. A sua integração com outros processos e o amplo envolvimento com outros equipamentos (trocadores de calor, condensadores, “flashes”, misturadores, separadores de fases, operações de reciclo, etc) e a possibilidade de se trabalhar com altas quantidades tornam o processo de separação por destilação o mais preferido nas indústrias químicas e petroquímicas.

A destilação industrial é, essencialmente, uma série de unidades, nas quais ocorrem transferência simultânea de massa e de calor entre as fases líquida e vapor, mediante condensação parcial, que produz o esgotamento do componente mais volátil na fase líquida e vaporização parcial, que conduz ao enriquecimento deste componente na fase vapor, caracterizada pelo equilíbrio termodinâmico entre as fases. O equilíbrio termodinâmico é o fator que impõe o uso do conceito de eficiência de estágios necessário para relacionar a qualidade de operação dos estágios teóricos a reais. São três as funções da coluna de destilação:

- a) Obtenção de componentes com elevado grau de pureza
- b) Recuperação de componente de alto valor agregado ou tóxico e obtenção de produtos como misturas, típico de sistemas com muitos componentes
- c) Cortes que caracterizam a separação de componentes chaves.

Todas elas acontecem com muita frequência nas indústrias químicas e petroquímicas e, atualmente, devido às restrições ambientais, considerações econômicas e disponibilidade de alta tecnologia computacional é cada vez maior a preocupação com a modelagem rigorosa destes processos e os efeitos em cada caso de aplicação.

Portanto, nas operações por destilação, os fatores que proporcionam a eficiência ou o grau de separação, por um lado, e os fatores que favorecem alta capacidade de fluxo, por outro lado devem ser considerados. Altos valores da eficiência do estágio são obtidos mediante elevados valores dos coeficientes de transferência de massa e calor, que por sua vez são obtidos através de agitação e misturas intensas que produzem grande perda de carga por unidade longitudinal da trajetória do fluxo. Os altos valores da eficiência podem ser também obtidos mediante crescente tempo de contato entre as fases no aparelho de separação, o que proporciona grandes volumes do fluxo.

O conceito da eficiência da destilação foi introduzido devido ao elevado grau de incerteza na especificação de um projeto de uma coluna de destilação quando da obtenção de número de estágios reais a partir de estágios ideais; este parâmetro é regido pelos processos de transferência de massa e de calor por estágios (Barros et alii, 1996) e, na sua avaliação, diversas hipóteses são sugeridas, entre elas as que admitem a ocorrência de misturas completas de líquido e vapor na superfície do prato, composição uniforme ao longo do prato e o conceito de equilíbrio entre as correntes que abandonam o prato (Brunello e Song, 1991).

As principais dificuldades encontradas no estudo da eficiência são:

- 1) Elevado número de variáveis operacionais envolvidas e a sua complexa interação (Smith, 1963; Van Winkle, 1967). Assim, os autores afirmam que os resultados provenientes de um dado estudo aplicam-se para as condições específicas estudadas e não podem ser estendidos de modo imediato e simples a outros casos.
- 2) Devido à complexidade do problema, não é, ainda, disponível um método generalizado para o cálculo da eficiência com resultados satisfatórios e confiáveis.
- 3) As informações e os dados sobre a eficiência disponíveis na literatura são relativamente escassos, principalmente quanto aos sistemas multicomponentes,

por isto, a comparação de resultados é muitas vezes prejudicada.

- 4) As dificuldades para trabalhos experimentais são grandes, pois ao se propor o estudo de uma dada variável, podem ocorrer a interferência de outros parâmetros que são claramente evidenciados, distorcendo as interpretações dos resultados.
- 5) A extrapolação de escala não é simples e direta. Apesar das diversas publicações sobre o estudo da eficiência, poucos trabalhos têm sido feitos considerando projeto de colunas industriais, devido às dificuldades da incorporação dos resultados à metodologia do projeto de colunas de grande porte (Biddulph, 1977).
- 6) Os valores da eficiência de prato, em geral, não são constantes ao longo da coluna (Biddulph, 1977; Rose e Hyka, 1984).
- 7) Nos sistemas multicomponentes, a eficiência relativa de cada componente assume, em geral, valores distintos (Coates e Pressburg, 1961; Young e Weber, 1972; Krishnamurthy e Taylor, 1985a; Krishna, 1977; Chan e Fair, 1984a). Dependendo da necessidade, a análise do desempenho da coluna deve ser feita individualmente em relação a cada componente.
- 8) Para sistemas binários, a eficiência do prato aumenta geralmente à medida que a concentração do componente mais volátil aumenta e deve aproximar-se da unidade na parte superior da coluna (King, 1980). Por conseguinte, o valor da eficiência varia ao longo da coluna, todavia, os coeficientes de transferência de calor e massa não variam apreciavelmente.

Estas dificuldades têm origem no fato de o transporte de massa e o de calor entre as fases serem responsáveis pelo valor da eficiência. Nestes termos, são inclusas as resistências

ao transporte de massa, as quais dependem dos fatores geométricos do prato, das propriedades físicas do sistema (mistura) e do regime do escoamento sobre o prato (laminar ou turbulento).

No dia a dia da indústria não é possível dispor de dados da composição de estágios na coluna de destilação necessários para a determinação da eficiência real, baseado no modelo de transferência de massa de Murphree (eficiência de Murphree). Por isto, diversas correlações empíricas e semi-empíricas foram desenvolvidas para o cálculo da eficiência global, ou seja, a média de todas as eficiências usadas nos diversos estágios da coluna de destilação. Existem restrições severas as quais são oriundas da ausência das principais variáveis envolvidas nos processos de transferência de massa e calor ou da sua complexidade, por dependerem de variáveis dificilmente correlacionáveis.

As restrições apresentadas levaram ao estudo e desenvolvimento do modelo de estágios reais (não equilíbrio) o qual se caracteriza pelo fato de não se necessitar de valores para a eficiência. Além disso, os cálculos se baseiam na solução simultânea das equações de transferência de massa e de energia, escritas independentemente para cada fase, com grande potencial de representar o comportamento real, pois a solução é baseada em métodos com grande rigor que exploram tanto a estrutura geométrica do equipamento como as propriedades físicas e térmicas dos sistemas envolvidos na simulação. Além disso, elas também levaram ao desenvolvimento de correlações mais realistas. Dentro deste contexto, este trabalho está dividido em nove Capítulos.

No Capítulo I estão descritos os conceitos introdutórios de eficiência, a complexidade envolvida no seu estudo, o contexto do problema e os objetivos do trabalho.

O Capítulo II contém a fundamentação teórica necessária para o conhecimento dos diversos conceitos da eficiência, entre os quais se destacam a eficiência de Murphree no prato, eficiência de Murphree no ponto e a eficiência global das colunas de destilação. Fundamentam-se a sua importância e as variáveis envolvidas no seu estudo. São

apresentadas as correlações empíricas e semi-empíricas usadas para a determinação da eficiência global. Um levantamento é feito sobre todos os parâmetros importantes para o estudo de eficiência de colunas de destilação.

No Capítulo III é feita uma vasta descrição sobre a modelagem de estágios de não equilíbrio. Todas as equações de balanço de massa e energia usadas, métodos de resolução e as equações das propriedades físicas e termodinâmicas usadas no desenvolvimento da modelagem dos estágios de não equilíbrio são apresentadas.

No Capítulo IV são avaliados a funcionalidade e o grau de complexidade da modelagem dos estágios de não equilíbrio, através dos conceitos de resistência à transferência de massa e calor, mediante avaliação dos perfis nas fases líquida, vapor e na interface. Os resultados são comparados com os de eficiências constantes de prato e com os de eficiências diferentes para componentes diferentes.

No Capítulo V é feita a avaliação sobre o perfil da eficiência nas colunas de destilação usando a correlação de O'Connell modificada e é desenvolvida a metodologia de ajuste do perfil da eficiência, tendo como estimativa inicial a eficiência constante. As especificações e as condições de operação da coluna são avaliadas.

No Capítulo VI é desenvolvida uma nova correlação de eficiência de colunas de destilação, considerando a influência dos parâmetros de transferência de massa e calor envolvidos no processo de separação. As especificações e as condições de operação da coluna são avaliadas. Os dados da modelagem dos estágios de não equilíbrio são usados para validar os dados da correlação desenvolvida.

No Capítulo VII é desenvolvida uma nova correlação da eficiência para colunas de destilação extrativa. Os dados obtidos desta correlação são comparados com os dados da modelagem dos estágios de não equilíbrio. São usados os dados experimentais de Meirelles

et alii (1992) para a convalidação da correlação. São feitas as avaliações da eficiência mediante estudo dos coeficientes de transferência de massa e calor.

No Capítulo VIII é avaliada a influência das saídas laterais sobre a “performance” da eficiência nas colunas de destilação convencionais, usando as correlações de O’Connell e a desenvolvida”. Os dados obtidos são comparados com os da modelagem dos estágios de não equilíbrio.

Finalmente, no Capítulo IX, as conclusões e sugestões para trabalhos futuros são apresentadas.

Resumindo, os objetivos deste trabalho são:

- a) Desenvolvimento da modelagem dos estágios de não equilíbrio para os processos de destilação convencional e extrativa.
- b) Avaliação do modelo dos estágios de não equilíbrio através da simulação com o programa DISNON e comparação com o modelo dos estágios de equilíbrio com eficiências constantes.
- c) Desenvolvimento de uma nova modificação na correlação de O’Connell (correlação de O’Connell modificada 2).
- d) Desenvolvimento de uma nova correlação (Barros & Wolf) para o processo de destilação convencional (colunas simples e complexas). Comparação dos dados desta correlação com os da modelagem dos estágios de não equilíbrio.
- e) Desenvolvimento de uma correlação para colunas de destilação extrativa e validação com dados experimentais e comparação com o modelo de não equilíbrio.

# CAPÍTULO II

## **II EFICIÊNCIA: CONCEITOS, CORRELAÇÕES E DADOS DISPONÍVEIS**

### **II.1 Introdução**

Neste capítulo serão descritos todos os conceitos teóricos sobre a eficiência de pratos, de componentes e eficiência global de colunas de destilação, usadas nas indústrias químicas e petroquímicas e apresentados os diversos conceitos de eficiência existentes na literatura os quais serão confrontados de forma a se avaliar a mais adequada e a mais comumente usada nos processos de separação por destilação. As correlações empíricas e semi-empíricas desenvolvidas até hoje serão apresentadas. Os parâmetros que influem nos valores de eficiências citadas na literatura, assim como valores experimentais disponíveis serão mostrados.

### **II.2 Limitações nas velocidades de transferência de massa e calor**

A pureza dos produtos numa coluna de separação é fortemente influenciada pela geometria do fluxo oriundo do dimensionamento da coluna e do grau de mistura das fases ou correntes de produtos.

Os processos de destilação representam a transferência de massa e calor da fase líquida para a fase vapor e vice-versa. A intensidade de contato das fases no equipamento de separação não é suficiente para caracterizar o equilíbrio termodinâmico entre as fases. A velocidade de transferência de massa na superfície interfacial controla o grau de afastamento em relação ao equilíbrio de fases, o qual se reflete no fenômeno de difusão molecular, acoplada ao fluxo convectivo turbulento de transferência de calor, principalmente quando as temperaturas de alimentação são elevadas. É necessário considerar as velocidades de transferência de calor para se ponderar o afastamento do sistema em relação ao equilíbrio térmico, assim como os efeitos de transferência de massa.

A transferência difusional de massa do componente numa mistura binária na fase líquida ou vapor deve ocorrer na direção da diminuição da pressão parcial ou da concentração.

As condições hidrodinâmicas na fase e as difusividades do soluto interagem entre si de forma a se determinar os coeficientes de transferência de massa entre as fases. Estas são definidas como função da velocidade de transferência do componente numa dada mistura através da interface.

### II.3 Separação incompleta das fases

Para qualquer separação real é necessário corrigir os dados obtidos, baseado nos conceitos de equilíbrio de fases ou fatores de separação ideais para considerar os efeitos de arraste, seqüência de carga, configuração do fluxo e limitações na transferência de massa e calor. A forma mais adequada de corrigi-los é através do uso do fator de separação real que é relacionado com as composições reais das correntes. Existem diversos inconvenientes no uso do fator de separação real (razão entre as frações molares de dois componentes que entram num dado estágio dividido pela razão entre as frações molares das correntes que abandonam o estágio) como parâmetro de cálculo:

- a) O valor numérico do fator de separação real não possui base de cálculo.
- b) O fator de separação real depende da composição.
- c) Quando o fator de separação ideal é finito, o fator de separação real não proporciona uma descrição suficientemente completa da separação.

O fator de separação real é usado como parâmetro de correção para processos complexos de destilação, controlados pela velocidade de separação, quando os dados de equilíbrio de fases não são disponíveis. Quando os dados de equilíbrio são conhecidos, é conveniente empregar o conceito de eficiência como medida de aproximação, pois este é um parâmetro regido pelos processos de transferência de massa nos estágios, cujas hipóteses sugerem a ocorrência de misturas completas de líquido e vapor, composição uniforme ao longo do prato e o conceito de equilíbrio entre as fases presentes.

## II.4 Coeficiente de transferência de massa

A presença de misturas interfaciais de fluidos envolvendo duas fases nas quais ocorrem a transferência de massa e calor são comumente citadas na literatura (King, 1980). O fenômeno de transferência de massa é oriundo do gradiente de densidade e da tensão superficial. À medida que uma substância leve evapora, desenvolve-se uma região de maior densidade nas proximidades da interface, e, como conseqüência, gera-se uma região líquida de baixa densidade. A instabilidade gerada deste fenômeno tende ao equilíbrio através do movimento das moléculas, onde o líquido interfacial pesado descende e o líquido leve ascende. Com esta circulação, aumenta o coeficiente de transferência de massa da fase líquida e, analogamente, a ação da convecção natural na transferência de calor.

Por conseguinte, o líquido próximo à interface tem a tensão superficial superior quando comparado com o líquido interior; portanto, as moléculas circulam e eliminam o líquido da região próxima à superfície e o substituem por um líquido interior que é favorecido energeticamente, pois diminui a energia superficial do sistema. Como conseqüência, neste modo de circulação, o coeficiente de transferência de massa na fase líquida aumenta.

Deve-se realçar que, na interface, a transferência de massa ocorre em diferentes direções (líquido-vapor ou vapor-líquido), dependendo das densidades e tensões superficiais relativas das espécies presentes. Para Lightfoot et alii (1965) os efeitos quantitativos da circulação devido à densidade aumentam a velocidade de transferência de massa e calor.

Para Almeida (1994), as variáveis que afetam a área efetiva de transferência de massa são aquelas relacionadas com a fase líquida, ou seja: vazão, viscosidade, densidade e tensão superficial, além da geometria do prato.

## II.5 Transferência de calor

As correntes de alimentação nas colunas de destilação diferem entre si pela temperatura e composição e, portanto, tendem ao equilíbrio mediante transferência de

calor e de massa. O vapor que chega a um dado prato está necessariamente a uma temperatura superior àquela do líquido proveniente do prato superior. Como consequência, ocorre a transferência de calor da fase vapor para a fase líquida no decorrer do processo de transferência de massa.

As análises da velocidade de transferência de massa no modelo de estágios de equilíbrio ignoram os efeitos de transferência de calor. Este fato é visível no método de AIChE (1958) considerado o mais completo método de análise e estudo da eficiência de pratos. Kirschbaum (1940) sugeriu que o estudo da eficiência de pratos de destilação seja analisado como um processo de transferência de calor ou função de transferência de calor e massa. As análises feitas por Liang e Smith (1962) relativas à simultaneidade de transferência de calor e massa e a sua influência sobre a velocidade do equilíbrio constataam que:

- a) Há tendência das fases internas a supersaturarem-se durante o equilíbrio.
- b) Há necessidade da evaporação ou condensação na interface.

Estes casos devem ser considerados separadamente. Porém, o equilíbrio no processo de destilação causada pela evaporação e condensação que resulta da transferência simultânea de massa e calor não constitui, segundo os autores, um efeito abrupto devido aos valores normalmente grandes dos calores latentes de vaporização.

Norman (1960) avaliou os coeficientes de transferência de calor e massa no processo de destilação do sistema metanol/água com refluxo total e concluiu que a velocidade de transferência de massa entre fases, resultante da transferência de calor é 5,3% maior do resultante do transporte difusional ordinário através da interface.

A transferência de calor pode ocorrer também através das superfícies metálicas de pratos nas colunas de destilação. O seu efeito sobre a eficiência aparente de pratos foi medido e analisado por Warden (1932) e por Ellis e Shelton (1960), que concluíram que este é significativo para baixos fluxos. Os autores trabalharam experimentalmente com coluna de 4,5 cm de diâmetro, operada com pratos com vertedores e, avaliaram a

eficiência de Murphree para o sistema metanol/H<sub>2</sub>O no intervalo da composição rico em H<sub>2</sub>O e observaram que a eficiência aumenta de 30 a 130% devido à transferência de calor através da superfície metálica do prato. Empregando colunas com diâmetro maior, o efeito de transferência de calor através da superfície metálica foi significativamente reduzido. Outra forma na qual a transferência de calor simultânea pode afetar a velocidade de aproximação ao equilíbrio no prato de destilação é a evaporação ou condensação preferencial na interface, avaliado anteriormente.

Na ausência de transferência de calor, a composição interfacial tende a valores cujo fluxo de massa,  $N_a$ , é o mesmo em cada fase, para evitar o acúmulo na interface. Analogamente, na ausência de transferência de massa, a temperatura interfacial tende a valores que permitam iguais velocidades de transferência de calor naquela direção e deste à interface. A temperatura na interface é, por conseguinte, a média das temperaturas das duas fases, multiplicada pelo coeficiente de transferência de calor de cada fase.

O coeficiente de transferência de calor na fase líquida é substancialmente maior que o coeficiente de transferência de calor na fase vapor, devido à elevada condutividade térmica da fase líquida e, como conseqüência, a temperatura na interface estará mais próxima da temperatura da fase líquida.

Quando a transferência de calor e massa têm lugar simultaneamente, a composição e a temperatura interfacial atingem o equilíbrio de acordo com o diagrama de equilíbrio de fases. Com o objetivo de manter esta condição, ocorre a evaporação ou condensação na interface de modo a permitir fluxos de calor diferentes entre as fases. Como o coeficiente de transferência de calor na fase líquida é maior que na fase vapor, como descrito anteriormente, ocorrem fluxos maiores de calor na interface líquida quando comparado com os fluxos na interface gasosa. Portanto, surge a condensação na interface permitindo liberação do calor que se elimina através do líquido. Esta condensação afeta os coeficientes de transferência de massa e calor no vapor e no líquido e tende a produzir a supersaturação do líquido.

Dados experimentais obtidos por Liang e Smith (1962) e outros, mostram que as eficiências de prato e da coluna aumentam no intervalo da composição cujas forças

impulsoras de temperatura são grandes e o aumento da eficiência é interpretado como função da transferência simultânea de calor e massa.

Quando as forças impulsoras térmicas são grandes, os gradientes da tensão superficial são também grandes, devido ao efeito do escoamento viscoso. Como consequência, é difícil separar o efeito da tensão superficial do efeito da transferência de calor.

## II.6 Conceitos da eficiência

Existem duas aproximações comuns para reduzir a influência de não-equilíbrio na qualidade de separação alcançada ou no número de estágios necessários para uma dada separação. A primeira etapa é a utilização da eficiência global.

### II.6.1 Eficiência Global

Lewis (1922) definiu a eficiência global das colunas de destilação ( $\eta_{oc}$ ) como a relação entre o número de estágios teóricos ( $N_t$ ) e o número de estágios reais ( $N_r$ ) necessários para uma dada separação:

$$\eta_{oc} = \frac{N_t}{N_r} \quad (\text{II.1})$$

Para Standart (1965), as limitações quanto ao conceito de balanços de massa e energia e do uso prático da equação (II.1) tornam pouco realista a sua aplicação aos processos de separação por destilação.

Standart (1965) e Biddulph (1977) consideraram justa a definição de Lewis, na base de estudos comparativos entre uma coluna ideal e real, cujas taxas de refluxo e as concentrações dos produtos foram uniformemente mantidas para os dois tipos de colunas, não obstante a diferença no número de estágios. No entanto, estudos de ambos os autores revelaram enormes limitações matemáticas na aplicação prática do conceito da eficiência global. Estas limitações são predominantemente as principais razões para se considerar que a eficiência de pratos é mais abrangente quando comparada com a eficiência global.

## II.6.2 Eficiência do prato

Outra aproximação comumente usada para reduzir a influência de não equilíbrio na qualidade de separação alcançada é o conceito da eficiência de Murphree na fase vapor e na fase líquida, que apresenta bases teóricas mais consistentes para correlacionar e prever os valores da eficiência se comparado com o conceito da eficiência global.

A eficiência de Murphree (1925) relaciona o comportamento de um prato real com o de um prato ideal mediante o grau de contato entre o líquido e o vapor, admitindo-se que o líquido esteja completamente misturado sobre o prato. Ela pode ser definida para as fases vapor e líquida como ilustrado na Figura II.1 e equações II.2 e II.3.

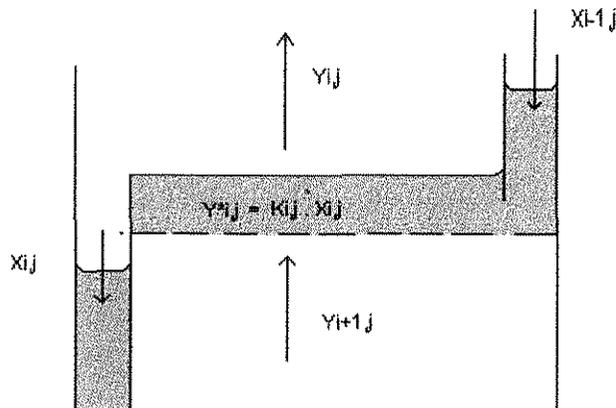


Figura II.1 Esquema representativo de um prato de destilação

$$\eta_{i,j}^{MV} = \frac{y_{i,j} - y_{i+1,j}}{y_{i,j}^* - y_{i+1,j}} \quad (\text{II.2})$$

$$\eta_{i,j}^{ML} = \frac{x_{i-1,j} - x_{i,j}}{x_{i-1,j} - x_{i,j}^*} \quad (\text{II.3})$$

Na prática, as eficiências para a fase vapor e para a fase líquida conduzem geralmente a valores numéricos diferentes para o mesmo prato real. A literatura se dedica extensivamente à aplicação da eficiência da fase vapor.

Do ponto de vista computacional, Standart (1965) admitiu que a eficiência da fase vapor é mais recomendada se os cálculos forem feitos do fundo para o topo da coluna e a

eficiência da fase líquida passa a ser mais conveniente se os cálculos forem feitos no sentido contrário.

A eficiência de Murphree é relacionada com os parâmetros de transferência de massa por intermédio das frações molares da fase líquida ou da vapor presentes nas equações (II.2) e (II.3). A equação (II.2) que define a eficiência de Murphree na fase vapor reúne critérios nos quais:

- a) a fase líquida é considerada completamente misturada
- b) a fase vapor flui através do líquido em fluxo pistonado
- c) o processo de transferência de massa é controlado pela fase gasosa.

As definições apresentadas nos itens a), b) e c), relacionam a dependência do grau de contato entre as fases sobre o prato. Na prática, não ocorre mistura completa de líquido e vapor ao escoar sobre o prato e, por isto, o vapor que passa na região próxima ao vertedor de entrada do prato entra em contato com o líquido mais rico nos componentes mais voláteis do que o líquido de saída. Por isto, é possível ter em certos pontos o vapor deixando o prato com a composição mais rica no componente mais volátil do que a própria concentração de equilíbrio em relação ao líquido de saída. Este fato levou à introdução do conceito da eficiência de Murphree no ponto, considerada como a relação mais básica para o estudo da eficiência.

A existência de eficiências negativas foi sugerida por Holland (1980), quando nas misturas multicomponentes, os valores da constante de equilíbrio líquido-vapor para alguns componentes podem ser menores que um, no topo da coluna, e maiores que um no fundo da coluna (há uma reversão na sua volatilidade relativa).

### II.6.3 Eficiência de ponto no prato

A eficiência de Murphree no ponto ( $\eta_{OG,i}$ ) usa a concentração do componente na fase vapor em equilíbrio com o líquido no ponto considerado (na eficiência do prato,

trata-se do líquido que deixa o prato) (Figura II.2). É a relação mais básica e de maior fidelidade no estudo da previsão e correlação da eficiência, proposta por West et alii (1952), assim definida:

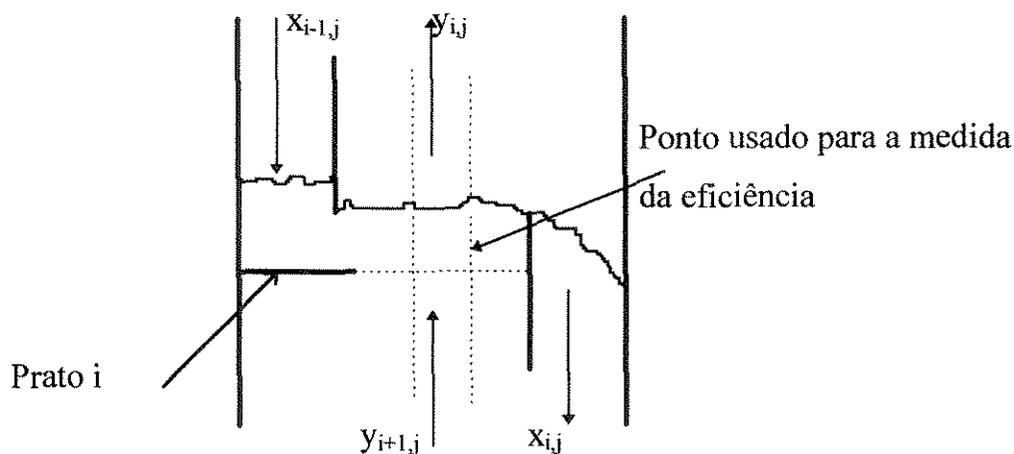


FIGURA II.2 Representação de um prato para a medida da eficiência local

Sua representação matemática é dada por:

$$\eta_{OG,i} = \frac{y_{i,j} - y_{i+1,j}}{y_{i,j}^* - y_{i+1,j}} \quad (\text{II.4})$$

onde  $y_{i,j}^*$  é a composição do componente  $j$  na fase vapor em equilíbrio com o mesmo componente na fase líquida que deixa o ponto no prato  $i$ .

Young e Weber (1972) consideraram que esta é a forma mais útil nos estudos e correlação da eficiência, quando comparada com a eficiência dos pratos. A possibilidade da eficiência no ponto apresentar valores negativos e maiores que 100% foi considerada por Krishna (1977), quando calculada para componentes individuais num sistema multicomponente.

#### II.6.4 Outros conceitos de eficiência

A eficiência do tipo Murphree (do prato e no ponto) é usada para designar a classe de eficiências definidas como uma relação entre frações molares, como a eficiência de

Murphree propriamente dita. A eficiência de Colburn, de Holland, de Standart, de Nord e muitas outras são conhecidas como eficiências de Murphree modificadas.

#### II.6.4.1 Eficiência de vaporização

Não pertencentes a esta classe, tem-se a eficiência de vaporização definida por Holland e McMhaon (1970). Para estes autores, a eficiência de vaporização não se enquadra na do tipo “Murphree”, pois, não é dada por uma relação entre diferenças. Ela foi usada por Medina et alii (1978) na destilação binária descontínua; mais tarde, o conceito foi estendido à destilação de misturas multicomponentes descontínua. Esta eficiência é definida como:

$$\eta_{i,j} = \frac{y_{i,j}}{k_{i,j} x_{i,j}} \quad (II.5)$$

onde  $k_{i,j}$  é a constante de equilíbrio. Os autores observaram que a eficiência de vaporização tende a valores finitos e sempre positivos.

Medina et alii (1978) consideraram falho o conceito da eficiência de vaporização na descrição do comportamento das fases num prato de destilação, devido às limitações matemáticas. O método de cálculo dos valores da eficiência de vaporização é o mesmo para todos os sistemas e componentes; como a eficiência de vaporização do componente mais volátil é normalmente menor que a unidade, a eficiência de vaporização do componente menos volátil é normalmente maior que a unidade e a do componente intermediário tem valores próximos da unidade. Para os autores, a variação da eficiência de vaporização com a composição pode existir para todos os componentes de alta volatilidade e os valores da eficiência são altamente dependentes das frações molares dos componentes. Contudo, segundo os autores, a eficiência de vaporização difere de zero em situações nas quais não ocorre a separação.

### II.6.4.2 Eficiência de Colburn

A eficiência proposta por Colburn (1936) corrige os efeitos de arraste do líquido na superfície do prato. Mohan et alii (1983a, 1983b), incrementaram a correção feita por Colburn (1936) visando mistura incompleta da fase vapor no líquido.

### II.6.4.3 Eficiência de Hausen

Um dos inconvenientes no uso da eficiência de Murphree é o fato de que os valores obtidos para a eficiência na fase vapor e na fase líquida não são iguais. Esta inconveniência foi superada com a introdução do conceito da eficiência de Hausen (1953), relacionando o prato ideal com o real da seguinte forma:

- a) Os fluxos de líquido e de vapor que entram no estágio são iguais em quantidade, composição e temperatura.
- b) As trocas de calor entre os pratos e as vizinhanças são equivalentes.
- c) As razões de refluxo molar das fases líquida e vapor são constantes

Assim, Hausen (1953) definiu a eficiência do prato para o componente  $j$  como:

$$\eta_{HV,j} = \frac{y_{i,j} - y_{i+1,j}}{\left(y_{i,j}^*\right)_H - y_{i+1,j}} \quad (\text{II.6})$$

e para a fase líquida

$$\eta_{HL,j} = \frac{x_{i-1,j} - x_{i,j}}{x_{i-1,j} - \left(x_{i,j}^*\right)_H} \quad (\text{II.7})$$

Onde  $(y_{n,i})_H$  e  $(x_{i,j})_H$  são as frações molares do componente  $j$  na fase vapor e na fase líquida, respectivamente, resultante do cálculo de um “flash” com a composição de alimentação igual à soma das correntes que entram no prato. O cálculo de  $(y_{n,i})_H$  pode ser feito através da equação de balanço dos fluxos de líquido e de vapor, como:

$$Lx_{i-1,j} + Vy_{i+1,j} = L \left( x_{i,j}^* \right)_H + V \left( y_{i,j}^* \right)_H \quad (\text{II.8})$$

$$\left( y_{i,j}^* \right)_H = k_{i,j} \left( x_{i,j}^* \right)_H \quad (\text{II.9})$$

$$\sum_{i=1}^c \left( y_{i,j}^* \right)_H = 1 \quad (\text{II.10})$$

#### II.6.4.4 Eficiência de Standart e Nord

A generalização da eficiência de Hausen foi feita por Standart (1965) que considerou, além dos balanços materiais, os efeitos térmicos, baseada nos estudos de Nord (1946) que introduziu a temperatura ou termo-eficiência a qual é análoga às equações de Murphree (equação (II.2) e (II.3)) usando a temperatura em vez da composição.

A eficiência do componente foi definida por Standart (1965) para as fases líquida e vapor como:

$$\eta_j^V = \frac{V y_{i,j} - V_{i+1} y_{i+1,j}}{V y_{i,j}^* - V_{i+1} y_{i+1,j}} \quad (\text{II.11})$$

$$\eta_j^L = \frac{L x_{i,j} - L_{i+1} x_{i+1,j}}{L x_{i,j}^* - L_{i+1} x_{i+1,j}} \quad (\text{II.12})$$

onde  $y_{ij}^*$  é a composição do componente  $j$  na fase vapor em equilíbrio com a composição  $x_{ij}^*$  do componente  $j$  na fase líquida que deixa o prato  $i$ .

A maior vantagem apresentada por esta eficiência é a facilidade na comparação do equilíbrio com o prato ideal, pois, as correntes  $V_{i-1}$  e  $L_{i-1}$  são as mesmas para ambos os pratos. A maior desvantagem é a adição de duas quantidades desconhecidas ( $V_i^*$  e  $L_i^*$ ).

### II.6.5 Relação entre as eficiências na fase vapor e na fase líquida

Para corrigir a distorção apresentada por Murphree (1925), Medina et alii (1978) consideraram que a relação entre as eficiências na fase vapor e na fase líquida depende da característica da mistura das fases. Segundo o autor, se o líquido sobre o prato é completamente misturado com a fase vapor, a relação entre as eficiências de ambas as fases é assim definida:

$$\left( \frac{1}{\eta_{i,j}^{ML}} - 1 \right) = \left( \frac{1}{\eta_{i,j}^{MV}} - 1 \right) \frac{1}{\lambda} \quad (\text{II.13})$$

$$\lambda = \frac{mV}{L} \quad (\text{II.14})$$

Onde  $m$  é a inclinação da curva de equilíbrio.

Para Medina (1978), nos sistemas multicomponentes, as eficiências dos pratos são em geral diferentes para componentes diferentes e as frações molares do componente intermediário podem alcançar um máximo ou um mínimo em estágios intermediários de uma coluna de destilação. Também valores negativos da eficiência podem ocorrer.

Para Holland e McMahon (1970), limitações mencionadas por Medina et alii (1978) em relação à eficiência de Murphree, persistem, quando aplicada às misturas multicomponentes.

### II.6.6 Relação entre as eficiências de Murphree e a de vaporização

Medina et alii (1978) fizeram um estudo comparativo entre as eficiências de vaporização e a de Murphree baseado nos dados sobre a destilação de misturas multicomponentes. Observaram a existência de falhas para o modelo da eficiência de vaporização quando da descrição do comportamento dos pratos de destilação. Por esta razão, os autores sugeriram o modelo de Murphree como o mais adequado para a aplicação nos processos de separação. Para os autores, os valores da eficiência dos pratos de destilação são muito importantes, dado à necessidade de determinação de número de

pratos requeridos para a separação e os custos do equipamento envolvidos. Dado à generalidade das análises feitas, os autores concluíram que:

- a) O conceito da eficiência de vaporização não descreve o comportamento das fases nos pratos de destilação devido às limitações matemáticas do modelo, pois, para o cálculo dos valores da eficiência de vaporização usa-se o mesmo modelo para todos os sistemas (misturas) indistintamente.
- b) Uma larga variação da eficiência de vaporização com a composição de alimentação pode existir para a maioria dos componentes mais voláteis constituintes do sistema.
- c) A extensão dos valores possíveis da eficiência de vaporização com a composição dos componentes é limitada e depende da fração molar dos componentes.
- d) A eficiência de vaporização difere de zero em situações nas quais não ocorre a separação.
- e) As eficiências do tipo “Murphree” estão de acordo com a realidade física, como aqueles valores pertencentes ao intervalo (0, 1), com exceções apresentadas por certos autores, que admitem a extrapolação deste limite para valores negativos e maiores que um (1). Valores fora deste intervalo podem ser ajustados em termos da influência dos erros experimentais sobre a eficiência de Murphree calculada; tais valores interferem no comportamento físico (difusão) do sistema.

### **II.6.7 Relação entre as eficiências global, no prato e no ponto**

O conhecimento da relação entre os três tipos de eficiências tem grande interesse prático; todos os modelos teóricos ou práticos determinados em laboratórios direcionam-se, em geral, à eficiência de Murphree no ponto. A aplicação destes resultados ao projeto de colunas industriais requer um conhecimento mais profundo das relações entre a eficiência no ponto com as eficiências no prato e/ou na coluna.

### II.6.7.1 Relação entre as eficiências do prato e no ponto

Trabalhos desenvolvidos por Fair et alii (1983) e Coates e Pressburg (1983) sintetizam as relações entre as eficiências no ponto e no prato, considerando os seguintes casos:

a) Tanto o líquido sobre o prato como o vapor entre os pratos estão completamente misturados; assim, a eficiência de Murphree no prato iguala-se à eficiência de Murphree no ponto; matematicamente é assim apresentada:

$$\eta_{i,j} = \eta_{OG,i} \quad (\text{II.15})$$

Este comportamento ocorre em colunas de pequena dimensão onde o líquido nos diversos pratos está completamente misturado devido ao fluxo de vapor que passa através das perfurações, de forma que não haja um gradiente apreciável de concentração no percurso do fluxo de líquido sobre os pratos. A concentração de líquido na descarga (vertedor) é igual à concentração de líquido em todo prato. Como a concentração de líquido é constante ao longo do prato, a concentração de vapor que sai do mesmo é também constante e não há gradiente de concentração nas correntes de vapor.

b) O líquido não está misturado no prato e é considerado como constituinte de uma série de elementos diferenciais. Em cada um dos elementos, o líquido está completamente misturado. Para o vapor, se supõe mistura perfeita. Neste caso, a relação é assim dada:

$$\eta_{i,j}^{MV} = \frac{L}{mV} \left[ \exp\left(\frac{mV}{L}\right) \eta_{OG,i} - 1 \right] \quad (\text{II.16})$$

Onde  $m$  é a inclinação da curva de equilíbrio,  $L$  e  $V$  os fluxos de líquido e vapor, respectivamente.

É importante notificar que o comportamento apresentado na equação (II.16) ocorre quando colunas com diâmetro de grande dimensão são usados, onde a mistura de líquido na direção de fluxo não é completa e existe um gradiente de concentração no líquido sobre o prato.

c) O grau da mistura do líquido é intermediário entre as duas situações extremas descritas anteriormente e o vapor, admite-se, novamente, totalmente misturado. Para a

análise desta descrição, baseando-se nos conceitos de modelos de mistura líquido-vapor, o teste da geometria do prato feito por Lewis (1936) conclui que o vapor misturado entre os pratos é relativamente grande. Assim, a relação entre a eficiência do prato e a eficiência no ponto deve ser modelada considerando-se os efeitos da mistura do líquido através do conceito de difusão onde o número de Peclet é calculado.

### II.6.7.2 Relação entre a eficiência global e a do prato

A relação entre a eficiência do prato e a eficiência global da coluna foi determinada por Lewis (1936), que calculou a eficiência da coluna quando as linhas de equilíbrio e de operação são retas.

$$\eta_{OC} = \frac{\ln[1 + \eta_a(\lambda - 1)]}{\ln \lambda} \quad (\text{II.17})$$

onde  $\eta_a$  é a eficiência aparente do prato, obtida da eficiência do prato, descontando-se o efeito de arraste,  $\lambda = \frac{mV}{L}$  e  $m$  é a inclinação da curva de equilíbrio.

Para Coates e Pressburg (1961), a linha de equilíbrio na coluna é raramente linear. A coluna deve ser considerada composta por vários trechos de modo que em cada um deles pode-se admitir a linearidade das linhas de equilíbrio e de operação. Calculam-se os valores da eficiência da coluna para estas seções e obtém-se o número de pratos reais em cada seção. O número total de pratos reais da coluna é a soma do número correspondente a cada seção.

Wijk e Thissem (1954) concluíram nos seus estudos que os valores reais da eficiência da coluna situam-se na faixa compreendida entre os valores da eficiência do prato e do ponto. Para os autores, nem a eficiência do prato nem a eficiência no ponto constituem uma representação válida do desempenho da coluna.

O'Connell (1946) avaliou a eficiência global e concluiu que esta situa-se na maioria dos casos entre os valores da eficiência dos pratos e do ponto.

Frank (1977) observou que a eficiência global da coluna em geral é menor que a do prato. Esta diferença torna-se mais acentuada quando um número elevado de pratos é requerido para um dado processo de separação.

Nestes termos é possível afirmar que a avaliação da eficiência em função de  $\eta_{OG}$ ,  $\eta_{ij}^{MV}$ ,  $\eta_{ij}^{ML}$  e  $\eta_{OC}$  é meramente arbitrária e quando diferentes valores são obtidos, as tão chamadas eficiências não são eficiências, mas sim fatores de transferência de massa, avaliados usualmente em termos de maior resistência à transferência de massa oriunda das características do projeto, das condições fenomenológicas de escoamento e das propriedades do sistema.

## II.7 Resultados experimentais da eficiência

Uma regra comum nas indústrias de refino de petróleo é considerar a eficiência global para a destilação de hidrocarbonetos a temperaturas maiores que a ambiente aproximadamente igual a 60% (King, 1980).

### II.7.1 Avaliação dos efeitos das tensões superficiais e do fluxo de calor

Anderson et alii (1976) desenvolveram um estudo experimental visando a avaliação da eficiência de Murphree no prato e da queda de pressão na coluna com pratos perfurados e valvulados. Por causa do crescimento da temperatura na coluna (do topo ao fundo) o efeito da tensão superficial sobre o líquido apresentou um domínio maior se comparado com o efeito da concentração para os sistemas estudados, assim caracterizados:

a) A tensão superficial do refluxo interno do líquido cresce do topo ao fundo da coluna, pois o ponto de ebulição do componente menos volátil é maior no fundo do que o do componente mais volátil no topo, caracterizado, principalmente, pelas proporções destes na coluna.

b) O efeito do calor latente molar de vaporização é reduzido, pois o ponto de bolha do componente é elevado.

Os dados experimentais obtidos pelos autores (temperatura, pressão e composição) foram numericamente analisados. Os valores da eficiência obtidos foram corrigidos devido aos efeitos de transferência de calor sobre a composição das fases no prato. O estudo permitiu a obtenção de dados da eficiência de Murphree no prato versus carga de vapor na coluna para dois diferentes tipos de pratos de forma a comparar diretamente os seus desempenhos. Os autores observaram que a eficiência média dos pratos perfurados é aproximadamente 20% menor que a eficiência média apresentada pelos pratos valvulados para o sistema Tolueno/1-Propanol. Para o sistema Benzeno/1-Propanol, a eficiência média foi aproximadamente a mesma para os pratos perfurados e valvulados.

Rukenstein e Smigelschi (1965, 1967) assumiram que a quantidade de calor transferido da fase vapor para a fase líquida mantém o vapor na sua temperatura de saturação evitando a ocorrência de condensação na fase vapor. A base desta suposição é que a difusividade térmica na fase vapor é muito pequena.

Zwiderweg e Harmens (1958) admitiram experimentalmente que o crescimento ou o decréscimo da tensão superficial do refluxo interno na coluna pode influenciar a área interfacial e, conseqüentemente, afetar completamente a eficiência do prato.

Young e Weber (1972) observaram ao avaliarem o sistema n-Hexano/Etanol/Metil-Ciclo-Pentano/Benzeno, que devido à pequena diferença nos pontos de bolha dos componentes envolvidos, a separação foi dificultada, mas as cargas térmicas na destilação foram reduzidas. Ocorreu uma variação significativa nas propriedades da mistura, tais como a tensão superficial, viscosidade de líquido e os coeficientes de difusão de gás. Com a variação da tensão superficial, estendeu-se a possibilidade de poder operar com a tensão superficial positiva e negativa. Baseado neste estudo, os autores concluíram:

a) Quando dois componentes são transferidos do líquido para o vapor, a eficiência é baixa para o componente mais volátil.

b) Quando dois componentes são transferidos do vapor para o líquido, a eficiência é baixa para o componente menos volátil.

c) Que a existência da eficiência do componente transferido numa mistura, nas duas direções do processo (do líquido para o vapor e vice-versa), impossibilita o conhecimento da eficiência dos demais componentes.

d) Quando a tensão superficial é positiva, o sistema em estudo apresenta alta eficiência de pratos, se comparado com sistemas com a tensão superficial negativa. Esta diferença ocorre devido ao regime da dispersão do fluido no prato.

Haselden e Sutherland (1960), Ruckenstein e Smigelschi (1967) e Sawistowski e Smith (1959) demonstraram experimentalmente que para misturas com pequena diferença no ponto de bolha a eficiência da coluna de destilação depende da concentração e tem um valor máximo. Everit e Hutchinson (1966) e Norman et alii (1960) demonstraram que o modelo da difusão clássica explora a dependência da eficiência sobre a concentração, através da inclinação da curva de equilíbrio. Para os autores, a representação de dados da eficiência não é explorada pela teoria clássica de transferência de massa e sugerido uma explanação na qual a transferência de calor entre as fases é considerada.

Ruckenstein (1961) e Liang e Smith (1962) consideraram a interação entre a transferência de massa e calor, pelo uso da teoria de dois filmes, o que impõe os efeitos de transferência de calor entre as fases. Por isto, a possibilidade de incluir o super-aquecimento no volume do líquido ou super-resfriamento no volume do vapor e termos de adição do fluxo de massa devem ser considerados na equação de transferência de massa difusional para ocorrer a condensação do vapor e a vaporização do líquido no volume da respectiva fase.

## **II.7.2 Avaliação de dados de pratos perfurados e valvulados**

Biddulph (1977), no seu estudo comparativo entre pratos perfurados e valvulados, recomendou que na ausência de dados experimentais sobre a eficiência de pratos valvulados, dados de pratos perfurados podem ser usados em projetos de colunas de destilação industriais, admitindo com isto características similares destes dois tipos de pratos. Contudo, segundo o autor, quando o fluxo de líquido é alto, os resultados das difusividades nos pratos valvulados são substancialmente maiores que a dos pratos perfurados. Isto implica que a extensão da mistura nos pratos valvulados é maior que nos

pratos perfurados. Esta observação expõe a questão de que a “performance” das perfurações nos pratos valvulados são substancialmente alteradas quando comparadas com os pratos perfurados (Barros et alii, 1993).

Trabalhando-se com o sistema Benzeno/Tolueno/Xyleno, Biddulph (1977) observou que a eficiência experimental de pratos valvulados é 10 a 15% maior que a eficiência obtida para os pratos perfurados.

Biddulph e Dribika (1986) avaliaram experimentalmente a “performance” da eficiência de Murphree no ponto em colunas de pratos perfurados com diâmetro de 0.45 m e com diâmetro das perfurações de 18 mm. Pratos com estas dimensões são usados comercialmente; os pratos usados para o cálculo da eficiência têm similar tamanho no diâmetro das perfurações. Os autores usaram, para este estudo, o sistema Metanol/H<sub>2</sub>O, visando comparar os resultados experimentais com os existentes na literatura. Os conceitos de difusão foram usados para determinar os perfis de temperatura e das frações molares no prato e sua interferência sobre a eficiência de Murphree. Os resultados comparativos mostraram que a média das eficiências experimentais é 2% menor que a média das eficiências obtidas da simulação numérica. Os resultados da eficiência obtidos confirmam a predição do modelo no qual eficiências muito altas são possíveis na região de baixa concentração do Metanol.

Isto ocorre devido aos altos valores da inclinação da curva de equilíbrio nesta região, resultando num excessivo gradiente de concentração no prato e, conseqüentemente, considerável aumento da eficiência. Observações similares foram feitas por Hubner (1972), para o sistema Isopropanol/H<sub>2</sub>O, por Hay e Johnson (1960) e Lockett e Ahmed (1983), para o sistema Metanol/H<sub>2</sub>O e por Shilling e Beyer (1953), para sistema Etanol/H<sub>2</sub>O, atribuídas ao pequeno diâmetro de perfurações no prato e maior área interfacial de contato líquido-vapor.

Segundo os autores, as altas eficiências de Murphree no ponto são características de pequenas perfurações no prato.

Biddulph e Dribika (1986) constataram que a predição da eficiência é muito incerta para o “design” de colunas de destilação com pequeno diâmetro, pois a transferência de massa e considerações hidráulicas são envolvidas e, portanto, a eficiência

de prato é função do sistema em estudo e do tamanho do prato. A aproximação usual para a predição da eficiência é baseada nos seguintes casos:

1. “Performance” dos dados numa coluna ou sistema similar.

2. Correlações empíricas tais como as de Drickamer e Bradford (1943), O’Connell (1946) e Bakowski (1969). Estas correlações não são sempre avaliadas para dados de equipamentos comerciais e os resultados são usualmente conservativos.

3. Uso de modelos teóricos de transferência de massa relacionam a eficiência no ponto e a eficiência no prato. Neste aspecto, a predição é dividida em duas partes:

a) predição da eficiência no ponto

b) predição das relações entre a eficiência no ponto e no prato, considerando fatores como mistura de líquido, mistura de vapor, tempo de residência do líquido (tempo de contato), fluxo de alimentação ou fluxo de líquido na coluna, gotejamento no prato, etc. Esta é a aproximação do método de AIChE que é comumente usado.

A equação desenvolvida por AIChE leva em consideração o número de unidades globais de transferência de massa relacionadas com o número de unidades de transferência na fase líquida e na fase vapor através da seguinte expressão:

$$\frac{1}{N_{OG}} = \frac{1}{N_G} + \frac{mV}{N_L L} \quad (\text{II.18})$$

O número de unidades de transferência nas fases líquida e vapor são definidos assim:

a) Fase líquida

$$N_L = \left( 1.065 \times 10^{-4} D_{ij}^L \right)^{0.5} (0.26F + 0.15) \cdot t_L \quad (\text{II.19})$$

b) Fase vapor

$$N_G = \frac{(0.776 + 0.116h_w - 0.290F + 0.0217\bar{L} + 0.2\Delta)}{Sc^{0.5}} \quad (\text{II.20})$$

$$\Delta = \frac{f_f U^2 Z}{12 g_c D} \quad (\text{II.21})$$

Onde  $f_f$  é o fator de fricção da espuma. Observa-se nas equações (II.19) e (II.20) que o tempo de contato ( $t_L$ ) das fases na superfície do prato, o gradiente hidráulico ( $\Delta$ ) e o fator  $F$ , parâmetros relacionados com as propriedades físicas do sistema e do equipamento são considerados.

Swanson e Gerster (1962) admitiram que este método não se aplica para pratos de contato com pequeno diâmetro de perfurações, fato confirmado por Biddulph e Dribika (1986) quando operaram com pratos retangulares com grandes dimensões e com pequeno diâmetro de perfurações, onde o método AIChE foi usado para a predição da eficiência no prato. Para os autores, o método de AIChE foi desenvolvido e tem encontrado nos fluxos não uniformes e zonas de estagnação os elementos primordiais na redução da eficiência de prato nas colunas de grandes dimensões.

4. Utilização de colunas de pequena dimensão ou dados da eficiência obtidos numa planta piloto para a predição da eficiência no ponto: este é um método alternativo para reduzir as dificuldades encontradas na predição da eficiência no ponto. Neste aspecto, Fair et alii (1983) usando resultados industriais obtidos por Veatch et alii (1960), mostraram que a eficiência no ponto medida em uma coluna de pequena dimensão equipada com pratos perfurados com vertedores foram quase iguais ou aproximadas da eficiência no ponto deduzido de pratos comerciais, situando-se entre 50 e 85%.

Tong Yun e Yun Sheng (1981) correlacionaram a eficiência de Murphree no ponto medida em uma coluna de pequena dimensão como função da composição e determinaram o número de pratos reais numa coluna industrial com o diâmetro de 1.7 m. Dribika e Biddulph (1986) trabalhando com sistema Etanol/n-Propanol e Metanol/n-Propanol concluíram que a área interfacial aumenta com o aumento da composição gerando crescimento da eficiência no ponto. Esta conclusão foi confirmada através de resultados experimentais. A altura da espuma também cresce significativamente com a composição.

Kalbassi e Biddulph (1987) mostraram experimentalmente que o tamanho da coluna de teste tem influência direta sobre a medida da eficiência no ponto.

Young e Weber (1972) admitiram que a eficiência é um dos principais fatores no “design” de uma coluna de destilação pois é o parâmetro usado para se obter e avaliar o seu comportamento.

Existem diversas pesquisas sobre eficiência de pratos para sistemas binários: No The American Institute of Chemical Engineering (AIChE) fez-se uma vasta pesquisa nesta área. As pesquisas sobre sistemas multicomponentes são raras. Além disto, a eficiência obtida sobre um sistema binário tem limitações sérias, isto é, a eficiência dos dois componentes deve ser idêntica. Conseqüentemente, a questão imediata surge em saber se a eficiência obtida nestas condições reflete sobre o comportamento do sistema multicomponente. A literatura sugere que para cálculos e propostas de “design”, a eficiência de componentes em sistemas multicomponentes deve ser assumida igual para todos os componentes. Segundo os autores, formas alternativas de determinar a eficiência é através da medida da eficiência no ponto em diversos pontos no prato e a eficiência global é obtida pela integração.

Resultados experimentais da eficiência obtidos por Medina et alii (1978) revelam que:

1. Uma variação significativa da eficiência de Murphree ocorre para o componente de volatilidade intermediária no intervalo de 0 a 1. Segundo os autores, este fato foi evidente para o componente Metil-ciclo-pentano, quando trabalhou-se com o sistema n-Hexano/Metil-ciclo-pentano/Benzeno. Valores fora deste intervalo foram encontrados.

2. A influência de erros experimentais no cálculo da eficiência são enormes. Este aspecto é particularmente importante para os componentes intermediários na região na qual ocorre a concentração máxima ou mínima.

Os itens citados mostram as dificuldades numa especificação para o valor da eficiência de Murphree e, nas mesmas circunstâncias, desperta maior atenção sobre a influência de erros experimentais na avaliação da eficiência de Murphree, e nos perfis de composição.

Sundaresan et alii (1990) afirmaram que a área interfacial de transferência de massa e calor em pratos de destilação cresce com a agitação, ou bem, com a velocidade superficial do gás, na qual o fluxo de líquido e as propriedades de coalescência do líquido não têm efeito significativo. Segundo os autores, os coeficientes volumétricos de transferência de massa neste equipamento cresce com a agitação, isto é, com o aumento do fluxo do vapor, aumentando na mesma proporção a eficiência do prato.

## II.8 Influência da velocidade do vapor

Uma das variáveis de operação que influi na eficiência das colunas de destilação é a velocidade do vapor na coluna, cujo estudo sobre este problema é empregado o “Fator F”, definido pelo produto da velocidade superficial do vapor, baseada na área da seção transversal da coluna, pela raiz quadrada da sua densidade, nas condições físicas do prato (Williams et alii (1950); Rush e Stirba (1957)). Define-se também um fator  $F_B$ , em que a velocidade superficial é baseada na área de borbulhamento (Rush e Stirba (1957), dada pela diferença entre a área da seção transversal da coluna e duas vezes a área do ladrão (Moura (1970)). Rewine et alii (1967) consideraram que a vantagem do uso desse fator está no fato de incluir indiretamente os efeitos de pressão nos cálculos das velocidades de vapor.

O efeito da velocidade de vapor sobre a eficiência de um prato perfurado (Figura II.3) mostra que se a velocidade aumenta, atinge-se um ponto em que o líquido começa a ser suportado no prato. Se se aumenta mais a velocidade, a eficiência aumenta rapidamente até um valor máximo. Após passar pelo máximo, a eficiência cai lentamente de modo mais ou menos constante com o aumento da velocidade de vapor. Valores ainda crescentes de velocidade podem resultar na condição de afogamento da coluna ou arraste de líquido, após o que a eficiência decresce drasticamente com a velocidade de vapor (Song, 1988).

Este comportamento típico descrito foi verificado experimentalmente, entre outros, por Peavy e Baker (1937), Wijk e Thissen (1954), Umholtz e Winkle (1955), Ellis e Bennet (1960), Kharbanda e Chu (1970).

As explicações qualitativas sobre essa variação de eficiência com a velocidade de vapor podem ser assim resumidas: o aumento da eficiência para velocidades mais baixas parece decorrer do tempo ótimo de contato (Jones e Winkle (1957)), proporcionado pelo tamanho mais uniforme das bolhas e pela espuma mais “nebulosa”(Peavy e Baker (1937)). Um aumento subsequente da vazão de vapor diminui o tempo de contato entre as fases, o que contribui na diminuição da transferência de massa. Por outro lado, há efeitos favoráveis com este aumento de velocidade:

a) o grau de aeração é intensificado

b) a área interfacial aumenta

c) a altura de espuma cresce em proporções menores e pode com isto aumentar até o tempo de contato (Gerster et alii (1951a))

Nesta faixa de velocidade, a eficiência pode-se manter praticamente constante em relação à velocidade de vapor. Para vazões ainda mais elevadas, ocorre o arraste do líquido, diminuindo sobretudo a eficiência (Peavy e Baker (1937), Grohse et alii (1949), Jones e Winkle (1957), Finch e Winkle (1964)).

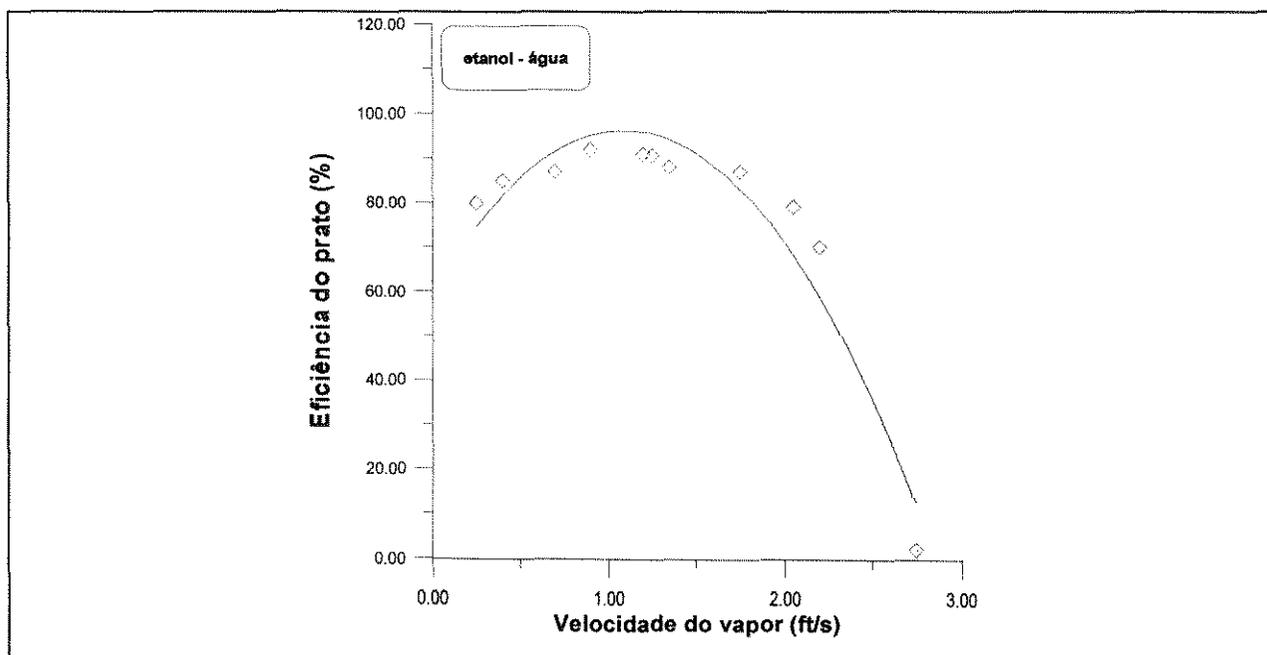


Figura II.3: Dados típicos da eficiência em função da velocidade de vapor obtidos por Peavy e Baker (1937)

## II.9 Correlações empíricas e semi-empíricas

No dia a dia da indústria não é possível dispor de dados da composição de estágios nas colunas de destilação necessários para a determinação da eficiência real; isto permitiu o estudo e desenvolvimento de correlações empíricas e semi-empíricas usadas para o cálculo da eficiência global, ou seja, um valor representativo de todas as eficiências usadas nos diversos estágios da coluna de destilação.

A maioria das correlações desenvolvidas até hoje tem aplicação restrita, pois nelas não são consideradas as principais variáveis envolvidas no processo de transferência de massa e calor. Outras, têm um bom fundamento teórico, mas são complexas porque dependem de variáveis dificilmente correlacionáveis, tais como o diâmetro médio das bolhas de vapor e a perda de carga através da espuma.

A primeira correlação usada para o cálculo da eficiência foi proposta por Drickamer e Bradford (1943), cuja aplicação é limitada, por se considerar somente a viscosidade de alimentação como parâmetro que influencia a eficiência.

O'Connell (1946) observou que a correlação de Drickamer e Bradford (1943) cobria apenas mistura com baixa volatilidade relativa e estendeu a sua faixa de operação, usando o produto da viscosidade pela volatilidade relativa como parâmetro influente no cálculo da eficiência para colunas fracionadoras. A correlação baseou-se principalmente nos valores obtidos com sistemas de hidrocarbonetos, gerando uma estimativa de confiança para o rendimento global da coluna para sistemas de hidrocarbonetos. Segundo Coulson et alii (1983), esta correlação pode ser usada para estimativa aproximada do rendimento no caso de outros sistemas. O método não leva em conta os parâmetros do projeto do prato e apenas inclui duas propriedades físicas do sistema.

Van Winkle et alii (1972) desenvolveram uma correlação empírica para a eficiência do prato, usada para predizer a eficiência de sistemas binários. Esta correlação usa grupos adimensionais que incluem variáveis do sistema e parâmetros do projeto do prato que afetam a eficiência.

A tendência no desenvolvimento destas correlações era a de se levar em conta o maior número possível de variáveis; assim, a correlação de Van Winkle et alii (1972), embora considere grande número de variáveis, está em desacordo com alguns resultados bem estabelecidos, como por exemplo, a eficiência do prato ser inversamente proporcional à difusividade de líquido; seu uso é desaconselhável, pois pode conduzir a resultados inteiramente errôneos.

A correlação desenvolvida por AIChE (1958) é a base para o entendimento e interpretação mais profundos deste problema. Foi o estudo mais detalhado dos efeitos das propriedades físicas, geométricas e operacionais sobre a eficiência de pratos perfurados, valvulados e de campânula, mas os efeitos de transferência de calor foram ignorados e isto pode induzir a erros nos cálculos da eficiência.

Correlações posteriores a de AIChE visam novos métodos de predição de número de unidades de transferência de massa para se determinar a eficiência no ponto, destacando-se a desenvolvida por Chen e Chuang (1993) e por Prado e Fair (1990) para pratos perfurados. Nestas correlações, a área interfacial da dispersão de líquido foi estimada através da teoria de Levich (1962) e os coeficientes de transferência de massa obtidos baseado na teoria de penetração de Hiegbie (1935).

Witt et alii (1985) desenvolveram uma correlação semi-teórica para a predição da eficiência local, baseado no modelo de AIChE. O modelo usa o conceito de número de unidades de transferência modificado para ambas as fases, mediante modificação nos cálculos dos seguintes parâmetros:

- a) área interfacial
- b) coeficientes de transferência de massa na fase líquida
- c) coeficientes de transferência de massa na fase vapor

Com as modificações introduzidas, a aplicação da correlação passou a abranger somente sistemas com baixa volatilidade relativa e faixas de densidades de gás e tensões superficiais definidas.

Estas e outras correlações permitem cálculos rápidos da eficiência global de colunas, pois só dependem das propriedades físicas medidas em condições fáceis de serem obtidas; entretanto, a eficiência depende também de variáveis de transferência de massa que são influenciadas pelo projeto do prato (perfurado, valvulado ou campânula) e pelo grau de mistura de líquido, o que pode comprometer os resultados obtidos. A Tabela II.1 mostra as correlações mais citadas e usadas na literatura.

TABELA II.1: Equações empíricas e semi-empíricas

<b>Autores</b>	<b>Equação</b>	<b>Tipo do prato usado</b>	<b>Ano</b>
Drickamer e Bradford	$\eta_{oc} = 0.17 - 0.616 \text{Log}_{10} \sum (x_f \mu_L)$	Campânula	1943
O'Connell	$\eta_{oc} = 48,7663 \left( \alpha_{LK} \mu_{carga} \right)^{-0.255837}$	Campânula	1946
Chu	$\text{Log}_{10} \eta_{oc} = 1.67 + 0.3 \text{Log}_{10} \left( \frac{L}{V} \right) - 0.25 \text{Log}_{10} (\mu_L \alpha) + 0.092 h_L$	Perfurado	1951
AIChE	$\eta_{OG} = 1 - e^{-N_{OG}}$	Perfurado Valvulado Campânula	1958
Chaiyavech e Van Winkle	$\eta_{oc} = 0.0691 \left( \frac{\sigma}{\mu_L V_g} \right)^{0.64} \left( \frac{\mu_L}{\rho_L D_g} \right)^{0.19} (\alpha)^{0.056}$	Perfurado	1961
Eduljee	$\eta_{oc} = 51 - 32,5 \text{Log}(\mu_L \alpha)$	Campânula	1965
Macfarlant	$\eta_{oc} = 0.086 (\text{Re} \cdot \text{Sc}^{0.1}) (D_g \cdot \text{Sc})^{0.115}$	Perfurados e Campânula	1972
English e Van Winkle	$\eta_{oc} = 0.07 D_g^{0.14} \text{Sc}^{0.25} \text{Re}^{0.08}$	Campânula Valvulada	1983

Todas as correlações presentes na Tabela II.1 levam em consideração a viscosidade ( $\mu$ ) da fase líquida. Drickamer e Bradford (1943) consideraram nas suas

análises as frações molares na alimentação. Chu (1953) levou em consideração os fluxos de líquido e vapor e da altura do líquido ( $h_L$ ) na superfície do prato. English e Van Winkle (1963) e Macfarlant (1972) consideraram nas suas análises a velocidade e o tipo do escoamento (laminar ou turbulento) mediante introdução do número de Reynolds.

$$Re = \frac{u\rho D}{\mu} \quad (\text{II.22})$$

Estes consideraram também as difusividades na fase líquida mediante o uso do número de Schmidt, assim definido:

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{ij}} \quad (\text{II.23})$$

Nas correlações desenvolvidas, os parâmetros de transferência de calor não são considerados na avaliação da eficiência global, eficiência de pratos e de componentes.

## II.10 Variáveis que afetam a eficiência

É vasto o número de variáveis que interferem no desempenho de uma coluna de destilação, as quais dependem do tipo de prato usado no processo, das características do equipamento, do sistema usado e da composição. A Tabela II.2 ilustra todas as variáveis envolvidas e citadas na literatura, para os três tipos de pratos comumente usados nas indústrias químicas e petroquímicas.

TABELA II.2: Variáveis que afetam a eficiência de destilação

<b>Tipo</b>	<b><i>Pratos de Campânula</i></b>	<b><i>Pratos perfurados</i></b>	<b><i>Pratos valvulados</i></b>
<b>Variáveis de Operação</b>	1. Temperatura 2. Pressão 3. Razão do fluxo, L/V 4. Razão do fluxo vapor 5. Razão de refluxo	1. Temperatura 2. Pressão 3. Razão do fluxo, L/V 4. Razão do fluxo vapor 5. Razão de refluxo	1. Temperatura 2. Pressão 3. Razão do fluxo, L/V 4. Razão do fluxo vapor 5. Razão de refluxo
<b>Variáveis do Sistema</b>	1. Densidade do líquido 2. Viscosidade do líquido 3. Tensões superficiais do líquido (na temp. bolha) 4. Densidade do vapor 5. Viscosidade do vapor 6. Volatilidade relativas do componente	1. Densidade do líquido 2. Viscosidade do líquido 3. Tensões superficiais do líquido (na temp. bolha) 4. Densidade do vapor 5. Viscosidade do vapor 6. Volatilidades relativas do componente	1. Densidade do líquido 2. Viscosidade do líquido 3. Tensões superficiais do líquido (na temp. bolha) 4. Densidade do vapor 5. Viscosidade do vapor 6. Volatilidades relativas do componente
<b>Variáveis do projeto do prato</b>	1. Área livre do prato 2. Plano de abertura 3. Número de campânulas 4. Arranjo da campânula 5. Altura do vertedor 6. Altura da represa 7. Distância da represa em relação às campânulas 8. Modelo do fluxo	1. Área livre do prato 2. Diâmetro da perfuração 3. Diâmetro distribuição 4. Arranjo da perfuração 5. Altura do vertedor 6. Altura da represa 7. Distância da represa em relação às perfurações 8. Modelo do fluxo	1. Área livre do prato 2. Diâmetro das válvulas 3. Peso das válvulas 4. Número de válvulas 5. Arranjo das válvulas 6. Altura do vertedor 7. Altura da represa 8. Distância da represa em relação às válvulas 9. Modelo do fluxo
<b>Variáveis da coluna</b>	1. Espaçamento entre pratos 2. Área do vertedor 3. Arranjo do vertedor	1. Espaçamento entre pratos 2. Área do vertedor 3. Arranjo do vertedor	1. Espaçamento entre pratos 2. Área do vertedor 3. Arranjo do vertedor

Para Smith (1963) e Van Winkle (1967), o elevado número de variáveis envolvidas e a sua complexa interação dificultam o estudo da eficiência de destilação. Neste caso, os resultados provenientes de um dado estudo aplicam-se para as condições específicas estudadas e não podem ser estendidas de modo imediato e simples a outros casos. Devido à complexidade do problema, não era e ainda continua não sendo disponível um método generalizado da eficiência com resultados satisfatórios e confiáveis.

Observa-se na Tabela II.2 e em todas as análises feitas que, até hoje, os parâmetros de especificação nas colunas de destilação não são considerados como fundamentais na

avaliação da eficiência. Além do mais, o tamanho da coluna, as vazões e composições de alimentação não são mencionadas como parâmetros que afetam o valor da eficiência nas colunas de destilação.

## II.11 Parâmetros que influem na eficiência segundo dados apresentados na literatura

Em 1991, Brunello e Song fizeram um levantamento dos diversos estudos teóricos e experimentais sobre as medidas da eficiência nas colunas de destilação, descrevendo os sistemas usados, os parâmetros avaliados, tipo de refluxo, tipo de prato e as suas respectivas dimensões. Dado a importância dos dados apresentados pelos autores e a sua grande relevância no estudo da eficiência destes, são descritos nas Tabelas II.3, II.4, II.5 e II.6.

TABELA II.3 - Parâmetros estudados na avaliação de eficiência para sistemas binários

Referência Bibliográfica	Objetivo de Estudo	Sistema Estudado	Tipo de refluxo	Diâmetro do prato (m)	Tipo de Prato
Robinson, 1922	Determinação da eficiência num processo contínuo	etanol - água	Parcial	1,52	Campânula
Sherwood e Jenny, 1935	Influência de arraste de líquido sobre a eficiência	ar- solução de soda cáustica	---	0,46	Campânula
Peavy e Baker, 1937	Influência da composição, velocidade de vapor e espaçamento entre pratos sobre a eficiência	etanol - água	total	0,46	Campânula
Walter e Sherwood, 1941	Influência da pressão, viscosidade do líquido, altura efetiva do líquido no prato, largura da fenda sobre a eficiência	etanol - água	total	0,05	Campânula
Grohse et alii, 1949	Influência da velocidade de vapor, temperatura, composição e adição de água no solvente sobre a eficiência	isobutano-1-buteno na presença de furfural e solução de furfural-água	parcial	0,33	Campânula
Williams et alii, 1950	Verificação da correlação de O'Connell. Efeito da viscosidade do líquido e da volatilidade relativa sobre a eficiência	Etanol-água, metanol-água, benzeno-tolueno, benzeno-tetracloroeto de carbono	total e parcial	0,25	Campânula
Arnold et alii, 1952	Influência do número de furos, tamanho de furos, vazão de líquido, vazão de gás, selo estático do líquido sobre a eficiência	ar-água	---	0,38	Campânula
Mayfield et alii, 1952	Comparação entre pratos perfurados e pratos de campânula	n-propanol-sec-butanol	total	1,98 0,61	Perfurado e Campânula
West et alii, 1952	Influência do mecanismo de transporte de massa sobre a eficiência	água-dióxido de carbono	---	0,08 x 0,05	Perfurado

TABELA II.4 Parâmetros estudados na avaliação da eficiência para sistemas binários  
(continuação)

Referência Bibliográfica	Objetivo de Estudo	Sistema Estudado	Tipo de refluxo	Diâmetro do prato (m)	Tipo de Prato
Shilling e Beyer, 1953	Influência da composição sobre a eficiência	etanol-água	total parcial	0,46	Campânula
Wijk e Thijssen, 1954	Influência da composição e da razão de refluxo sobre a eficiência	n-heptano-metil ciclohexano	total parcial	0,04	Perfurado
Jones e Pyle, 1955	Comparação entre pratos perfurados e de campânula	ácido acético-água	total	0,46	Perfurado Campânula
Jones e Winkle, 1957	Efeito da espuma no prato e influência da composição sobre a eficiência	n-heptano-metil ciclohexano, tetracloreto de carbono-bexeno, n-octano-tolueno	total	0,08	Perfurado
Rush e Stirba, 1957	Estudo de transporte de massa em termos da resistência controladora. Comparação entre eficiência predita e experimental	ácido acético-água, metil-isobutil e cetona-água	total total	0,46 0,15	Perfurado Perfurado
Umholtz e Winkle, 1957	Influência da área livre, diâmetro do furo, espaçamento entre furos, altura do vertedor, área do ladrão sobre a eficiência	n-octano-tolueno	total	0,05 0,08	Perfurado Perfurado
Johnson e Marangozis, 1958	Influência da vazão de líquido, vazão de gás altura do vertedor e viscosidade cinemática do líquido no grau de mistura do líquido no prato sobre a eficiência	ar-água-amônia, ar-água-solução de aminas	---	0,91x0,08	Perfurado
Zuiderweg e Harmens, 1958	Influência dos fenômenos de superfície sobre a eficiência	benzeno-n-heptano, metil ciclohexano-n-heptano, etanol-2,2,4 trimel pentano, benzeno-tolueno	parcial total	0,025 0,450	Perfurado Perfurado
Ellis e Bennett, 1960	Influência da composição e velocidade do vapor sobre a eficiência	metanol-água, etanol-água, ácido acético-água	parcial	0,029	Perfurado
Haselden e Sutherland, 1960	Influência de vazão de vapor, razão de refluxo e composição sobre a eficiência	amônia-água	total parcial	0,076	Perfurado
Hay e Johnson, 1960	Influência da geometria do prato, velocidade do vapor e composição sobre a eficiência	metanol-água	total parcial	0,20	Perfurado
Chaiyavech e Winkle, 1961	Influência da tensão superficial, viscosidade do líquido, volatilidade relativa, difusividade do líquido e difusividade do vapor sobre a eficiência	1-propanol-água, n-octano-tolueno, acetona-1-butano, metanol-1,4 dioxano, tetracloreto de carbono-1-propanol	total parcial	0,025	Perfurado
Barker e Self, 1962	Efeito do grau de mistura do líquido sob regime transitório e permanente sobre a eficiência	ar-água com corante Azogeramine 2G	----	1,74x0,34	Perfurado

TABELA II.5 - Parâmetros estudados na avaliação da eficiência para sistemas binários

Referência Bibliográfica	Objetivo de Estudo	Sistema Estudado	Tipo de refluxo	Diâmetro do prato (m)	Tipo de Prato
Harris e Roper, 1962	Efeito de retromistura. Comparação da eficiência predita pelo método de AIChE com valores experimentais	ar-água-dióxido de carbono	---	0,1	Perfurado
Strand, 1963	Influência da constante de equilíbrio do soluto sobre a eficiência. Comparação entre a eficiência predita pelo método do AIChE e experimental	ar-água com sulutos: metilisobutil cetona, acetona, isopropanol	----	1,07x0,91	Campânula
Finch e Winkle, 1964	Influência da velocidade do vapor, vazão do líquido, diâmetro do furo, altura do vertedor e comprimento do prato sobre a eficiência	metanol-ar-água	-----	0,73x0,15	Perfurado
Wada et alii, 1966	Influência da velocidade do vapor, altura do líquido estático e pressão sobre a eficiência	monoclorobenzeno-nitrobenzeno, tetracloreto de carbono-benzeno	----	1,00 0,20 0,08	Perfurado Perfurado Perfurado
Gardner e Mclean, 1969	Efeitos da densidade, viscosidade e tensão superficial na espuma sobre a eficiência	ar-água: tetracloreto de carbono, tetracloreto de carbono-ar	----	0,23 0,23	Perfurado Perfurado
Kharbanda e Chu, 1970	Influência da composição, razão de refluxo e velocidade de vapor sobre a eficiência	etanol-água	total parcial	0,213	Perfurado
Sealey, 1970	Projeto de coluna de laboratório para estudos da eficiência	metilciclohexano-tolueno	total parcial	0,032	Perfurado
Garrett et alii, 1977	Comparação da eficiência em duas colunas. Comparação da eficiência prevista pelo método de AIChE e experimental	benzeno-1-propanol, tolueno-1-propanol	parcial	0,46 0,025	Perfurado Oldershaw
Thomas e Ogboja, 1982	Estudo do tempo de residência do líquido	ar-dióxido de carbono-água, ar-dióxido de carbonosoda cáustica aquosa	----	0,014x0,305 0,81	Perfurado Perfurado
Fair et alii, 1983	Extrapolação de escala	ciclohexano-n-heptano, isobutano-n-butano, propileno-propano, 2-propanol-água, 1-propanol-tolueno	total	0,025 0,050 0,050 1,219	Perfurado Perfurado Perfurado Perfurado
Salvagnini, 1984	Metodologia da determinação experimental da eficiência	etanol-água	total	0,152	Perfurado
Biddulph e Dribika, 1986	Pratos perfurados com furos pequenos	metanol-água	total	0,067x0,089	Perfurado
Lockett e Banik, 1986	Influência da velocidade do gás, vazão do líquido, altura do vertedor, diâmetro do furo e área da taxa do choro sobre a eficiência	ar-água	----	1,22x0,63	Perfurado

TABELA II.6 Parâmetros avaliados sobre a eficiência para sistemas multicomponentes

Referência Bibliográfica	Objetivo de Estudo	Sistema Estudado	Tipo de refluxo	Diâmetro do prato (m)	Tipo de Prato
Johnson e Marangozis, 1958	Efeito da mistura da fase líquida, relacionado às vazões, altura do vertedor, viscosidade do líquido sobre a eficiência	ar-água-amônia	----	0,914x0,076	Perfurado
Free e Hutchison, 1960	Influência da vazão de vapor, razão de refluxo e composição sobre a eficiência	acetona-metanol- etanol acetona-benzeno- clorobenzeno	total	0,102 0,025	Campânula Campânula
Finch e Winkle, 1964	Influência das velocidades de vapor e de líquido, diâmetro do furo e da altura do vertedor sobre a eficiência	ar-água-metanol	----	0,73x0,15	Perfurado
Diener e Gerster, 1968	Método de predição de eficiência	acetona-metanol- água	total	0,127x0,152	Perfurado
Kirsten e Winkle, 1970	Influência das vazões de vapor e líquido, altura do vertedor, diâmetro do furo sobre a eficiência	ar-água- trietilenoglicol	----	0,73x0,15	Perfurado
Young e Weber, 1972	Método de predição da eficiência. Comparação com o método do AIChE	n-hexano- metilciclopentano, n-hexano- metilciclopentano- etanol, n-hexano- metilciclopentano- etanol-benzeno	parcial total	0,30	Perfurado
Biddulph e Ashton, 1977	Estudo para uma coluna industrial	benzeno-tolueno-m- xileno	parcial	2,43	Valvulado
Krishna et alii, 1977	Efeito de difusão	etanol-água-1- butanol	total	0,076	Perfurado
Medina et alii, 1979	Método de predição de eficiência. Comparação com eficiência experimental	ciclohexano-n- heptano-tolueno, n- heptano-tolueno, n- heptano-ciclohexano	total	0,038	Perfurado
Chan e Fair, 1984	Método de predição de eficiência	acetato de metila- clorofórmio- benzeno, metanol- acetato de metila- clorofórmio	total	0,025	Perfurado
Song, 1988	Influência do álcool isoamílico na destilação do sistema etanol-água	etanol-água-álcool isoamílico	total	0,152	Perfurado
Barros et alii, 1994	Avaliação do comportamento dos perfis nas colunas de destilação com a variação da eficiência	n-hexano-n- heptano-n-octano	parcial	----	Perfurado
Barros e Maciel 1995	Estudo do comportamento da coluna com sistemas ideais e não ideais variando-se a eficiência	n-Hxano/n- Heptano/n-octano água/acetona/ metanol	Total e Parcial	-----	Perfurados
Maciel e Gomes 1996	Simulação de uma unidade de processamento de gás natural utilizando eficiências dos estágios reais	Gás natural	Total	----	Valvulado Perfurado

Observa-se neste levantamento que a influência das especificações, parâmetros de grande relevância na análise de processos de separação, não foram até hoje estudadas. Além do mais, os perfis da eficiência nas colunas de destilação não têm sido analisados e estudados apesar de serem considerados como fundamentais na obtenção dos perfis de temperatura, frações molares das fases líquida e vapor e vazões globais de ambas as fases nas colunas de destilação.

## II.12 Conclusões

Com base nas buscas bibliográficas efetuadas e apresentadas neste Capítulo, é possível concluir que:

a) É possível afirmar que a avaliação da eficiência em função de  $\eta_{OG}$ ,  $\eta_{ij}^{MV}$ ,  $\eta_{ij}^{ML}$  e  $\eta_{OC}$  é meramente arbitrária e quando diferentes valores são obtidos as tão chamadas eficiências não são eficiências, mas sim fatores de transferência de massa, avaliados usualmente em termos de maior resistência à transferência de massa oriunda das características do projeto do prato, das condições fenomenológicas de escoamento e das propriedades físicas e térmicas do sistema.

b) Apesar dos vastos estudos desenvolvidos até hoje, continuam existindo falhas quanto ao conceito aplicativo e a abrangência das diversas eficiências estudadas.

c) É mais objetivo estudar a eficiência em termos dos parâmetros de transferência simultânea de calor e massa e não somente em termos de transferência de massa como tem acontecido.

d) Torna-se fundamental considerar as condições de operação dos processos de separação e suas especificações para melhor visualizar o comportamento da eficiência nas colunas de destilação e daí obter os perfis de produtos mais realistas.

e) Todas as correlações apresentadas e avaliadas neste trabalho apresentam limitações quanto à sua aplicação prática.

f) Apesar de todas as argumentações, interpretações e críticas sobre as limitações matemáticas das equações teóricas da eficiência da coluna definida por Lewis e de prato definida por Murphree, estas últimas continuam sendo usadas com maior predominância.

Assim sendo, neste trabalho, pretende-se avaliar valores e influências do fator eficiência em colunas de destilação, propor novas correlações e abordar a modelagem dos estágios de não equilíbrio, a qual dispensa o uso de valores de eficiência. Com estes desenvolvimentos, pretende-se fazer comparação de perfis, buscando solução cada vez mais realista dos problemas além de propor modelos associados com pequenas demandas de tempo computacional para futuras aplicações em controle “on-line” destes processos.

# CAPÍTULO III

# III MODELAGEM DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO

## III.1 Generalidades

As atuais preocupações econômicas e de minimização de poluentes são responsáveis pelo crescente interesse com projetos e políticas de operações otimizadas dos processos de separação. Além disso, condições anteriormente de pouca aplicação, têm agora se tornado alvo de pesquisa e de importância tecnológica, as quais incluem, entre outras, o tratamento de soluções diluídas, de soluções multicomponentes, de recuperação de produtos de alto valor agregado, de obtenção de produtos com altíssima pureza, tratamento de correntes secundárias, etc. Estas situações todas fazem com que os sistemas a serem tratados se tornam complexos e cada componente se comporte com características próprias dentro de mistura.

Assim, diversas propriedades físicas envolvidas no “design” das colunas de destilação e o uso das condições do equilíbrio de fases, quantificam as dificuldades na determinação de número de estágios reais necessários para uma dada separação, através do uso do conceito de eficiência de destilação. Os estágios de equilíbrio (ideais), base do desenvolvimento de muitos programas computacionais, são extensivamente usados nas operações de separação por destilação e diferentes resultados numéricos de perfis, considerando-se estágios reais e ideais são obtidos.

Na consideração de estágios reais, o desvio do equilíbrio resulta da incompleta transferência de massa entre as fases nos estágios. A magnitude desta é afetada pelos parâmetros operacionais, hidráulicos, de projeto e de composição dos componentes do sistema. Este desvio afeta o contato na interface o que reduz substancialmente a eficiência.

A motivação para o desenvolvimento da modelagem de estágios de não equilíbrio foi a necessidade de descrever um processo de separação com a eliminação completa de fatores empíricos, como a eficiência, conhecer melhor os fenômenos que ocorrem dentro da coluna e em cada estágio, levando-se em consideração parâmetros importantes do processo e, por fim, chegar até às avaliações dos modelos baseados no conceito de estágios de não equilíbrio e correlações de eficiência.

O objetivo desse capítulo é descrever a modelagem matemática do processo de destilação de estágios de não equilíbrio.

## **III.2 Trabalhos existentes**

Existem alguns estudos feitos sobre o modelo de estágios de não equilíbrio visando a aplicação em diversos processos de separação tanto para o estado estacionário como para o estado dinâmico, envolvendo a destilação convencional, absorção e destilação extrativa.

### **III.2.1 Processo de destilação convencional**

Krishnamurthy e Taylor (1985a) descreveram o modelo de estágios de não equilíbrio aplicado a uma coluna de destilação multicomponente sem reação química, no estado estacionário e compararam os resultados de simulações com resultados experimentais (1985b) e, posteriormente, compararam a performance do modelo de estágios de não equilíbrio com a do modelo de estágios de equilíbrio (1985c). Nestes trabalhos não foram descritos detalhes da modelagem dos estágios de não equilíbrio e as diversas correlações usadas para o cálculos das propriedades físicas e térmicas.

Powers et alii (1988) deram ênfase computacional à simulação utilizando a modelagem de estágios de não equilíbrio no estado estacionário.

Biardi e Grottoli (1989) descreveram um modelo e um algoritmo para a modelagem dos estágios de não equilíbrio.

Sivasubramanian e Boston (1990) estenderam o modelo de não equilíbrio incluindo sistemas com reações químicas com ênfase particular em unidades de tratamento de gases ácidos aplicado para equipamentos de contato, de recheios ou de pratos e, ainda, para colunas simples ou interligadas.

Hung e Taylor (1990) estenderam também o modelo de Krishnamurthy e Taylor (1985a) para aplicação em colunas de destilação de pratos ou de recheios em operações no estado estacionário e dinâmico, colunas simples ou interligadas e, levaram em

consideração o regime de escoamento (laminar ou turbulento) e a hidrodinâmica da coluna (queda de pressão).

Kooijman e Taylor (1995) descreveram uma modelagem de estágios de não equilíbrio para simulação dinâmica de colunas de destilação com pratos.

### III.2.1.1 Sistemas estudados

Diversos sistemas foram estudados desde sistemas ideais formados por misturas de hidrocarbonetos até sistemas altamente não ideais.

Krishnamurthy e Taylor (1985b) estudaram os seguintes sistemas binários: benzeno-tolueno, etanol-água, acetona-clorofórmio e os seguintes sistemas ternários: benzeno-tolueno-etil benzeno, acetona-metanol-etanol, acetona-metanol-água, metanol-isopropanol-água, benzeno-tolueno-metaxileno.

Krishnamurthy e Taylor (1985c) estudaram ainda os sistemas: metanol-isopropanol-água, acetona-metanol-água, etanol-tercbutanol-água, metano-etano-propano-butano-pentano.

Taylor et alii (1987) apresentaram as seguintes simulações: destilação de uma mistura não ideal (metanol-isopropanol-água) em colunas de recheios e destilação de mistura de hidrocarbonetos em escala comercial em colunas de pratos.

Powers et alii (1988), estudaram os seguintes sistemas: acetona-metanol-água , etanol-tercbutanol-água, metanol-isopropanol-água.

Biardi e Grottoli (1989) estudaram os seguintes sistemas: metano-etano-propano-propeno-isobutano-butenol-1-nbutano-isopentano-ácido sulfídrico, metano-etano-propano-butano-pentano, metanol-isopropanol-água.

Sivasubramanian e Boston (1990) estudaram os seguintes sistemas : metanol-etanol-água, etanol-ácido acético-água, etano-propano-butano-nonano e Hung e Taylor (1990) estudaram o sistema benzeno-tolueno-ortoxileno.

### III.2.2 Absorção

Krishnamurthy e Taylor (1985a) descreveram o modelo de estágios de não equilíbrio para operações de absorção em estado estacionário. Em 1986, simularam a absorção da amônia em água, absorção de gases ácidos utilizando metanol resfriado como solvente e um processo em que um óleo de hidrocarboneto pesado é utilizado para absorver uma mistura de hidrocarbonetos leves.

Sivasubramanian et alii (1987) estudaram a absorção de gases ácidos utilizando metanol em uma coluna de recheios.

Grottoli et alii (1990) descreveram também uma modelagem de estágios de não equilíbrio aplicada a absorção no estado estacionário e aplicaram na simulação visando a recuperação de 96% do benzeno contido em uma corrente gasosa, utilizando um óleo de hidrocarbonetos e a absorção das frações mais pesadas de uma mistura gasosa de hidrocarbonetos mediante uso de uma corrente líquida de hidrocarbonetos.

Kooijman e Taylor (1995) descreveram a simulação dinâmica de uma operação de absorção utilizando a modelagem de estágios de não equilíbrio.

### III.2.3 Destilação extrativa

Ricker et alii (1981) e Krishnamurthy e Taylor (1985a) descreveram o modelo de estágios de não equilíbrio aplicada à destilação extrativa no estado estacionário.

Taylor et alii (1987) apresentaram as seguintes simulações: separação do azeótropo acetona-metanol por destilação extrativa com água; separação de hidrocarbonetos com pontos de ebulição próximos por destilação extrativa com furfural.

Kooijman e Taylor (1995) descreveram o modelo de estágios de não equilíbrio na simulação de uma destilação extrativa dinâmica usando o sistema n-heptano/tolueno, tendo como solvente o fenol.

### III.3 Modelo desenvolvido

Apesar da existência destes trabalhos publicados, os mesmos não apresentam detalhes das equações utilizadas, considerações e métodos de cálculos. Além disso, nenhum dos autores publicou o algoritmo de cálculo, o programa e dados hidrodinâmicos importantes nesta abordagem de não equilíbrio.

Muitos autores recomendam nos seus trabalhos o cálculo dos coeficientes de transferência de calor na fase líquida, calculando-se primeiramente o coeficiente de transferência de calor na fase vapor e multiplicá-lo por 1000. Este conceito não representa de forma objetivo o comportamento dos coeficientes de transferência de calor nas colunas de destilação. No desenvolvimento do modelo apresentado neste trabalho, são usadas expressões apropriadas para este cálculo.

A literatura nas suas diversas exposições não mostra claramente formas simplificadas da montagem da matriz geral e não expõem as equações usadas para o cálculo das diversas propriedades físicas e térmicas na modelagem dos estágios de não equilíbrio.

Sendo assim, neste trabalho desenvolveu-se a modelagem de estágios de não equilíbrio com todas as equações explícitas e as mais rigorosas buscadas desde os mais modernos desenvolvimentos no cálculo dos coeficientes de transferência de massa e calor até equações rigorosas para a constante de equilíbrio, entalpia da fase líquida e vapor para o cálculo das equações na interface, as quais constituem uma condição de contorno para as taxas de transferência de massa e calor.

O modelo matemático desenvolvido neste trabalho deu origem a um programa computacional em linguagem Fortran denominado DISNON o qual foi elaborado em conjunto com a tese de mestrado de Pescarini, aluna de Laboratório de Desenvolvimento dos Processos de Separação (Pescarini, 1996).

O grau de detalhes da modelagem desenvolvida neste trabalho é grande e faz deste modelo o mais completo existente até hoje na literatura disponível. As correlações dos coeficientes de transferência de massa e calor usadas neste modelo são para os pratos de campânula.

### III.3.1 Descrição do Modelo

O modelo desenvolvido consiste dos balanços de energia e de massa para cada fase e para cada componente, equações de transferência de massa e de energia na fase líquida e vapor e relações de equilíbrio que representam as composições e as temperaturas na interface.

A característica básica do modelo de estágios de não equilíbrio é a consideração da não existência de equilíbrio entre as fases líquida e vapor que deixam o estágio. O equilíbrio termodinâmico é assumido apenas na interface líquido-vapor que separa as duas fases em contato. Nas equações que descrevem o processo incluem-se as equações para determinação dos fluxos de transferência de massa e energia entre as fases.

A chave do modelo é que as equações de conservação são escritas para cada fase independentemente e resolvidas juntamente com as equações de transporte que descrevem os fenômenos de transferência de massa e energia simultâneos em misturas multicomponentes.

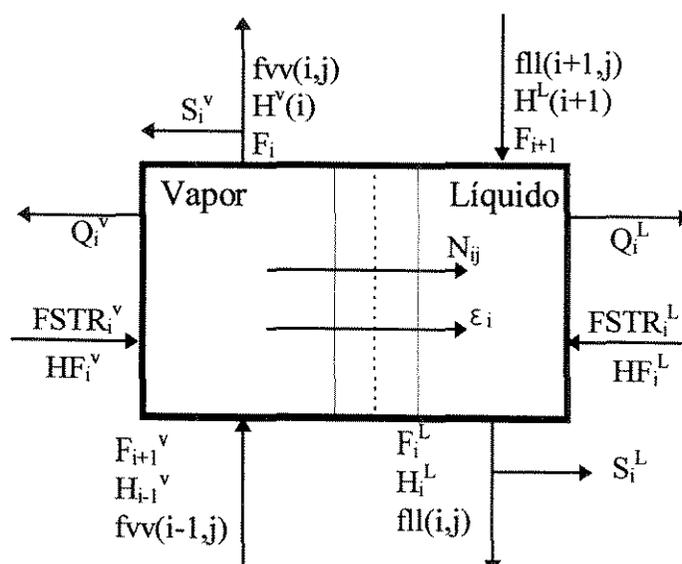


Figura III-1 Característica do modelo de estágios de não equilíbrio

Considerando-se um estágio  $i$  (Figura III.1) de uma coluna de destilação com escoamento a contracorrente multicomponente, apresentando duas fases, líquido e vapor, que não estão em equilíbrio; há, portanto, transferência de massa e energia através da interface comum (representada na figura pela linha pontilhada).

O estágio está em equilíbrio mecânico, ou seja, pressão constante ( $P_i^V = P_i^L = P_i^I$ ). São consideradas as saídas e alimentações laterais de vapor e líquido e adição ou remoção de energia em cada estágio, quando for o caso. Considerando-se estado estacionário, as equações que descrevem o fenômeno são:

### III.3.1.1 Equações de balanço de massa

#### III.3.1.1.1 Fase líquida

$$M_{i,j}^L = \left( 1 + \frac{S_i^L}{F_i^L} \right) f_{ll}(i, j) - f_{ll}(i+1, j) - FSTR(i, j)(1 - FKV_i) - N_{i,j}^L = 0 \quad (III.1)$$

$$FSTR(i, j) = FSTR(i, j)^L + FSTR(i, j)^V \quad (III.2)$$

$$FSTR(i, j)^L = FSTR(i, j) \cdot (1 - FKV_i) \quad (III.3)$$

$$FSTR(i, j)^V = FSTR(i, j) \cdot FKV_i \quad (III.4)$$

#### III.3.1.1.2 Fase vapor

$$M_{i,j}^V = f_{vv}(i, j) \cdot \left( 1 + \frac{S_i^V}{F_i^V} \right) - f_{vv}(i-1, j) - FKV_i \cdot FSTR(i, j) + N_{i,j}^V = 0 \quad (III.5)$$

Onde  $N_{i,j}^L$  e  $N_{i,j}^V$  são os fluxos mássicos difusionais da espécie  $j$  na fase líquida e na fase vapor. Convencionou-se que a transferência de massa da fase líquida para a fase vapor é positiva.

### III.3.1.2 Equações de Balanço de Energia

#### III.3.1.2.1 Fase vapor

$$E_i^V = \left( 1 + \frac{S_i^V}{F_i^V} \right) \cdot H_i^V - HF_i^V - H_{i-1}^V + Q_i^V + \varepsilon_i^V = 0 \quad (\text{III.6})$$

#### III.3.1.2.2 Fase líquida

$$E_i^L = \left( 1 + \frac{S_i^L}{F_i^L} \right) H_i^L - HF_i^L - H_{i+1}^L + Q_i^L - \varepsilon_i^L = 0 \quad (\text{III.7})$$

$\varepsilon_i^L \rightarrow$  fluxo de energia entre na fase líquida no prato i.

### III.3.2 Equações de conservação

As equações de conservação para cada fase são conectadas através do balanço de energia e de massa na interface. Assim, a equação da energia na interface é dada por:

$$E_i^I = \varepsilon_i^V - \varepsilon_i^L = 0 \quad (\text{III.8})$$

A equação de balanço de massa na interface é dada por:

$$M_{ij}^I = N_{ij}^V - N_{ij}^L = 0 \quad (\text{III.9})$$

### III.3.3 Relações de equilíbrio na interface

Na interface líquido-vapor, a equação de relações de equilíbrio é usada para representar a ocorrência de equilíbrio na interface, relacionando-se com as frações molares na interface.

$$Q_{ij}^I = K(ij) x(i,j)^I - y(i,j)^I = 0 \quad (\text{III.10})$$

Onde

$$K(i, j)^I = f(x^I, y^I, T^I, P) \quad (\text{III.11})$$

### III.3.4 Equações de soma

$$S_i^V = \sum y(i, j)^I - 1 = 0 \quad (\text{III.12})$$

$$S_i^L = \sum x(i, j)^I - 1 = 0 \quad (\text{III.13})$$

Todas estas equações são combinadas para gerar a equação de conservação para o estágio como um todo.

## III.4 Fluxo de transferência de massa

A transferência de massa é um processo direcionado pelo gradiente de concentração (mais precisamente, pelo gradiente do potencial químico), portanto, o fluxo de transferência de massa na fase vapor dependerá da diferença de composição no seio da fase vapor ( $y_{i,j}$ ) e na interface ( $Y_{i,j}^I$ ). O mesmo raciocínio é válido para a fase líquida.

Muitos outros fatores (temperatura, propriedades físicas dos componentes, geometria do sistema, hidrodinâmica e os próprios fluxos de transferência de massa) influenciam no cálculo do fluxo de transferência de massa e, geralmente, os efeitos dessas variáveis são incluídos no coeficiente de transferência de massa.

Para calcular o fluxo de transferência de massa ( $N_{i,j}$ ) é necessária a integração das taxas pontuais ( $n_{i,j}$ ). Para simplificar as integrações, assume-se que a interface é uniforme e considera-se o coeficiente de transferência de massa constante no prato  $i$ . As composições e temperatura no seio das fases são consideradas constantes no interior de cada prato e iguais às composições e temperatura de saída do prato. A integral é igual à taxa pontual média multiplicada pela área interfacial.

$$N_{i,j}^V = \int n_{i,j}^V \cdot da_i = n_{i,j}^V \cdot a_i \quad (\text{III.14})$$

$$N_{i,j}^L = \int n_{i,j}^L \cdot da_i = n_{i,j}^L \cdot a_i \quad (\text{III.15})$$

A transferência de massa em misturas multicomponentes na fase vapor é descrita pelas equações de Maxwell-Stefan baseadas no modelo do filme no estado estacionário unidimensional. A transferência de massa multicomponente, na fase líquida é representada por uma solução analítica aproximada das equações generalizadas de Maxwell-Stefan (Krishnamurthy e Taylor, 1985b):

$$n_{i,j}^V = \sum_{k=1}^{nc-1} K_{i,j,k}^V \cdot (y_{i,k} - y_{i,k}^I) + y_{i,j} \cdot n_i^T \quad (\text{III.16})$$

Para  $j = 1$  a  $nc-1$

$$n_{i,j}^L = \sum_{k=1}^{nc-1} K_{i,j,k}^L \cdot (x_{i,k} - x_{i,k}^I) + x_{i,j} \cdot n_i^T \quad (\text{III.17})$$

para  $j = 1$  a  $nc-1$

$$n_i^T = \sum_{j=1}^{nc} n_{i,j} \quad (\text{III.18})$$

Portanto,

$$n_{i,j}^V = n_{i,j}^V (K_{i,j,k}^V, y_{i,j}^I, y_{i,j}, n_{i,k}, k = 1 \text{ a } nc) \quad (\text{III.19})$$

$$n_{i,j}^L = n_{i,j}^L (K_{i,j,k}^L, x_{i,j}^I, x_{i,j}, n_{i,k}, k = 1 \text{ a } nc) \quad (\text{III.20})$$

Substituindo as equações (III.16) e (III.17) nas equações (III.14) e (III.15), respectivamente, tem-se;

$$N_{i,j}^V = \sum_{k=1}^{nc-1} K_{i,j,k}^V \cdot a_i \cdot (y_{i,k} - y_{i,k}^I) + y_{i,j} \cdot N_i^T \quad (\text{III.21})$$

Para  $j = 1$  a  $nc-1$

$$N_{i,j}^L = \sum_{k=1}^{nc-1} K_{i,j,k}^L \cdot a_i \cdot (x_{i,k}^I - x_{i,k}) + x_{i,j} \cdot N_i^T \quad (\text{III.22})$$

Para  $j = 1$  a  $nc-1$

$$N_i^T = \sum_{j=1}^{nc} N_{i,j} \quad (\text{III.23})$$

Portanto

$$N_{i,j}^V = N_{i,j}^V (K_{i,j,k}^V \cdot a_i, y_{i,j}^I, y_{i,j}, T_i^V, T_i^I, N_{i,k}^V, k = 1 \text{ a } nc) \quad (\text{III.24})$$

$$N_{i,j}^L = N_{i,j}^L (K_{i,j,k}^L \cdot a_i, x_{i,j}^I, x_{i,j}, T_i^L, T_i^I, N_{i,k}^L, k = 1 \text{ a } nc) \quad (\text{III.25})$$

$K_{i,j,k}^V$  e  $K_{i,j,k}^L$  são os coeficientes de transferência de massa multicomponente e  $a_i$  é a área interfacial para transferência de massa e energia.

A transferência de massa em mistura multicomponente é mais complicada do que em sistemas binários devido à ocorrência de fenômenos como a difusão reversa (difusão de uma espécie contra seu próprio gradiente de concentração), ou difusão osmótica (difusão de uma espécie apesar de não haver gradiente de concentração para ela).

Como foi visto anteriormente, a transferência de massa multicomponente pode ser descrita pelos coeficientes de transferência de massa multicomponente e área interfacial, onde o conhecimento do “design” da coluna, do tipo de prato e das propriedades físicas do sistema é fundamental para a determinação desses valores.

O coeficiente de transferência de massa e a área interfacial podem ser calculados separadamente através de correlações apropriadas, ou pode-se combinar a área interfacial diretamente com os coeficientes de transferência de massa e calor, isto porque existem correlações que calculam o produto do coeficiente de transferência de massa pela área interfacial.

### III.5 Coeficiente de transferência de massa multicomponente na fase vapor

A equação (III.22) para o cálculo do fluxo de transferência de massa multicomponente na fase vapor é escrita na forma matricial:

$$[N^V]_i = [K^V]_{i,a_i} [y - y^I]_i + N_i^T \cdot [y]_i \quad (III.26)$$

$[N^V]_i$  é a matriz dos fluxos mássicos na fase vapor, no prato  $i$ , com dimensão  $(nc-1, 1)$ .

$[K^V]_i$  é a matriz dos coeficientes de transferência de massa multicomponente na fase vapor, no prato  $i$ , com dimensão  $(nc-1, nc-1)$ .

$[y]_i$  e  $[y-y^I]_i$  são matrizes com dimensões  $(nc-1, 1)$ .

Existem diversas maneiras de se determinar  $[K^V]_{i,a_i}$ , neste trabalho é utilizado o método de Krishna e Standart (1976) que leva em consideração os efeitos de interação implícitos nos fluxos:

$$[K^V]_{i,a_i} = [G^B]_i^{-1} \cdot a_i \cdot [G^A]_i \cdot \{ \exp[G^A]_i - [I] \}^{-1} \quad (III.27)$$

$$[G^B]_i / a_i = [G]_i \quad \text{onde } m_{ij} = y_{ij} \quad (III.28)$$

$$[G^A]_i = [G]_i \quad \text{onde } m_{ij} = N_{ij} \quad (III.29)$$

$[G^A]_i$  e  $[G^B]_i$  são definidos a partir da matriz geral  $[G]$  formada pelos elementos:

$$G_{i,j,j} = \frac{m_{i,j}}{kb_{i,j,nc} \cdot V_{i,j,nc} \cdot a_i} + \sum_{k=1}^{nc} \frac{m_{i,k}}{kb_{i,j,k} \cdot V_{i,j,k} \cdot a_i} \quad (III.30)$$

$k \neq j$  e  $j = 1$  a  $nc-1$

Onde  $kb_{i,j,k}$  são os coeficientes binários de transferência de massa

$$G_{i,j,k} = -m_{i,j} \cdot \left( \frac{1}{kb_{i,j,k} \cdot a_i} - \frac{1}{kb_{i,j,nc} \cdot a_i} \right) \quad (\text{III.31})$$

$k \neq j$  e  $j = 1$  a  $nc-1$

Pelas equações (III.30) e (III.31) verifica-se que para se calcular os coeficientes de transferência de massa multicomponente são necessários o conhecimento dos coeficientes de transferência de massa binários na fase vapor e área interfacial.

### III.6 Coeficiente de transferência de massa binário na fase vapor

Através do método do AIChE para ‘Número de Unidades de Transferência’ (King, 1980), pode-se calcular o produto do coeficiente binário de transferência de massa e área interfacial como função das propriedades físicas e da geometria do sistema.

Para uma coluna de pratos:

$$kb_{i,j,k}^V \cdot a_i = \frac{\left( 0,776 + 0,04567 \cdot HW - 0,2377 \cdot 10^{-1/2} \cdot F_i^F + 87,319 \cdot 10^{-6} \cdot L_i^F \right) F_i^V}{\left( \frac{10^{-2} \cdot \mu_i^{mist,V}}{\rho_i^{mist,V} \cdot DIF_{i,j,k}^V} \right)^{0,5} F_i^V} \quad (\text{III.32})$$

onde  $F_i^F$  é o fator F calculado como:

$$F_i^F = \frac{F_i^V \cdot PM_i^{mist,V} \cdot \sqrt{\rho_i^{mist,V}}}{\rho_i^{mist,V} \cdot AREA} \quad (\text{III.33})$$

$$L_i^F = \frac{F_i^L \cdot PM_i^{mist,L}}{\rho_i^{mist,L} \cdot EM} \quad (\text{III.34})$$

$PM_i^{mist,V}$  é calculado pela equação (III.35):

$$PM_i^{mist,V} = \sum_{j=1}^{nc} y_{i,j} \cdot PM_j \quad (III.35)$$

$$PM_i^{mist,L} = \sum_{j=1}^{nc} x_{i,j} \cdot PM_j \quad (III.36)$$

HW é a altura da represa, EM é o espaçamento médio para o fluxo do líquido e AREA é a área de borbulhamento.

Estas correlações foram apresentadas através das seguintes equações:

Equação usada no cálculo da área da seção transversal da coluna:  $A = \frac{\pi D^2}{4}$

Altura da represa:  $HW = 0.05D$

Distância percorrida pelo líquido na superfície do prato:  $Z_L = 0.75 D$

Espaçamento médio para o fluxo do líquido:  $EM = 0.70 D$

Área de borbulhamento:  $AREA = 0.75 A$

Nestes casos, D é o diâmetro do prato.

### III.7 Coeficiente de transferência de massa multicomponente na fase líquida

A equação que descreve o fluxo de transferência de massa multicomponente na fase líquida escrita na forma matricial é:

$$[N^L]_i = [K^L]_i a_i [x^I - x]_i + N_i^T [x]_i \quad (III.37)$$

$[N^L]_i$  é a matriz dos fluxos mássicos na fase líquida, no prato i, com dimensão (nc-1, 1).

$[K^L]_i$  é a matriz dos coeficientes de transferência de massa multicomponente na fase líquida, no prato i, com dimensão (nc-1, nc-1).

$[x]_i$  e  $[x^I - x]_i$  são matrizes com dimensões (nc-1, 1).

Para o cálculo de  $[K^L]_i a_i$  é utilizado o método de Krishna e Standart (1976):

$$[K^L]_{i,a_i} = [G^B]_i^{-1} \cdot a_i \cdot [G^C]_i \cdot [G^D]_i \quad (\text{III.38})$$

$$[G^D]_i = [G^E]_i \cdot \{\exp[G^E]_i\} \cdot \{\exp[G^E]_i - [1]\}^{-1} \quad (\text{III.39})$$

$$[G^E]_i = [G^C]_i^{-1} \cdot [G^A]_i \quad (\text{III.40})$$

$$[G^B]_i / a_i = [G]_i \quad \text{onde } m_{ij} = x_{ij} \quad (\text{III.41})$$

$$[G^A]_i = [G]_i \quad \text{onde } m_{ij} = N_{ij} \quad (\text{III.42})$$

Os elementos  $[G]_i$  são dados por:

$$G_{i,j,j} = \frac{m_{i,j}}{kb_{i,j,nc}^L \cdot a_i} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^{nc} \frac{m_{i,k}}{kb_{i,j,k}^L \cdot a_i} \quad (\text{III.43})$$

$k \neq j$  e  $j = 1$  a  $nc-1$

$$G_{i,j,k} = -m_{i,j} \cdot \left( \frac{1}{kb_{i,j,k}^L \cdot a_i} - \frac{1}{kb_{i,j,nc}^L \cdot a_i} \right) \quad (\text{III.44})$$

$k \neq j$  e  $j = 1$  a  $nc-1$ , onde  $kb_{i,j,k}$  são os coeficientes binários de transferência de massa na fase líquida.

$[G^C]_i$  é a matriz dos fatores termodinâmicos com elementos dados por:

$$G_{i,j,k}^C = \frac{x_{i,j}}{x_{i,k}} \cdot \frac{\partial \ln \gamma_{i,j}}{\partial \ln x_{i,k}} \quad (\text{III.45})$$

$j = 1$  a  $nc-1$  e  $k = 1$  a  $nc-1$

Onde a derivada do coeficiente de atividade é determinada numericamente.

Da mesma maneira que na fase vapor, para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa multicomponente é necessário o conhecimento dos coeficientes de transferência de massa binários na fase líquida e área interfacial.

### III.8 Coeficiente de transferência de massa binário na fase líquida

Utilizando-se o método retirado do AIChE (King, 1980), para colunas de pratos:

$$k_{i,j,k}^L \cdot a_i = \left( 4,124 \cdot 10^4 \cdot \text{DIF}_{i,j,k}^L \right)^{0,5} \cdot \left( 0,21313 \cdot 10^{-1/2} \cdot F_i^F + 0,15 \right) \cdot t_i^L \cdot F_i^L \quad (\text{III.46})$$

Onde  $\text{DIF}_{i,j,k}^L$  é a difusividade binária,  $F^F$  é o fator F e  $F^L$  é o fluxo de líquido no prato, respectivamente.

O tempo de contato médio do líquido é dado por:

$$t_i^L = 1,2002 \cdot \text{HU}_i \cdot \frac{Z_L}{L_i} \quad (\text{III.47})$$

Onde o  $\text{HU}_i$  é o “Holdup” do líquido no prato e é dado por:

$$\text{HU}_i = 0,0254 \cdot (1,65 + 7,4803 \cdot \text{HW} + 80,478 \cdot L_i^F - 0,5328 \cdot F_i^F) \quad (\text{III.48})$$

### III.9 Fluxo de transferência de energia

Da mesma forma que no cálculo do fluxo molar, o fluxo de energia ( $\varepsilon_i$ ) é igual à integração das taxas pontuais ( $e_i$ ):

$$\varepsilon_i^V = \int e_i^V \cdot da_i = e_i^V \cdot a_i \quad (\text{III.49})$$

$$\varepsilon_i^L = \int e_i^L \cdot da_i = e_i^L \cdot a_i \quad (\text{III.50})$$

A taxa pontual de energia é constituída pela taxa condutiva e convectiva devido ao transporte de entalpia na interface.

Fase Vapor :

$$e_i^V = q_i^V + \sum_{j=1}^{nc} n_{i,j} \cdot \bar{H}_{i,j}^V \quad (\text{III.51})$$

A taxa condutiva ( $q_i^V$ ) é dependente do gradiente de temperatura no fluido:

$$q_i^V = hc_i^V \cdot (T_i^V - T_i^I) \quad (\text{III.52})$$

Introduzindo as equações (III.51) e (III.52) na equação(III.49):

$$\varepsilon_i^V = hc_i^V \cdot a_i \cdot (T_i^V - T_i^I) + \sum_{j=1}^{nc} N_{i,j} \cdot \bar{H}_{i,j}^V \quad (\text{III.53})$$

Na fase vapor é introduzida uma correção para fluxos altos pois a resistência na fase líquida é muito pequena quando comparada com a resistência na fase vapor:

$$\varepsilon_i^V = hc_i^V \cdot a_i \cdot \left( \frac{\beta_i^V}{e^{\beta_i^V} - 1} \right) \cdot (T_i^V - T_i^I) + \sum_{j=1}^{nc} N_{i,j} \cdot \bar{H}_{i,j}^V \quad (\text{III.54})$$

$$\beta_i^V = \sum_{i=1}^{nc} \left( \frac{N_{i,j} \cdot Cp_{i,j}^V}{hc_i^V \cdot a_i} \right) \quad (\text{III.55})$$

Fase Líquida:

$$e_i^L = q_i^L + \sum_{j=1}^{nc} n_{i,j} \cdot \bar{H}_{i,j}^L \quad (\text{III.56})$$

$$q_i^L = hc_i^L \cdot (T_i^I - T_i^L) \quad (\text{III.57})$$

Na fase líquida, a correção para fluxos altos é ignorada pois a resistência à transferência de energia na fase líquida é muito menor que na fase vapor e o fator de correção é próximo da unidade.

Introduzindo as equações (III.56) e (III.57) na equação(III.50):

$$\varepsilon_i^L = hc_i^L \cdot a_i \cdot (T_i^I - T_i^L) + \sum_{j=1}^{nc} N_{i,j} \cdot H_{i,j} \quad (III.58)$$

Portanto

$$\varepsilon_i^L = \varepsilon_i^L (hc_i^L \cdot a_i, x_{i,j}, T_i^L, T_i^I, N_{i,k}, k = 1 \text{ a } nc) \quad (III.59)$$

$$\varepsilon_i^V = \varepsilon_i^V (hc_i^V \cdot a_i, y_{i,j}, T_i^V, T_i^I, N_{i,k}, k = 1 \text{ a } nc) \quad (III.60)$$

$hc_i^V$  e  $hc_i^L$  são os coeficientes de transferência de calor na fase vapor e líquida, respectivamente, e podem ser estimados por uma correlação, analogia ou expressão teórica.

### III.10 Coeficiente de transferência de energia na fase vapor

Para o cálculo do coeficiente de transferência de calor no estágio  $i$  na fase vapor é utilizada a analogia de Chilton-Colburn que relaciona a média dos coeficientes de transferência de massa binários com  $hc^V$  (Bird et al., 1960):

$$hc_i^V = \left( kb_{i,jk}^V \right)^{\text{medio}} \cdot Cp_i^{\text{mist,V}} \cdot \left( Le_i^V \right)^{2/3} \quad (III.61)$$

Introduzindo-se a área interfacial ( $a_i$ ) na equação (III.61), tem-se:

$$hc_i^V \cdot a_i = \left( kb_{i,j,k}^V \cdot a_i \right)^{\text{medio}} \cdot Cp_i^{\text{mist,V}} \cdot \left( Le_i^V \right)^{2/3} \quad (III.62)$$

Onde  $Le_i$  é o número de Lewis, determinado assim:

$$Le_i^V = \frac{ct_i^{\text{mist,V}} \cdot PM_i^{\text{mist,V}}}{\rho_i^{\text{mist,V}} \cdot Cp_i^{\text{mist,V}} \cdot \left( DIF_{i,j,k}^V \right)^{\text{medio}}} \quad (III.63)$$

onde  $ct_i^{\text{mist}}$  é a condutividade térmica da mistura no estágio  $i$  e  $\rho_i^{\text{mist}}$  é a densidade de mistura no mesmo estágio.

$$\left( kb_{i,j,k}^V \cdot a_i \right)^{\text{medio}} = \frac{\sum_{j=1}^{nc} \sum_{k=1}^{nc} kb_{i,j,k}^V \cdot a_i \cdot y_{i,j} \cdot y_{i,k}}{\sum_{j=1}^{nc} \sum_{k=1}^{nc} y_{i,j} \cdot y_{i,k}} \quad (\text{III.64})$$

onde  $k \neq j$

$$\left( \text{DIF}_{i,j,k}^V \right)^{\text{medio}} = \frac{\sum_{j=1}^{nc} \sum_{k=1}^{nc} \text{DIF}_{i,j,k}^V \cdot y_{i,j} \cdot y_{i,k}}{\sum_{j=1}^{nc} \sum_{k=1}^{nc} y_{i,j} \cdot y_{i,k}} \quad (\text{III.65})$$

onde  $k \neq j$

$PM_i^{\text{mist},V}$  é calculado pela equação (III.35).

### III.11 Coeficiente de transferência de energia na fase líquida

Na fase líquida, o cálculo de  $hc_i^L$  é feito utilizando a analogia da penetração.

$$hc_i^L = \left( kb_{i,j,k}^L \right)^{\text{medio}} \cdot Cp_i^{\text{mist},L} \cdot \sqrt{\frac{a_i}{\left( \text{DIF}_{i,j,k}^L \right)^{\text{medio}}}} \quad (\text{III.66})$$

Introduzindo a área interfacial da mesma maneira que na fase vapor:

$$hc_i^L \cdot a_i = \left( kb_{i,j,k}^L \cdot a_i \right)^{\text{medio}} \cdot Cp_i^{\text{mist},L} \cdot \sqrt{\frac{\alpha_i}{\left( \text{DIF}_{i,j,k}^L \right)^{\text{medio}}}} \quad (\text{III.67})$$

onde  $\alpha_i$  é a difusividade térmica definida como:

$$\alpha_i = \frac{ct_i^{\text{mist},L} \cdot PM_i^{\text{mist},L}}{\rho_i^{\text{mist},L} \cdot Cp_i^{\text{mist},L}} \quad (\text{III.68})$$

onde  $\rho_i^{\text{mist}}$  é a densidade de mistura no estágio e  $ct_i^{\text{mist}}$  é a condutividade térmica da mistura no estágio correspondente.

$$\left( kb_{i,j,k}^L \cdot a_i \right)^{\text{medio}} = \frac{\sum_{j=1}^{nc} \sum_{k=1}^{nc} kb_{i,j,k}^L \cdot a_i \cdot x_{i,j} \cdot x_{i,k}}{\sum_{j=1}^{nc} \sum_{k=1}^{nc} x_{i,j} \cdot x_{i,k}} \quad (\text{III.69})$$

$$\left( DIF_{i,j,k}^L \right)^{\text{medio}} = \frac{\sum_{j=1}^{nc} \sum_{k=1}^{nc} DIF_{i,j,k}^L \cdot x_{i,j} \cdot x_{i,k}}{\sum_{j=1}^{nc} \sum_{k=1}^{nc} x_{i,j} \cdot x_{i,k}} \quad (\text{III.70})$$

$PM_i^{\text{mist,L}}$  é calculado pela equação (III.36)

### III.12 Método do cálculo das propriedades físicas

Também serão mostradas as equações e modelos utilizados para os cálculos das constantes de equilíbrio e entalpias das fases líquida e vapor.

#### III.12.1 Propriedades físicas

##### III.12.1.1 Densidade da fase vapor

###### III.12.1.1.1 Densidade do componente puro na fase vapor

A densidade do vapor é calculada através da equação dos gases ideais corrigida pelo fator de compressibilidade para gases reais (Reid et al., 1987):

$$\rho_{i,j}^v = \frac{P_i \cdot PM_j}{Z_{i,j} \cdot R \cdot T_i} \quad (\text{III.71})$$

Onde  $R = 82,06 \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ .

###### III.12.1.1.2 Cálculo do fator de compressibilidade para o componente puro

Para um vapor real, a não idealidade é convenientemente expressa pelo fator de compressibilidade ( $Z_{i,j}$ ):

$$Z_{i,j} = \frac{P_i \cdot V_{i,j}}{R \cdot T_i} \quad (\text{III.72})$$

A equação Virial escrita como uma série de potência em  $P_i$  e truncada para conter até o 2º coeficiente Virial é utilizada para o cálculo do fator de compressibilidade (outras equações para a fase vapor poderão ser usadas):

$$Z_{i,j} = 1 + \frac{B_{\text{virial}}_{i,j} \cdot P_i}{R \cdot T_i} \quad (\text{III.73})$$

O 2º coeficiente Virial é calculado através das propriedades críticas tabeladas (Reid et al., 1987).

$$\frac{B_{virial}_{i,j} \cdot P_j^C}{R \cdot T_j^C} = B_{virial}_{i,j}^0 + \omega_j \cdot B_{virial}_{i,j}^1 \quad (III.74)$$

Rearranjando a equação (III.75) obtém-se o  $B_{virial}_{i,j}$  :

$$B_{virial}_{i,j} = \frac{R \cdot T_j^C}{P_j^C} \cdot (B_{virial}_{i,j}^0 + \omega_j \cdot B_{virial}_{i,j}^1) \quad (III.75)$$

$$B_{virial}_{i,j}^0 = 0,083 - \frac{0,422}{(T_{i,j}^R)^{1,6}} \quad (III.76)$$

$$B_{virial}_{i,j}^1 = 0,139 - \frac{0,172}{(T_{i,j}^R)^{4,2}} \quad (III.77)$$

$$T_{i,j}^R = \frac{T_i}{T_j} \quad (III.78)$$

$$P_{i,j}^R = \frac{P_i}{P_j} \quad (III.79)$$

### III.12.1.1.3 Densidade de mistura na fase vapor

Para uma mistura real, a equação (III.72) é utilizada substituindo  $Z_{i,j}$  por  $Z_i^{mist}$  e  $PM_j$  por  $PM_i^{mist,V}$  :

$$\rho_i^{mist,V} = \frac{P_i \cdot PM_i^{mist,V}}{Z_i^{mist} \cdot R \cdot T_i} \quad (III.80)$$

$$PM_i^{mist,V} = \sum_{j=1}^{nc} y_{i,j} \cdot PM_j \quad (III.81)$$

### III.12.1.1.4 Cálculo do fator de compressibilidade para a mistura

A equação (III.74) é utilizada substituindo-se  $B_{virial}_{i,j}$  por  $B_{virial}_i^{mist}$  :

$$Z_i^{\text{mist}} = 1 + \frac{B_{\text{virial}}^{\text{mist}} \cdot P_i}{R \cdot T_i} \quad (\text{III.82})$$

Para o cálculo do 2º coeficiente Virial para a mistura utilizam-se as equações abaixo:

$$B_{\text{virial}}^{\text{mist}} = \sum_{j=1}^{\text{nc}} \sum_{k=1}^{\text{nc}} y_{i,j} \cdot y_{i,k} \cdot B_{\text{virial}}^{\text{BB}} \quad (\text{III.83})$$

$$\frac{B_{\text{virial}}^{\text{BB}} \cdot P_{j,k}^{\text{C}}}{R \cdot T_{j,k}^{\text{C}}} = B_{\text{virial}}^{\text{BB}} + \omega \omega_{j,k} B_{\text{virial}}^{\text{BB}} \quad (\text{III.84})$$

$$B_{\text{virial}}^{\text{BB}} = \frac{R \cdot T_{j,k}^{\text{C}}}{P_{j,k}^{\text{C}}} \cdot \left( B_{\text{virial}}^{\text{BB}} + \omega \omega_{j,k} B_{\text{virial}}^{\text{BB}} \right) \quad (\text{III.85})$$

$$B_{\text{virial}}^{\text{BB}} = 0,083 - \frac{0,422}{\left( T_{i,j,k}^{\text{R}} \right)^{1,6}} \quad (\text{III.86})$$

$$B_{\text{virial}}^{\text{BB}} = 0,139 - \frac{0,172}{\left( T_{i,j,k}^{\text{R}} \right)^{4,2}} \quad (\text{III.87})$$

Para se calcular  $T_{j,k}^{\text{C}}$ ,  $P_{j,k}^{\text{C}}$ ,  $V_{j,k}^{\text{C}}$ ,  $Z_{j,k}^{\text{C}}$  e  $\omega \omega_{j,k}$  são utilizadas as seguintes regras (Reid et alii, 1987):

$$V_{j,k}^{\text{C}} = \left( \frac{\left( V_j^{\text{C}} \right)^{1/3} + \left( V_k^{\text{C}} \right)^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (\text{III.88})$$

$$\omega \omega_{j,k} = \frac{\omega_k + \omega_j}{2} \quad (\text{III.89})$$

$$ZZ_{j,k}^C = \frac{Z_j^C + Z_k^C}{2} \quad (\text{III.90})$$

$$TT_{j,k}^C = (T_j^C \cdot T_k^C)^{0,5} \cdot (1 - k'_{j,k}) \quad (\text{III.91})$$

$$PP_{j,k}^C = \frac{ZZ_{j,k}^C \cdot R \cdot TT_{j,k}^C}{VV_{j,k}^C} \quad (\text{III.92})$$

Para moléculas que não diferem muito no tamanho e na estrutura química, a constante binária  $k'_{j,k}$  pode ser considerada igual a zero. Valores de  $k'_{j,k}$  para uma variedade de sistemas binários foram publicados (Tarakad e Danner, 1977).

Para binários onde ambos os componentes caem numa dessas categorias: hidrocarbonetos, gases raros, gases permanentes, monóxidos de carbono,  $k'_{j,k}$  pode ser estimado por:

$$k'_{j,k} = 1 - \frac{8 \cdot (V_j^C \cdot V_k^C)^{1/2}}{\left( (V_j^C)^{1/3} + (V_k^C)^{1/3} \right)^3} \quad (\text{III.93})$$

### III.12.1.2 Densidade da fase líquida

#### III.12.1.2.1 Densidade do componente puro na fase líquida

A densidade do líquido puro é calculada através da correlação de Goyal et al. (Perry et al., 1986) que exige apenas o conhecimento das propriedades críticas:

$$\rho_{i,j}^L = \frac{P_j^C \cdot PM_j}{T_j^C} \left( \frac{0,0653}{(Z_j^C)^{0,773}} - 0,09 \cdot T_{i,j}^R \right) \quad (\text{III.94})$$

Na equação (III.95), para  $T_{i,j}^R \leq 0.8$ , os desvios médio e máximo são da ordem de 2% e 4%, respectivamente.

### III.12.1.2.2 Densidade da mistura na fase líquida

Para o cálculo da densidade da mistura é utilizada a seguinte equação:

$$\rho_i^{\text{mist,L}} = \sum_{j=1}^{\text{nc}} x_{i,j} \cdot \rho_{i,j}^{\text{L}} \quad (\text{III.95})$$

### III.12.2 Viscosidade da fase vapor

#### III.12.2.1 - Viscosidade do componente puro na fase vapor

A fórmula de Bromley e Wilke (Perry et al., 1986) para o cálculo das viscosidades dos gases e vapores puros em pressões baixas é utilizada. O erro médio é de 3 % e o erro máximo é de aproximadamente 13 % .

A viscosidade do componente puro é função apenas das propriedades críticas e da temperatura e é dada por:

$$\mu_{i,j}^{\text{V}} = \frac{33,3 \cdot 10^{-4} \cdot (\text{PM}_j \cdot T_j^{\text{C}})^{0,5}}{(V_j^{\text{C}})^{2/3}} f(1,33 T_{i,j}^{\text{R}}) \quad (\text{III.96})$$

A função  $f(1,33 T_{i,j}^{\text{R}})$  é representada analiticamente pela equação de Scheibel:

$$f(1,33 T_{i,j}^{\text{R}}) = 1,058 \cdot (T_{i,j}^{\text{R}})^{0,645} - \frac{0,261}{(1,9 \cdot T_{i,j}^{\text{R}})^{0,9 \cdot \log(1,9 \cdot T_{i,j}^{\text{R}})}} \quad (\text{III.97})$$

A equação de Scheibel deve ser aplicada para  $T_{i,j}^{\text{R}} > 0,3$ .

#### III.12.2.2 Viscosidade da mistura na fase vapor

Para o cálculo da viscosidade da mistura gasosa em pressões baixas, é utilizada a seguinte equação (Perry et al., 1986) :

$$\mu_i^{\text{mist,V}} = \frac{\sum_{j=1}^{\text{nc}} y_{i,j} \cdot \mu_{i,j}^{\text{V}} \cdot (\text{PM}_j)^{1/2}}{\sum_{j=1}^{\text{nc}} y_{i,j} \cdot (\text{PM}_j)^{1/2}} \quad (\text{III.98})$$

Esta equação foi bem verificada com misturas de hidrocarbonetos e os desvios médios são de 1,5 % e os máximos da ordem de 5 %. A equação não se aplica para misturas gasosas que contenham hidrogênio.

### III.12.3 Viscosidade na fase líquida

#### III.12.3.1 Viscosidade do componente puro na fase líquida.

Para o cálculo da viscosidade do líquido puro utiliza-se o método de Orrick e Erbar (Reid et al., 1987). O método emprega a técnica de contribuição de grupos para estimar  $AV_j$  e  $BV_j$ .

$$\ln\left(\frac{\mu_{i,j}^L}{\rho_{i,j}^L \cdot PM_j}\right) = \left(AV_j + \frac{BV_j}{T_i}\right) \quad (\text{III.99})$$

$$\mu_{i,j}^L = \rho_{i,j}^L \cdot PM_j \cdot \exp\left(AV_j + \frac{BV_j}{T_i}\right) \quad (\text{III.100})$$

Os valores de  $AV_j$  e  $BV_j$  são calculados utilizando-se a tabela III.1 (Reid et al., 1987).  $\rho_{i,j}^L$  é a densidade do componente puro à temperatura de 20°C. Para líquidos que têm o ponto normal de ebulição menor que 20°C, utiliza-se o valor de  $\rho_{i,j}^L$  na temperatura de ebulição e para os líquidos que têm ponto de congelamento acima de 20°C,  $\rho_{i,j}^L$  deve ser calculado na temperatura de congelamento. O desvio médio é de 15 % e a equação não se aplica a compostos contendo nitrogênio e enxofre.

Tabela III.1 Determinação de  $AV_j$  e  $BV_j$  pelo método de Contribuição de Grupos de Orrick e Erbar (Reid et al., 1987)

GRUPO	$AV_j$	$BV_j$
átomos de carbono	$-(6,95 + 0,21 n_{CARB})$	$275 + 99 n_{CARB}$
$R_3C-$	-0,15	35
$R_4C-$	-1,20	400
dupla ligação	0,24	-90
anel com 5 membros	0,10	32
anel com 6 membros	-0,45	250
anel aromático	0	20
substituição orto	-0,12	100
substituição meta	0,05	-34
substituição para	-0,01	-5
cloro	-0,61	220
bromo	-1,25	365
iodo	-1,75	400
-OH	-3,00	1600
-COO-	-1,00	420
-O-	-0,38	140
-C=O	-0,50	350
-COOH	-0,90	770

$n_{CARB}$  é o número de carbonos na molécula e não inclui os que aparecem nos grupos acima.

### III.12.3.2 Viscosidade da mistura na fase líquida

Para uma mistura na fase líquida, a viscosidade é calculada pela seguinte equação:

$$\mu_i^{misl,L} = \sum_{j=1}^{nc} X_{i,j} \cdot \mu_{i,j}^L \quad (III.101)$$

### III.12.4 Difusividade na fase vapor

Para o cálculo da difusividade na fase vapor, a seguinte equação semi-empírica (McCabe et al., 1985) é utilizada:

$$DIF_{i,j,k}^V = \frac{0,01498 \cdot T_i^{1,81} \cdot \left( \frac{1}{PM_j} + \frac{1}{PM_k} \right)^{0,5}}{P_i \cdot (T_j^C \cdot T_k^C)^{0,1405} \cdot \left( \left( V_j^C \right)^{0,4} + \left( V_k^C \right)^{0,4} \right)^2} \quad (III.102)$$

A pressões abaixo de 5 atm, a difusividade do vapor pode ser considerada independente da concentração.

### III.12.5 Difusividade na fase líquida

#### III.12.5.1 Difusividade à diluição infinita na fase líquida

A difusividade de soluções líquidas diluídas podem ser calculadas pela equação de Wilke e Change (Reid et al., 1987).

$DIF_{i,j,k}^0$  é o coeficiente de difusão de  $j$  (soluto) difundindo numa solução de essencialmente  $k$  (solvente) puro. Em trabalhos de engenharia, entretanto,  $DIF_{i,j,k}^0$  é assumido como representativo até mesmo para concentrações de  $j$  de até 5 % e às vezes 10 % dos moles totais:

$$DIF_{i,j,k}^0 = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} \cdot (FAS_k \cdot PM_k)^{1/2} \cdot T_i}{\mu_{i,k}^L \cdot (V_{i,j}^B)^{0,6}} \quad (III.103)$$

O volume líquido molar a temperatura normal de ebulição ( $V_{i,j}^B$ ) é calculado pelo método de Tyn e Calus (Reid et al., 1987), onde o erro médio é de 3 %, exceto para gases de baixo ponto de ebulição (He, H<sub>2</sub>, Ne, Ar, Kr) e alguns componentes polares de nitrogênio e fósforo (HCN, PH<sub>3</sub>):

$$V_{i,j}^B = 0,285 \cdot (V_j^C)^{1,048} \quad (III.104)$$

$FAS_k$  é o fator de associação do solvente segundo a tabela III.2.

Tabela III.2 Fator de Associação do Solvente (Reid et alii, 1987)

Composto	FAS <sub>k</sub>
água	2,6
metanol	1,9
etanol	1,5
outros	1,0

### III.12.5.2 Influência da composição na difusividade na fase líquida

Como é possível observar na equação (III.104), a diluição infinita de j em k não é igual a de k em j como acontece para o coeficiente de difusividade de mistura gasosas binárias.

Para se considerar a concentração, correlaciona-se o efeito da composição no coeficiente de difusividade líquido pela equação de Vignes (Reid et al., 1987):

$$DIF_{i,j,k}^L = \alpha_{i,j} \cdot \left( (DIF_{i,j,k}^0)^{x_{i,k}} \cdot (DIF_{i,k,j}^0)^{x_{i,j}} \right) \quad (III.105)$$

onde  $\alpha_{i,j}$  é uma correção termodinâmica dada por:

$$\alpha_{i,j} = 1 + \left( \frac{\partial \ln \gamma_{i,j}}{\partial \ln x_{i,j}} \right)_{T_i, P_i} \quad (III.106)$$

O autor aplicou esta correlação para muitos sistemas, e com exceção de misturas fortemente associadas, excelentes resultados foram obtidos.

## III.12.6 Capacidade calorífica na fase vapor

### III.12.6.1 Capacidade calorífica para o componente puro na fase vapor

Para baixas pressões, um gás real pode ser aproximado por um gás ideal (Reid et alii, 1987) logo:

$$Cp_{i,j}^V = Cp_{i,j}^0 \quad (III.107)$$

$Cp_{i,j}^0$  (capacidade calorífica isobárica para um gás ideal) pode ser calculada através da equação abaixo onde as constantes CPVAPA, CPVAPB, CPVAPC, CPVAPD são tabeladas (Reid et al., 1987):

$$Cp_{i,j}^0 = CPVAPA_j + CPVAPB_j \cdot T_i + CPVAPC_j \cdot T_i^2 + CPVAPD_j \cdot T_i^3 \quad (III.108)$$

### III.12.6.2 Capacidade calorífica da mistura na fase vapor

A capacidade calorífica de uma mistura na fase vapor é dada pela equação abaixo:

$$C_{p_i}^{\text{mist,V}} = \sum_{j=1}^{nc} y_{i,j} \cdot C_{p_{i,j}}^V \quad (\text{III.109})$$

### III.12.7 Capacidade calorífica na fase líquida

#### III.12.7.1 - Capacidade calorífica do componente puro na fase líquida

O método de Rowlinson-Bondi (Reid et al., 1987) é usado para cálculo do  $C_{p_{i,j}}^L$  de compostos apolares ou levemente polares:

$$\frac{C_{p_{i,j}}^L - C_{p_{i,j}}^0}{R} = 1,45 + 0,45 \cdot (1 - T_{i,j}^R)^{-1} + 0,25 \cdot \omega_j \cdot (17,11 + 25,2 \cdot (1 - T_{i,j}^R)^{1/3} \cdot T_{i,j}^R)^{-1} + 1,742 \cdot (1 - T_{i,j}^R)^{-1} \quad (\text{III.110})$$

Onde  $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ .

A equação (III.110) tem erros abaixo de 5% com exceção de álcoois onde não pode ser aplicada.

Tabela III.3 - Contribuição de Grupo pelo Método de Missenard para Determinação da Capacidade Calorífica na Fase Líquida - Valores de  $K^{\text{CP}}$ .

GRUPO	Temperatura (K) x $K^{\text{CP}}$					
	248 K	273 K	298 K	323 K	348 K	373 K
-H	12,5	13,4	14,6	15,5	16,7	18,8
-CH <sub>3</sub>	38,5	40,0	41,6	43,5	45,8	48,3
-CH <sub>2</sub>	27,2	27,6	28,2	29,1	29,9	31,0
-CH-	20,9	23,8	24,9	25,7	26,6	28,0
-C-	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	--
-OH	27,2	33,5	43,9	52,3	61,7	71,1

No caso de um álcool, utiliza-se o método de Contribuição de Grupos de Missenard (Reid et al., 1987). Para temperaturas diferentes das tabeladas (Tabela III.3), faz-se uma interpolação linear entre as duas temperaturas mais próximas:

$$\frac{T_2 - T_1}{T_2 - T_1} = \frac{K_2^{\text{CP}} - K_1^{\text{CP}}}{K_2^{\text{CP}} - K_1^{\text{CP}}} \quad (\text{III.111})$$

Onde  $T_1 < T_i < T_2$ .

### III.12.7.2 Capacidade calorífica da mistura na fase líquida

Para o cálculo da capacidade calorífica de uma mistura na fase líquida utiliza-se a seguinte equação :

$$Cp_i^{misl,L} = \sum_{j=1}^{nc} x_{i,j} \cdot Cp_{i,j}^L \quad (\text{III.112})$$

### III.12.8 Condutividade térmica na fase vapor

#### III.12.8.1 Condutividade térmica do componente puro na fase vapor

Para o cálculo da condutividade térmica do vapor, utiliza-se o método de Chung et al. (Reid et al., 1987) para pressões baixas:

$$ct_{i,j}^V = \frac{3,75 \cdot 10^{-2} \cdot d_{i,j}^{CT} \cdot \mu_{i,j}^V \cdot Cv_{i,j}}{PM_j \cdot (Cv_{i,j} / R)} \quad (\text{III.113})$$

$$d_{i,j}^{CT} = 1 + a_{i,j}^{CT} \cdot \left( \frac{\left( 0,215 + 0,28288 \cdot a_{i,j}^{CT} - 1,061 \cdot b_{i,j}^{CT} + 0,26665 \cdot c_{i,j}^{CT} \right)}{0,6366 + b_{i,j}^{CT} \cdot c_{i,j}^{CT} + 1,061 \cdot a_{i,j}^{CT} \cdot b_{i,j}^{CT}} \right) \quad (\text{III.114})$$

$$a_{i,j}^{CT} = \frac{Cv_{i,j}}{R} - \frac{3}{2} \quad (\text{III.115})$$

$$b_{i,j}^{CT} = 0,7862 - 0,7109 \cdot \omega_j + 1,3168 \cdot \omega_j^2 \quad (\text{III.116})$$

$$c_{i,j}^{CT} = 2,0 + 10,5 \cdot \left( T_{i,j}^R \right)^2 \quad (\text{III.117})$$

$$Cv_{i,j} = Cp_{i,j}^V - 8,314 \quad (\text{III.118})$$

O termo  $b_{i,j}^{CT}$  é uma correlação empírica e somente se aplica para compostos apolares. Para compostos polares,  $b_{i,j}^{CT}$  igual a 0,758.

### III.12.8.2 Condutividade térmica da mistura na fase vapor

A condutividade térmica de uma mistura na fase vapor é calculada utilizando a seguinte equação (Perry et al., 1986):

$$ct_{i,j}^{mist,V} = \frac{\sum_{j=1}^{nc} y_{i,j} \cdot ct_{i,j}^V \cdot (PM_j)^{1/3}}{\sum_{j=1}^{nc} y_{i,j} \cdot (PM_j)^{1/3}} \quad (III.119)$$

O desvio médio da equação (III.129) é de 2 % e o máximo é de 5 %.

### III.12.9. Condutividade térmica da fase líquida

#### III.12.9.1 - Condutividade térmica do componente puro na fase líquida

A equação de Sato e Riedel (Reid et alii, 1987) é utilizada para se calcular a condutividade térmica do líquido:

$$ct_{i,j}^L = \frac{\left( 10^{-2} \cdot \frac{1,11}{PM_j^{1/2}} \right) \cdot [3 + 20 \cdot (1 - T_{i,j}^R)^{2/3}]}{3 + 20 \cdot (1 - T_j^{BR})^{2/3}} \quad (III.120)$$

Onde  $T^B$  é a temperatura de bolha do componente  $j$  e  $T^{BR}$  a temperatura reduzida deste componente.

$$T_j^{BR} = \frac{T_j^B}{T_j^C} \quad (III.121)$$

#### III.12.9.2 - Condutividade térmica da mistura na fase líquida

A condutividade térmica de uma mistura na fase líquida é calculada pela seguinte equação:

$$ct_{i,j}^{mist,L} = \sum_{j=1}^{nc} X_{i,j} \cdot ct_{i,j}^L \quad (III.122)$$

### III.13 Propriedades termodinâmicas

#### III.13.1 Constante de equilíbrio

A constante de equilíbrio ( $K_{eq}$ ) é calculada por:

$$y_{i,j} \cdot \phi_{i,j} \cdot P_i = \gamma_{i,j} \cdot x_{i,j} \cdot f_{i,j}^0 \quad (\text{III.123})$$

Considerando-se o fator de Poyting igual a 1 e o coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na saturação igual a 1, tem-se:

$$K_{eq_{i,j}} = \frac{y_{i,j}}{x_{i,j}} \quad (\text{III.124})$$

$$K_{eq_{i,j}} = \frac{P_{i,j}^{VAP} \cdot \gamma_{i,j}}{P_i \cdot \phi_{i,j}} \quad (\text{III.125})$$

#### III.13.2 Pressão de Vapor

A correlação proposta por Antoine é muito utilizada dentro dos limites de temperatura estabelecidos para a sua aplicação (podem ser usadas quaisquer outras equações dentro dos limites da validade):

$$\ln \left( P_{i,j}^{VAP} \cdot 760 \right) = VAPA_j - \frac{VAPB_j}{T_i + VAPC_j} \quad (\text{III.126})$$

$VAPA, VAPB, VAPC$  são tabelados (Reid et al., 1987).

$$P_{i,j}^{VAP} = \frac{\exp \left( VAPA_j - \frac{VAPB_j}{T_i + VAPC_j} \right)}{760} \quad (\text{III.127})$$

### III.13.3 Coeficiente de fugacidade

O coeficiente de fugacidade da fase vapor é calculado através da equação Virial (Reid et. alii, 1987) (podem ser usadas quaisquer outras equações dentro dos limites da validade):

$$\ln \phi_{i,j} = \frac{P_i}{R \cdot T_i} \left( 2 \cdot \sum_{k=1}^{nc} y_{i,k} \cdot BB_{virial_{i,j,k}} - B_{virial_i}^{mist} \right) \quad (III.128)$$

$$\phi_{i,j} = \exp \left[ \frac{P_i}{R \cdot T_i} \left( 2 \cdot \sum_{k=1}^{nc} y_{i,k} \cdot BB_{virial_{i,j,k}} - B_{virial_i}^{mist} \right) \right] \quad (III.129)$$

### III.13.4 Coeficiente de atividade

O cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida é feito através do modelo do Uniquac (Reid et. alii, 1987).

Para misturas multicomponentes, o coeficiente de atividade do componente j é:

$$\ln \gamma_{i,j} = \ln \gamma_{i,j}^C + \ln \gamma_{i,j}^R \quad (III.130)$$

$$\ln \gamma_{i,j}^C = \ln \left( \frac{\Phi_{i,j}}{x_{i,j}} \right) + \frac{z^A}{2} \cdot q_j^A \cdot \ln \left( \frac{\theta_{i,j}}{\Phi_{i,j}} \right) + I_j^A - \frac{\Phi_{i,j}}{x_{i,j}} \cdot \sum_{k=1}^{nc} x_{i,k} \cdot I_k^A \quad (III.131)$$

$$\ln \gamma_{i,j}^R = q_j^A \cdot \left( 1 - \ln \left( \sum_{k=1}^{nc} \theta_{i,k} \cdot \tau_{i,k,j} \right) - \sum_{k=1}^{nc} \frac{\theta_{i,k} \cdot \tau_{i,j,k}}{\sum_{jj=1}^{nc} \theta_{i,jj} \cdot \tau_{i,jj,k}} \right) \quad (III.132)$$

$$I_j^A = \frac{z^A}{2} \cdot (r_j^A - q_j^A) - (r_j^A - 1) \quad (III.133)$$

onde

$$z^A = 10 \quad (III.134)$$

$$\theta_{i,j} = \frac{q_k^A \cdot x_{i,j}}{\sum_{k=1}^{nc} q_j^A \cdot x_{i,k}} \quad (III.135)$$

$$\Phi_{i,j} = \frac{r_j^A \cdot x_{i,j}}{\sum_{k=1}^{nc} r_k^A \cdot x_{i,k}} \quad (\text{III.136})$$

$$\tau_{i,k,j} = \exp\left(\frac{-\left(a_{i,k,j}^A + b_{i,k,j}^A \cdot T_i\right)}{R \cdot T_i}\right) \quad (\text{III.137})$$

Onde  $a^A$  e  $b^A$ , neste trabalho, são retirados do Simulador Hysim.

### III.13.5 Entalpia na fase vapor

#### III.13.5.1 Entalpia do componente puro na fase vapor

A entalpia de um vapor ideal puro a uma dada temperatura é calculada em relação a uma temperatura de referência  $T_0$  pela seguinte equação:

$$h_{i,j}^{\text{Ideal}} = \int_{T_0}^{T_i} C_{p_{i,j}}^0 \cdot dT_i \quad (\text{III.138})$$

Onde  $C_{p_{i,j}}^0$  é a capacidade calorífica do componente puro à pressão constante para um gás ideal e que se relaciona com a temperatura pela equação (III.109).

Substituindo-se a equação (III.109) na equação (III.138) têm-se:

$$h_{i,j}^{\text{Ideal}} = CPVAPA_j \cdot (T_i - T_0) + CPVAPB_j \cdot \frac{(T_i^2 - T_0^2)}{2} + CPVAPC_j \cdot \frac{(T_i^3 - T_0^3)}{3} + CPVAPD_j \cdot \frac{(T_i^4 - T_0^4)}{4} \quad (\text{III.139})$$

A temperatura de referência é  $T_0 = 25^\circ\text{C}$  (298,15 K).

No cálculo da entalpia da fase vapor real existe um desvio da entalpia ideal que pode ser calculado a partir de uma equação de estado. A entalpia de um vapor real é dada por :

$$h_{i,j}^V = h_{i,j}^{\text{Ideal}} + \Delta h_{i,j}^V \quad (\text{III.140})$$

Onde  $\Delta h_{i,j}^V$  é a correção molar de entalpia para um vapor à temperatura ( $T_i$ ) e pressão ( $P_i$ ) em relação a um vapor ideal às mesmas temperaturas e composição. Esta correção é dada por (Prausnitz et alii, 1980):

$$\Delta h_{i,j}^V = \int_0^{P_i} \left( V_{i,j} - T_i \cdot \left( \frac{\partial V_{i,j}}{\partial T_i} \right)_{P_i, Y_{i,j}} \right) dP_i \quad (\text{III.141})$$

Utilizando a equação virial, truncada após o segundo coeficiente.

$$Z_{i,j} = 1 + \frac{B_{\text{virial}}_{i,j} \cdot P_i}{R \cdot T_i} \quad (\text{III.142})$$

$$V_{i,j} = \frac{Z_{i,j} \cdot R \cdot T_i}{P_i} = \frac{R \cdot T_i}{P_i} \left( 1 + \left( \frac{B_{\text{virial}}_{i,j} \cdot P_i}{R \cdot T_i} \right) \right) = \frac{R \cdot T_i}{P_i} + B_{\text{virial}}_{i,j} \quad (\text{III.143})$$

$$\Delta h_{i,j}^V = \int_0^{P_i} \left( \frac{R \cdot T_i}{P_i} + B_{\text{virial}}_{i,j} - T_i \cdot \left( \frac{R}{P_i} + \frac{dB_{\text{virial}}_{i,j}}{dT_i} \right) \right) dP_i \quad (\text{III.144})$$

$$\Delta h_{i,j}^V = \int_0^{P_i} \left( B_{\text{virial}}_{i,j} - T_i \cdot \left( \frac{dB_{\text{virial}}_{i,j}}{dT_i} \right) \right) dP_i \quad (\text{III.145})$$

$$\Delta h_{i,j}^V = \left( B_{\text{virial}}_{i,j} - T_i \cdot \left( \frac{dB_{\text{virial}}_{i,j}}{dT_i} \right) \right) \cdot P_i \quad (\text{III.146})$$

A equação (III.146) é multiplicada por um fator de conversão apropriado:

$$\Delta h_{i,j}^V = 0,1013 \cdot \left( B_{\text{virial}}_{i,j} - T_i \cdot \left( \frac{dB_{\text{virial}}_{i,j}}{dT_i} \right) \right) \cdot P_i \quad (\text{III.147})$$

### III.13.5.2 Entalpia da Mistura na Fase Vapor

$$H_i^V = H_i^{\text{ideal}} + \Delta H_i^V \cdot F_i^V \quad (\text{III.148})$$

onde a entalpia da mistura ideal é:

$$H_i^{\text{ideal}} = \sum_{j=1}^{nc} F_j V_{i,j} \cdot h_{i,j}^{\text{ideal}} \quad (\text{III.149})$$

$\Delta H_i^V$  é calculado pela equação (III.156) substituindo-se  $B_{\text{virial}_{i,j}}$  por  $B_{\text{virial}_i^{\text{mist}}}$ :

$$\Delta H_i^V = 0,1013 \cdot \left( B_{\text{virial}_i^{\text{mist}}} - T_i \cdot \left( \frac{dB_{\text{virial}_i^{\text{mist}}}}{dT_i} \right) \right) \cdot P_i \quad (\text{III.150})$$

### III.13.6 Entalpia da fase líquida

#### III.13.6.1 Entalpia da fase líquida para componente puro

A entalpia da fase líquida real para componente puro é calculada pela seguinte equação:

$$h_{i,j}^L = h_{i,j}^{\text{Ideal}} + \Delta h_{i,j}^L \quad (\text{III.151})$$

O  $h_{i,j}^{\text{Ideal}}$  é o calculado pela equação (III.149) e  $\Delta h_{i,j}^L$  é a entalpia de vaporização.

#### III.13.6.2 Entalpia de vaporização

Para o cálculo do calor latente de vaporização na temperatura normal de ebulição para cada componente  $j$  em cada estágio  $i$  é utilizado o método de Riedel (Reid et alii, 1987). Para correção do calor latente a uma dada temperatura é utilizada a fórmula de Watson.

Método de Riedel :

$$\Delta h_{ij}^{LB} = 1,093 \cdot R \cdot T_j^C \cdot \left( T_{ij}^{BR} \cdot \frac{\ln(P_j^C \cdot 1,013) - 1,013}{0,93 - T_{ij}^{BR}} \right) \quad (\text{III.152})$$

Os erros são menores que 2 %. O valor de  $\Delta h_{i,j}^L$  pode ser calculado pela correlação de Watson que extrapola para outras temperaturas:

$$\Delta h_{ij}^{L2} = \Delta h_{ij}^{L1} \cdot \left( \frac{1 - T_{ij}^{R2}}{1 - T_{ij}^{R1}} \right)^{0,375} \quad (\text{III.153})$$

$$\Delta h_{ij}^L = \Delta h_{ij}^{LB} \cdot \left( \frac{1 - T_{ij}^R}{1 - T_{ij}^{BR}} \right)^{0,375} \quad (\text{III.154})$$

Substituindo-se a equação (III.152) na equação (III.154), tem-se:

$$\Delta h_{ij}^L = 1,093 \cdot R \cdot T_j^C \cdot \left( T_{ij}^{BR} \cdot \frac{\ln(P_j^C \cdot 1,013) - 1,013}{0,93 - T_{ij}^{BR}} \right) \cdot \left( \frac{1 - T_{ij}^R}{1 - T_{ij}^{BR}} \right) \quad (\text{III.155})$$

### III.13.6.3 Entalpia da fase líquida para mistura

A entalpia da mistura líquida é calculada pela equação abaixo:

$$H_i^L = H_i^{\text{Ideal}} - \Delta H_i^L + H_i^E \cdot F_i^L \quad (\text{III.156})$$

$$\Delta H_i^L = \sum_{j=1}^{nc} FV_{ij} \cdot \Delta h_{ij}^L \quad (\text{III.157})$$

$$H_i^{\text{Ideal}} = \sum_{j=1}^{nc} FLL_{ij} \cdot h_{ij}^{\text{Ideal}} \quad (\text{III.158})$$

### III.13.6.4 Entalpia Excedente

O cálculo da entalpia molar excedente  $H_i^E$  utilizando a equação UNIQUAC Prausnitz et alii, 1980) é dada pela equação abaixo:

$$H_i^E = \sum_{j=1}^{nc} \left( \frac{q_j^A \cdot X_{i,j}}{\sum_{k=1}^{nc} \theta_{i,k} \cdot \tau_{i,k,j}} \cdot \sum_{k=1}^{nc} \theta_{i,k} \cdot \tau_{i,k,j} \cdot a_{k,j}^A \right) \quad (\text{III.159})$$

$$\tau_{i,k,j} = \exp \left( - \frac{(a_{k,j}^A + b_{k,j}^A \cdot T_i)}{R \cdot T_i} \right) \quad (\text{III.160})$$

### III.14 Método de solução do sistema de equações

As equações MESH no estágio de equilíbrio podem ser resolvidas por dois métodos:

- Método de convergência seqüencial - onde as equações são resolvidas em seqüência.
- Método de convergência simultânea - onde as equações são resolvidas simultaneamente.

Os mesmos métodos para resolver as equações do modelo de equilíbrio podem ser utilizados para resolver as equações do modelo de estágios de não equilíbrio. Existem  $2nc+1$  equações na modelagem de equilíbrio e  $5nc+3$  na de não equilíbrio, mas o método de solução é o mesmo.

Nesse trabalho, as equações são resolvidas simultaneamente utilizando o método de convergência de Newton-Raphson.

#### III.14.1 Método de Newton-Raphson

As funções (FD) chamadas funções discrepância são as medidas quantitativas das falhas nas variáveis independentes em satisfazer as condições físicas na coluna.

$$\overline{FD}(\overline{X}) = \begin{bmatrix} \overline{FD}_1 \\ \vdots \\ \overline{FD}_{nst} \end{bmatrix} = 0 \quad (\text{III.161})$$

$$\overline{X} = \begin{bmatrix} \overline{X}_1 \\ \vdots \\ \overline{X}_{nst} \end{bmatrix} \quad (\text{III.162})$$

Onde  $\overline{X}_i$  é o vetor de variáveis do prato  $i$  e  $\overline{FD}_i$  é o vetor de funções discrepância do prato  $i$ .

As equações são resolvidas, utilizando convergência simultânea de todas as variáveis independentes. Resolver estas equações significa encontrar o conjunto de valores das variáveis independentes  $\overline{X}$ , o qual torna o conjunto das funções discrepância igual a zero:

$$\overline{FD}(\overline{X}) = 0 \quad (\text{III.163})$$

No método de iteração de Newton-Raphson, um novo conjunto de valores das variáveis independentes é gerado a partir de uma estimativa prévia, da seguinte maneira:

$$\overline{X}_R = \overline{X}_{R-1} - \frac{\overline{FD}_{R-1}(\overline{X}_{R-1})}{\left( \frac{\partial \overline{FD}}{\partial \overline{X}} \right)} \quad (\text{III.164})$$

Quando  $\overline{X}_R - \overline{X}_{R-1}$ , é suficientemente pequeno, o valor correto de  $\overline{X}$  é encontrado. Os valores iniciais das variáveis independentes  $\overline{X}$  precisam ser fornecidos.

$\left( \frac{\partial \overline{FD}}{\partial \overline{X}} \right)$  é a matriz das derivadas parciais de todas as funções em relação a todas

as variáveis e é dada por:

$$\left( \frac{\partial \overline{FD}}{\partial \overline{X}} \right) = \begin{bmatrix} \left( \frac{\partial \overline{FD}_1}{\partial \overline{X}_1} \right) & \left( \frac{\partial \overline{FD}_1}{\partial \overline{X}_2} \right) & \dots & \left( \frac{\partial \overline{FD}_1}{\partial \overline{X}_{nst}} \right) \\ \left( \frac{\partial \overline{FD}_2}{\partial \overline{X}_1} \right) & \left( \frac{\partial \overline{FD}_2}{\partial \overline{X}_2} \right) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \left( \frac{\partial \overline{FD}_{nst}}{\partial \overline{X}_{nst}} \right) \end{bmatrix} \quad (\text{III.165})$$

$$\left( \frac{\partial \overline{FD}_i}{\partial \overline{X}_{ii}} \right) = \begin{bmatrix} \left( \frac{\partial \overline{FD}_{i,1}}{\partial \overline{X}_{ii,1}} \right) & \left( \frac{\partial \overline{FD}_{i,1}}{\partial \overline{X}_{ii,2}} \right) & \dots & \left( \frac{\partial \overline{FD}_{i,1}}{\partial \overline{X}_{ii,req}} \right) \\ \left( \frac{\partial \overline{FD}_{i,2}}{\partial \overline{X}_{ii,1}} \right) & \left( \frac{\partial \overline{FD}_{i,2}}{\partial \overline{X}_{ii,2}} \right) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \left( \frac{\partial \overline{FD}_{i,req}}{\partial \overline{X}_{ii,req}} \right) \end{bmatrix} \quad (\text{III.166})$$

Onde i e ii são os estágios que variam de 1 a nst.

O cálculo da Matriz Jacobiana (matriz das derivadas) é facilitado pelo fato de que as equações do prato i somente envolvem variáveis dos pratos i-1, i e i+1, então as derivadas parciais das funções no prato com relação às variáveis de todos os pratos que não esses três, são zero, como resultado, a matriz Jacobiana torna-se um bloco tridiagonal e assume uma forma mais fácil de ser resolvida reduzindo drasticamente a quantidade de armazenamento e o número de cálculos necessários, assim:

$$\left( \frac{\partial \overline{FD}}{\partial \overline{X}} \right) = \begin{bmatrix} B_1 & C_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ A_2 & B_2 & C_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A_3 & & & & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & & & & & & 0 & 0 \\ 0 & 0 & & & & & & 0 & 0 \\ 0 & 0 & & & & & & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & & & & & C_{rst-2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A_{rst-1} & B_{rst-1} & C_{rst-1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A_{rst} & B_{rst} \end{bmatrix} \quad (III.167)$$

onde

$$A_i = \left( \frac{\partial \overline{FD}_i}{\partial \overline{X}_{i-1}} \right) \quad (III.168)$$

$$B_i = \left( \frac{\partial \overline{FD}_i}{\partial \overline{X}_i} \right) \quad (III.169)$$

$$C_i = \left( \frac{\partial \overline{FD}_i}{\partial \overline{X}_{i+1}} \right) \quad (III.170)$$

A utilização do método de Newton Raphson às vezes é instável, especialmente se os valores iniciais das variáveis estão longe dos valores corretos. Como o método de Newton Raphson é baseado na linearização das equações, quanto mais perto da solução forem as estimativas iniciais melhor será o resultado. Estimativas iniciais muito afastadas podem levar o método à falha na convergência.

### III.15 Entrada de dados

Apesar do número de equações na modelagem de não equilíbrio ser maior ( $5nc+1$ ) que na do equilíbrio ( $2nc+1$ ), o número de graus de liberdade é o mesmo e, portanto, todos os dados fornecidos normalmente numa solução dos estágios de equilíbrio (número de estágios, localização do estágio de alimentação, vazão de alimentação, composição e temperatura de alimentação, posição e vazão de retiradas laterais) devem ser especificadas para uma simulação de estágios de não equilíbrio equivalente. Em adição, um número de parâmetros relativos ao equipamento deve ser especificado (diâmetro da

coluna, altura do vertedor, área de borbulhamento, etc) para calcular os coeficientes de transferência de massa e calor.

Numa simulação utilizando a modelagem de estágios de não equilíbrio é importante assegurar que a vazão especificada e as características do prato sejam consistentes com a operação da coluna, isto porque em colunas reais há a influência da vazão nos coeficientes de transferência de massa e calor e na hidráulica do prato. A especificação de uma razão inapropriada para as características hidráulicas da coluna, pode significar inundação da coluna.

### III.16 Estimativas iniciais dos perfis de composição e temperatura

Neste trabalho, os perfis de composição e temperatura obtidos simulando o sistema com a modelagem de estágios de equilíbrio são utilizados como estimativa inicial para a simulação com o modelo dos estágios de não equilíbrio. As composições iniciais nos seios das fases líquido e vapor ( $FLL_{i,j}$  e  $FVV_{i,j}$ ) para a modelagem dos estágios de não equilíbrio são igualados às composições obtidas com a modelagem de estágios de equilíbrio.

As frações molares na interface ( $x_{i,j}$  e  $y_{i,j}$ ) são consideradas iguais às do seio das fases. Os fluxos de transferência de massa ( $N_{i,j}$ ) são inicialmente fixados como  $10^{-5}$  (mol/segundo), com o sinal determinado pelo valor da constante de equilíbrio no estágio. Se  $Keq_{i,j} < 1$  a transferência é da fase vapor para a fase líquida e portanto  $N_{i,j}$  é positivo e se  $Keq_{i,j} > 1$  a transferência é da fase líquida para a fase vapor e  $N_{i,j}$  é negativo.

As temperaturas iniciais para as fases líquida e interface são igualadas às temperaturas fornecidas pelo modelo de estágios de equilíbrio e as temperaturas da fase vapor são igualadas às temperaturas do equilíbrio acrescidas de 1 K.

Para a modelagem de estágios de equilíbrio, as temperaturas iniciais são estimadas utilizando uma interpolação linear entre as temperaturas de ebulição dos componentes mais e menos voláteis e os fluxos totais são calculados assumindo fluxos constantes de estágio para estágio.

### III.17 Conclusões

Vale salientar que este modelo foi publicado em diversos congressos (European Symposium on Computer Aided Process Engineering, 1996; The First European Congress on Chemical Engineering; Italy, 1997; 11º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 1996; etc) e tem sido requerido por diversos pesquisadores de nível internacional.

O modelo matemático descrito para a simulação de colunas de destilação multicomponentes no estado estacionário envolvendo a modelagem dos estágios de não equilíbrio tem como características:

a) As equações de conservação de massa e energia são escritas para cada fase e resolvidas juntamente com as equações de transporte que descrevem os fenômenos de transferência na interface e é assumido o equilíbrio termodinâmico interfacial.

b) Os processos simultâneos de transferência de massa e de calor na interface são modelados pelos coeficientes de transferência. São eliminados os conceitos arbitrários da eficiência.

c) A resistência à transferência de massa e energia oferecida pelas fases fluidas ocorrem devido ao uso de equações de cada fase separadamente.

d) O modelo é formulado de tal forma que as equações e os métodos de solução são largamente independentes dos métodos usados para predizer os fluxos de massa e calor bem como as propriedades físicas e termodinâmicas do sistema.

e) As equações são melhor resolvidas simultaneamente usando o método de Newton ou métodos similares

# **CAPÍTULO IV**

## IV AVALIAÇÃO DO MODELO DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO

Neste Capítulo são apresentados os resultados das simulações feitas usando o software DISNON (Pescarini et alii, 1996) desenvolvido para a simulação de colunas de destilação multicomponente no estado estacionário para o modelo dos estágios de não equilíbrio descrito no Capítulo III deste trabalho e, os resultados comparados com os do modelo dos estágios de equilíbrio obtidos com as eficiências constantes de componentes e de prato.

### IV.1 Sistemas envolvidos e estimativas iniciais

Todos os sistemas envolvidos neste trabalho, número de estágios da coluna (NST) (ótimos e não ótimos), posição e temperatura de alimentação, fluxos de alimentação e as frações de alimentação, estão descritos na tabela IV.1. As especificações usadas para cada simulação serão descritas em cada gráfico do sistema avaliado.

Tabela IV.1: Características dos Sistemas Simulados (P = 1 atm)

Nº	Sistema	NST ótimo	NST não ótimo	Prato Alimentação ótimo/não ótimo	Fluxo de Alimentação (mol/h)	Frações de Alimentação e Temperatura de Alimentação	Temperatura do ponto de bolha (°C)
1	Octano/ Nonano Decano	30	45	18 / 30	1500.	0,4;0,3; 0,3 80°C	143,0642
2	Acetona/1-Propanol / Tolueno	30	50	12 / 25	600.	0,4; 0,3; 0,3 90°C	73,915
3	Pentano/Hexano Heptano	20	60	10 / 30	600.	0,333; 0,333; 0,334 / 40°C	61,815
4	Pentano/Hexano Heptano/Octano	24	65	13 / 40	1000.	0,25; 0,25; 0,25; 0,25 / 30°C	71,572
5	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> / n-Butano	25	55	15 / 25	600.	0,5; 0,5 / 65°C	13,357
6	Etanol/Propanol Água	20	40	10 / 20	1500.	0,333; 0,333; 0,334 / 40°C	82,831
7	Hexano/Octano	30	60	21 / 30	1500.	0,5; 0,5 / 60°C	87,492
8	Etanol/Água	21	50	11 / 20	1000.	0,5; 0,5 / 40°C	79,645
9	Água/n-Butanol	30	55	22 / 30	500.	0,5; 0,5 / 90°C	17,046
10	Butano/Hexano	15	45	5 / 20	500.	0,5; 0,5 / 30 °C	22,227
11	Butano/Pentano Hexano	20	60	11 / 30	1000.	0,4;0,3; 0,3 30°C	20,149
12	Acetona/Metanol Água	30	60	12 / 20	1000	0,4; 0,3; 0,3 45°C	60,112
13	Etanol / Água Etileno-Glicol (Solvente)	25	40	7 / 5 18 / 30	100. 175	0,5; 0,5; 0,0 / 80°C 0,0; 0,0; 1,0 / 120°C	79,645 -----
14	Acetona/MOH Água (Solvente)	22	70	5 / 3 10 / 45	120. 180.	0,5578; 0,4422; 0, 0,0; 0,0; 1,0	
15	Metano/Etano/ Butano/Propano/ Pentano/Hexano/ Heptano/Decano/ Undecano	32	60	12 / 35	1000.	0,1287; 0,4473; 0,1136; 0,1537; 0,0546; 0,465; 0,0554;0,0001; 0,0001	

No decorrer das análises presentes no texto, os sistemas usados serão referenciados pela numeração presente na Tabela IV.1. As especificações usadas para a convergência serão referenciadas no respectivo gráfico da mesma forma quando da variação das frações de alimentação ou quaisquer outras variações.

## IV.2 Análise dos resultados obtidos

Os perfis da composição nas fases líquida, vapor e na interface, os perfis de temperatura para as fases líquida, vapor e interface e os fluxos molares nas fases líquida e vapor obtidos do modelo dos estágios de não equilíbrio são descritos neste Capítulo. Em seguida, os perfis na fase líquida e vapor são comparados com os da modelagem de estágios de equilíbrio operada com a eficiência de Murphree no prato constante e com a eficiência dos componentes variáveis. Para este estudo, sistemas ideais e não ideais foram simulados com diferentes especificações em suas respectivas condições ótimas e não ótimas de operação, como descritos na Tabela IV.1.

A otimização consistiu na minimização da carga térmica, obtida através da variação da posição de alimentação. O número de estágios usados na simulação da coluna para os diversos sistemas foi também otimizado com base na determinação da estabilidade da carga térmica no refeedor com a variação de número de estágios na coluna. Para averiguar possível instabilidade na operação com os diversos sistemas, trabalhou-se com colunas não otimizadas com elevado número de estágios e posição de alimentação aleatória.

### IV.2.1 Sistemas 1 e 2

As equações (IV.1) são as expressões da resistência à transferência de calor nas fases líquida e vapor relacionadas com os coeficientes de transferência de calor descritos no Capítulo III deste trabalho.

$$R_v = \frac{1}{hc_i^v A} \qquad R_L = \frac{1}{hc_i^L A} \qquad (IV.1)$$

Onde  $R_v$  e  $R_L$  são as resistências devido à transferência de calor na fase vapor e líquida, respectivamente.

A análise dos perfis de temperatura presentes na Figura IV.1-a e IV.2-a, revelam a não existência de resistência à transferência de energia entre a interface e a fase líquida pois as temperaturas na fase líquida e na interface sobrepõem-se.

Este comportamento deve-se ao fato de os coeficientes de transferência de calor na fase líquida serem substancialmente maiores que os coeficientes de transferência na fase vapor (Figura IV.1) devido às altas condutividades térmicas na fase líquida e, como conseqüência, a temperatura na interface torna-se mais próxima da temperatura da fase líquida.

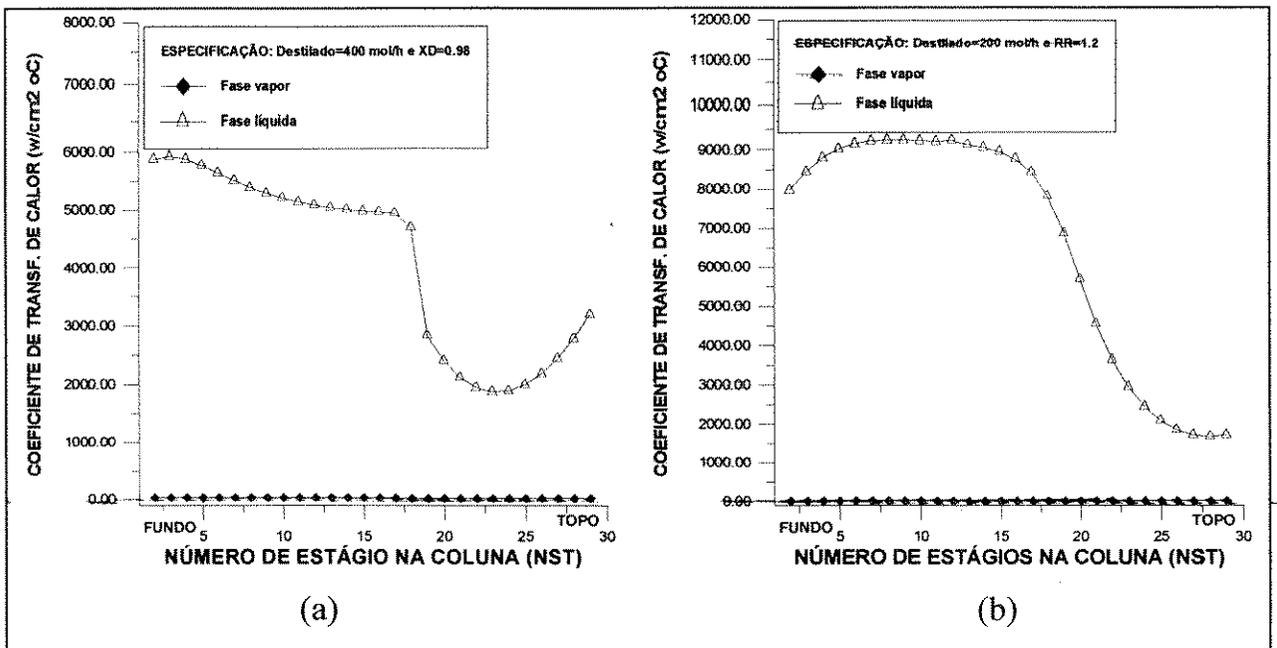


FIGURA IV.1: Perfis dos coeficientes de transferência de calor nas fases líquida e vapor na coluna de destilação (Sistemas 1 e 2)

Nos perfis das frações molares da fase líquida analisados neste trabalho, verifica-se que a resistência à transferência de massa é negligenciável, uma vez que as frações molares de líquido na interface e no seio da fase líquida são iguais (Figuras IV.2-b e IV.3-b). A fase vapor controla a resistência à transferência de massa pois os valores das frações molares de vapor na interface e no seio da fase vapor são diferentes (Pescarini, 1996), como se vê nas Figuras IV.2-c e IV.3-c.

Os fluxos de líquido e vapor na coluna de destilação diminuem do fundo para o topo com fortes perturbações na região de carga (Figura IV.2-d e IV.3-d). Este comportamento deve-se às condições térmicas e físicas de alimentação da coluna e as especificações usadas.

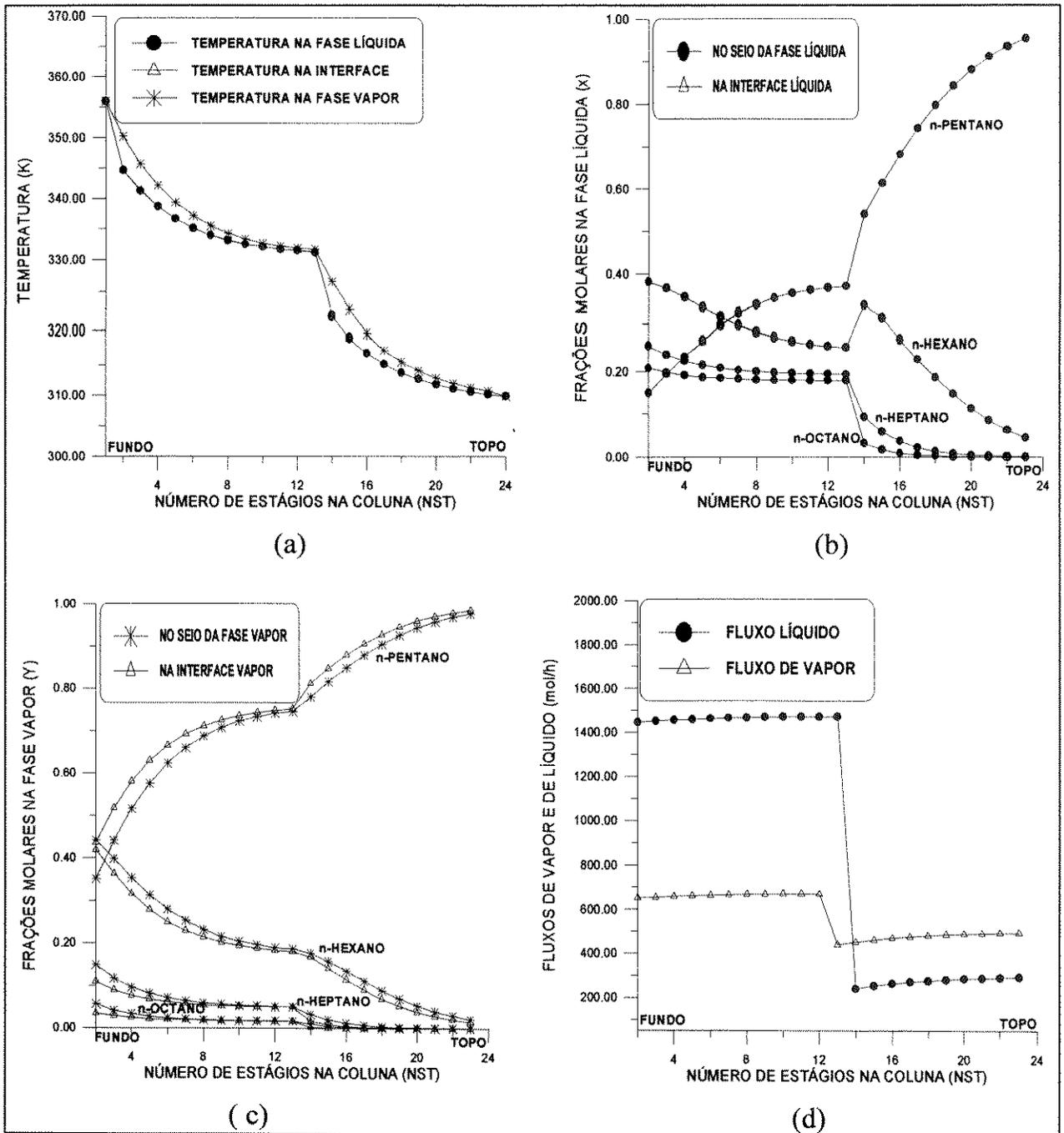


FIGURA IV.2: Perfis das frações molares, temperatura e fluxos de líquido e vapor obtidos da modelagem de estágios de não equilíbrio (sistema 4: Especificação: Destilado = 200 mol/h e  $XD=0.99$ )

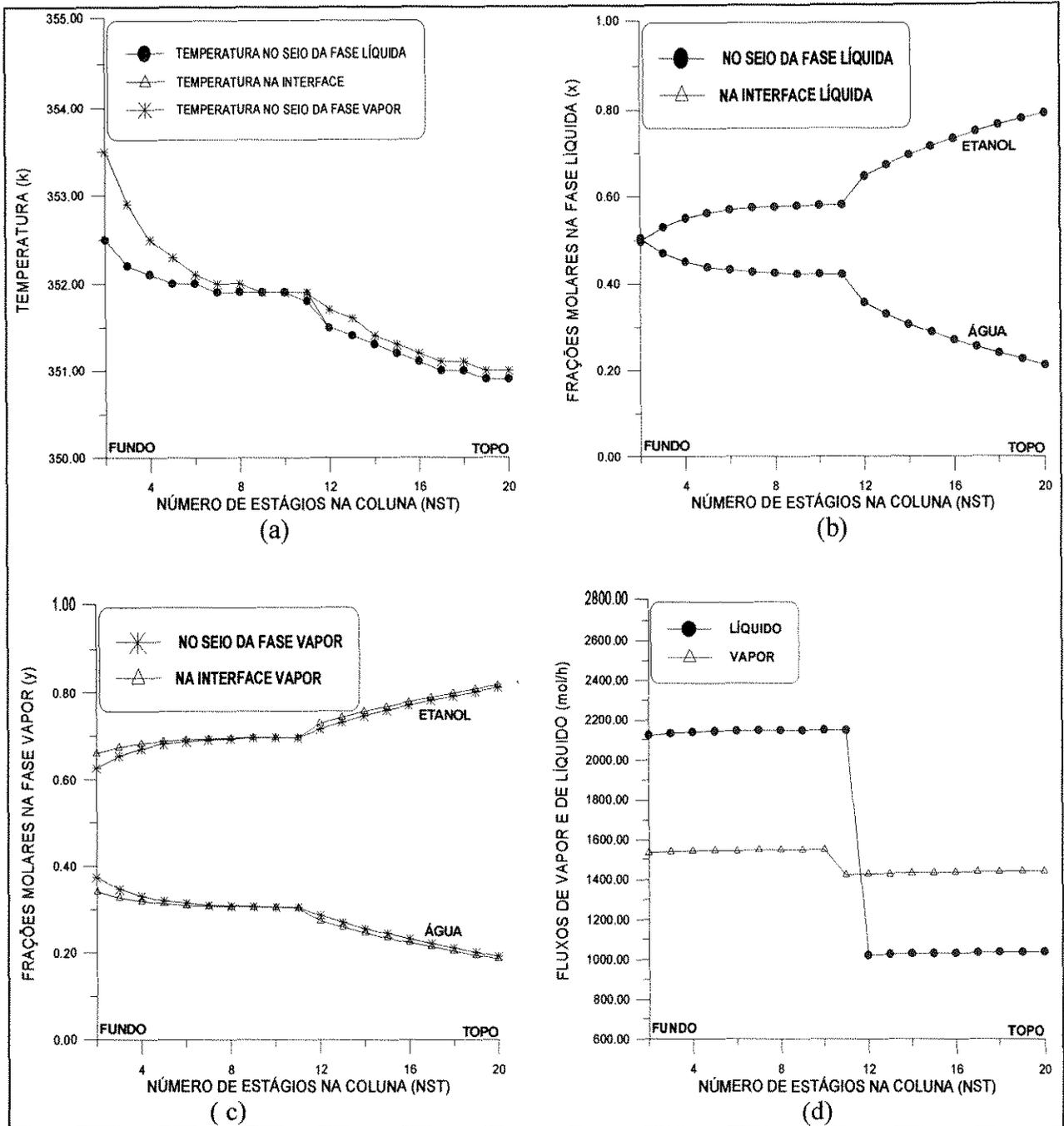


FIGURA IV.3: Perfis das frações molares, temperatura e fluxos de líquido e vapor obtidos da modelagem de estágios de não equilíbrio (sistema 8: Especificação: Destilado = 400 mol/h e  $RR=2.6$ )

### IV.3 Comparação com eficiências constantes

#### IV.3.1 Generalidades

O modelo de estágios de não equilíbrio é um modelo mais realístico e complexo pois nele estão envolvidos cálculos de propriedades físicas e térmicas do sistema, bem como a dimensão do equipamento (coluna). As equações de conservação são escritas para

cada fase independentemente e resolvidas juntamente com as equações de transporte que descrevem a transferência de massa e calor em misturas multicomponentes.

Este modelo, com potencialidade de representar o comportamento real da coluna de destilação, visto que possui a solução das suas equações baseadas nos métodos rigorosos que exploram tanto a estrutura geométrica do equipamento como as propriedades físicas dos sistemas envolvidos, será usado para validar as correlações estudadas, através de comparações entre os perfis gerados do modelo dos estágios de não equilíbrio e do modelo de equilíbrio operando com as correlações estudadas (Capítulo V), com as eficiência de prato constante e com as eficiências dos componentes variadas (neste Capítulo).

### **IV.3.2 Eficiência constante de 100%**

#### **IV.3.2.1 Sistema 3**

O sistema 3 é um sistema ternário e ideal, simulado nas condições ótimas de operação da coluna, descritas na Tabela IV.1, com especificação da fração molar do componente mais volátil (XD) no topo e do fluxo do destilado. Os resultados obtidos, presentes na figura IV.4, mostram um grande afastamento entre os perfis dos dois modelos. Devido às especificações usadas, os perfis sobrepõem-se no topo e no fundo da coluna.

Para investigar a precisão observada, fez-se a análise estatística dos dados obtidos, através de uma relação linear dos perfis da temperatura, tendo-se constatado, como indicado na figura IV.4-d, um desvio de 7,043%, fator que representa inadequação do uso de eficiência constante de 100%, pois este representa misturas completas de líquido e vapor na superfície do prato, não proporcionando qualquer gradiente de concentração no seu percurso.

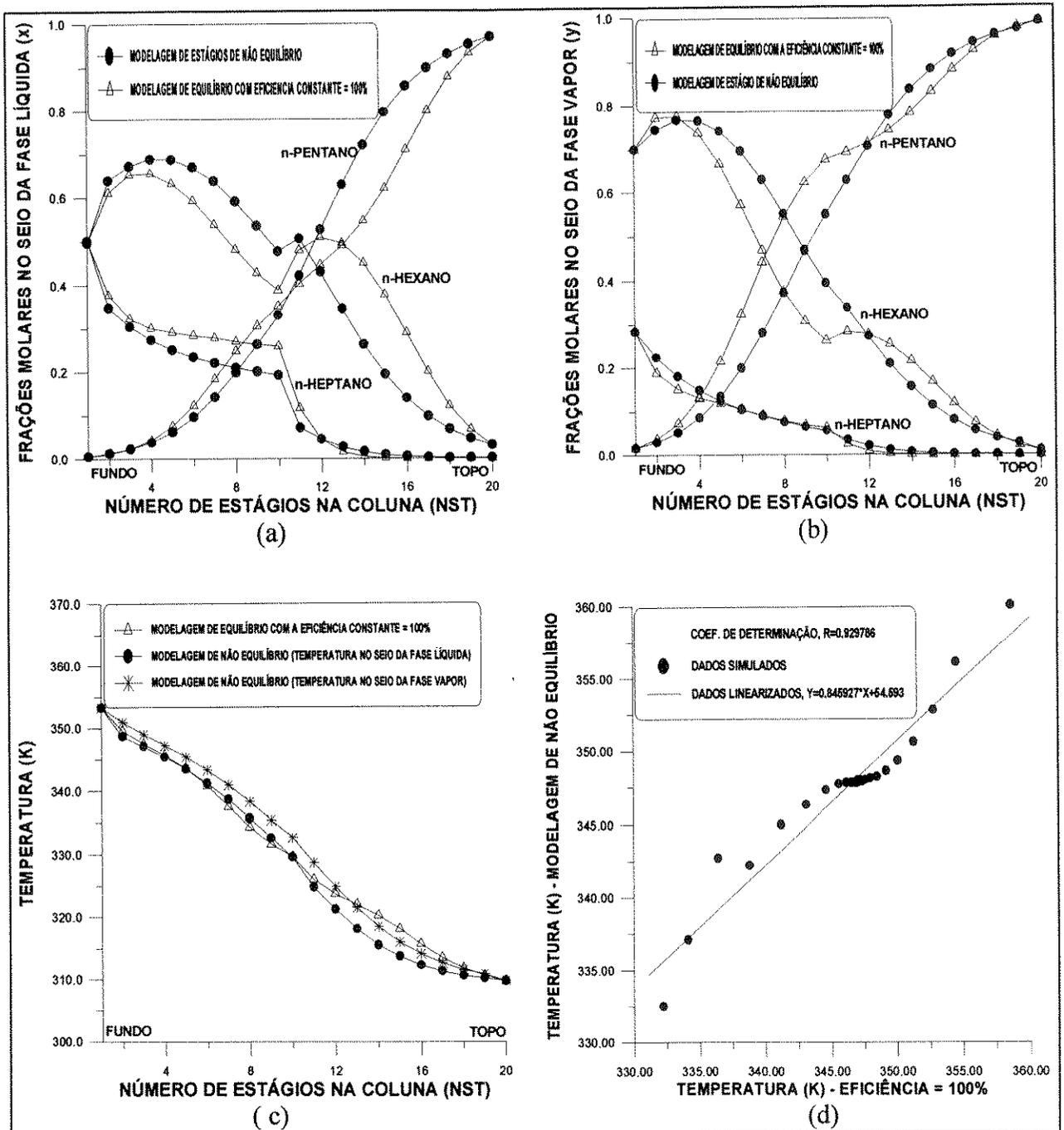


FIGURA IV.4: Perfis de frações molares e temperatura obtidos da modelagem de estágios de não equilíbrio e de equilíbrio com eficiência constante de 100% (sistema 3: Especificação: Destilado = 200 mol/h e  $XD = 0.99$ )

#### IV.3.2.2 Sistema 2

O sistema 2 é um sistema ternário e não ideal, simulado nas condições ótimas de operação da coluna, descritas na Tabela IV.1, com a especificação da razão de refluxo (RR) e do fluxo do destilado cujos resultados obtidos presentes na figura IV.5, onde se observa um grande afastamento entre os perfis dos dois modelos.

Para investigar a precisão observada, fez-se a análise estatística dos dados obtidos através da relação linear dos perfis de temperatura, tendo-se constatado, como indicado na figura IV.5-d, um desvio de 7.0214%.

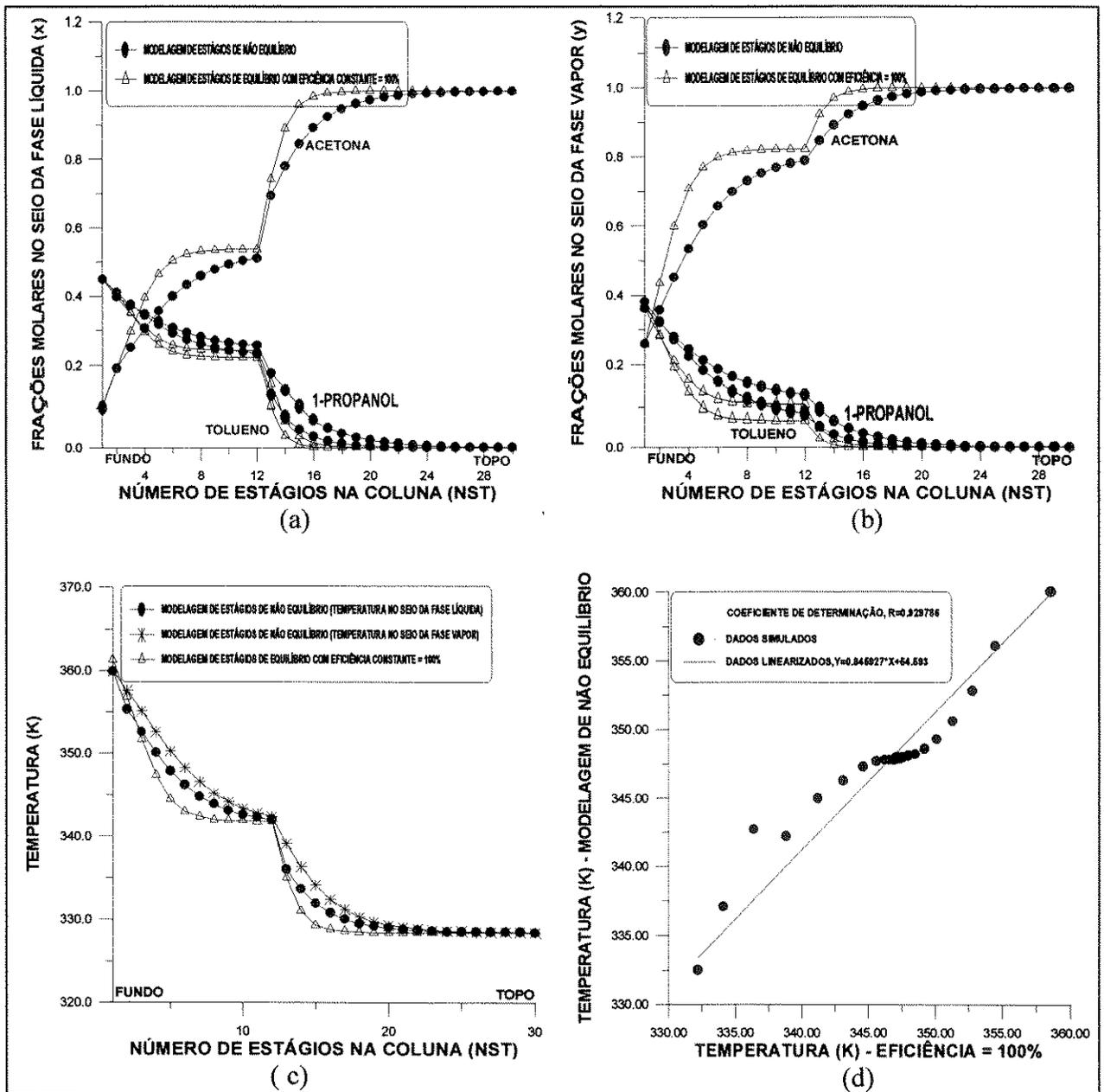


FIGURA IV.5: Perfis de frações molares e temperatura obtidos da modelagem de estágios de não equilíbrio e de equilíbrio com eficiência constante de 100% (sistema 2: Especificação: Destilado = 200 mol/h e RR = 2.4)

### IV.3.3 Eficiência constante de 70%

A imprecisão nos dados apresentados quando da simulação com a eficiência constante de 100%, levou à análise do processo com a eficiência constante de 70%, para

melhor averiguar os valores compatíveis da eficiência nas colunas de destilação, como será descrito nos itens a seguir.

### IV.3.3.1 Sistema 3

O sistema 3 é um sistema ternário e ideal, simulado nas condições ótimas de operação da coluna. Os resultados obtidos estão presentes na figura IV.6, onde se observa o afastamento dos perfis obtidos dos dois modelos. Dadas as especificações usadas, os perfis sobrepõem-se no topo e no fundo da coluna.

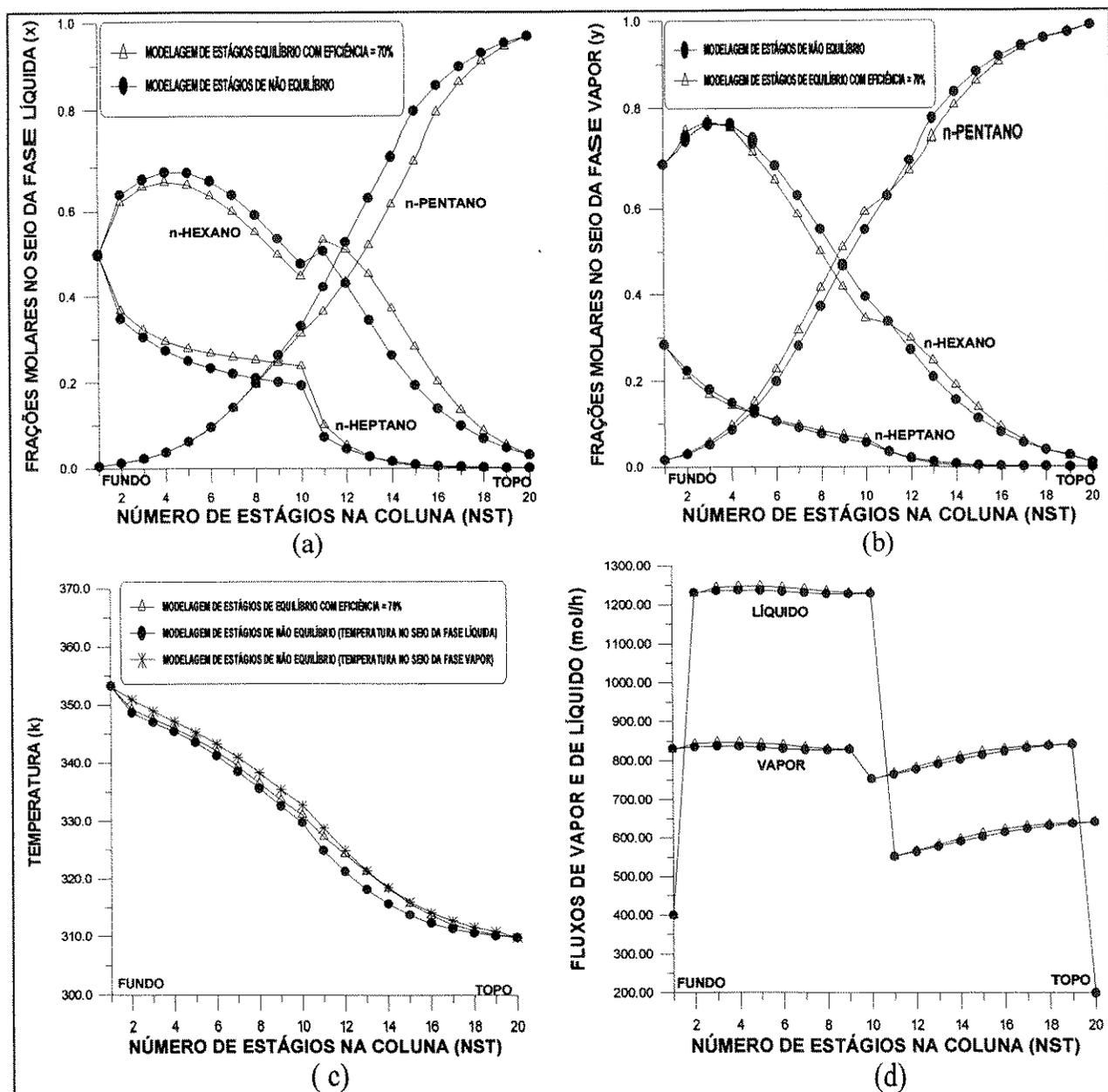


FIGURA IV.6: Perfis de frações molares e temperatura obtidos da modelagem de estágios de não equilíbrio e de equilíbrio com eficiência constante de 70% (sistema 3: Especificação: Destilado = 200 mol/h e  $XD = 0.99$ )

IV.3.3.2. Sistema 6

A não idealidade dos sistemas foi explorada neste estudo através do uso do sistema 6. Os resultados obtidos da simulação com a eficiência constante de 70% estão presentes na Figura IV.7, na qual se observa um afastamento entre os perfis dos dois modelos.

Para investigar a precisão observada, fez-se a análise estatística dos dados obtidos, através da linearização dos perfis da temperatura, tendo-se constatado, como referenciado na figura IV.7-d, uma precisão de 99,6098%.

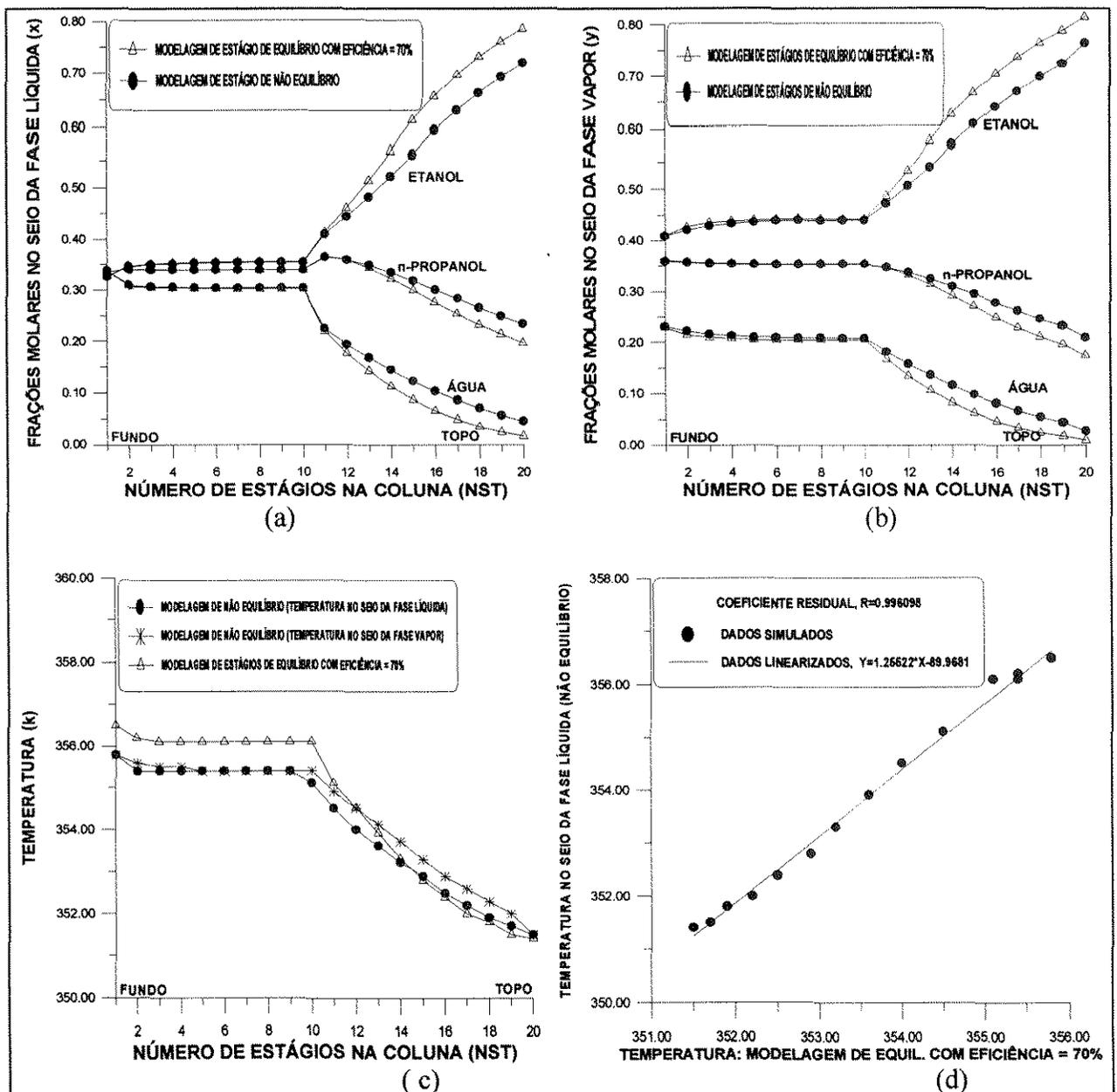


FIGURA IV.7: Perfis de frações molares e temperatura obtidos da modelagem de estágios de não equilíbrio e de equilíbrio com eficiência constante de 70% (sistema 6: Especificação: QR = .2E8 J/h e PF = 1000 mol/h)

### IV.3.4 Eficiência constante de 40%

#### IV.3.3.1 Sistema 4

Para o sistema 4, os perfis das frações molares e os da temperatura oriundos do modelo dos estágios de equilíbrio, simulados com a eficiência constante de 40%, se afastam em relação aos perfis do modelo de estágios de não equilíbrio. Este comportamento pode ser observado na Figura IV.8, cujo desvio é presente na Figura IV.8-d.

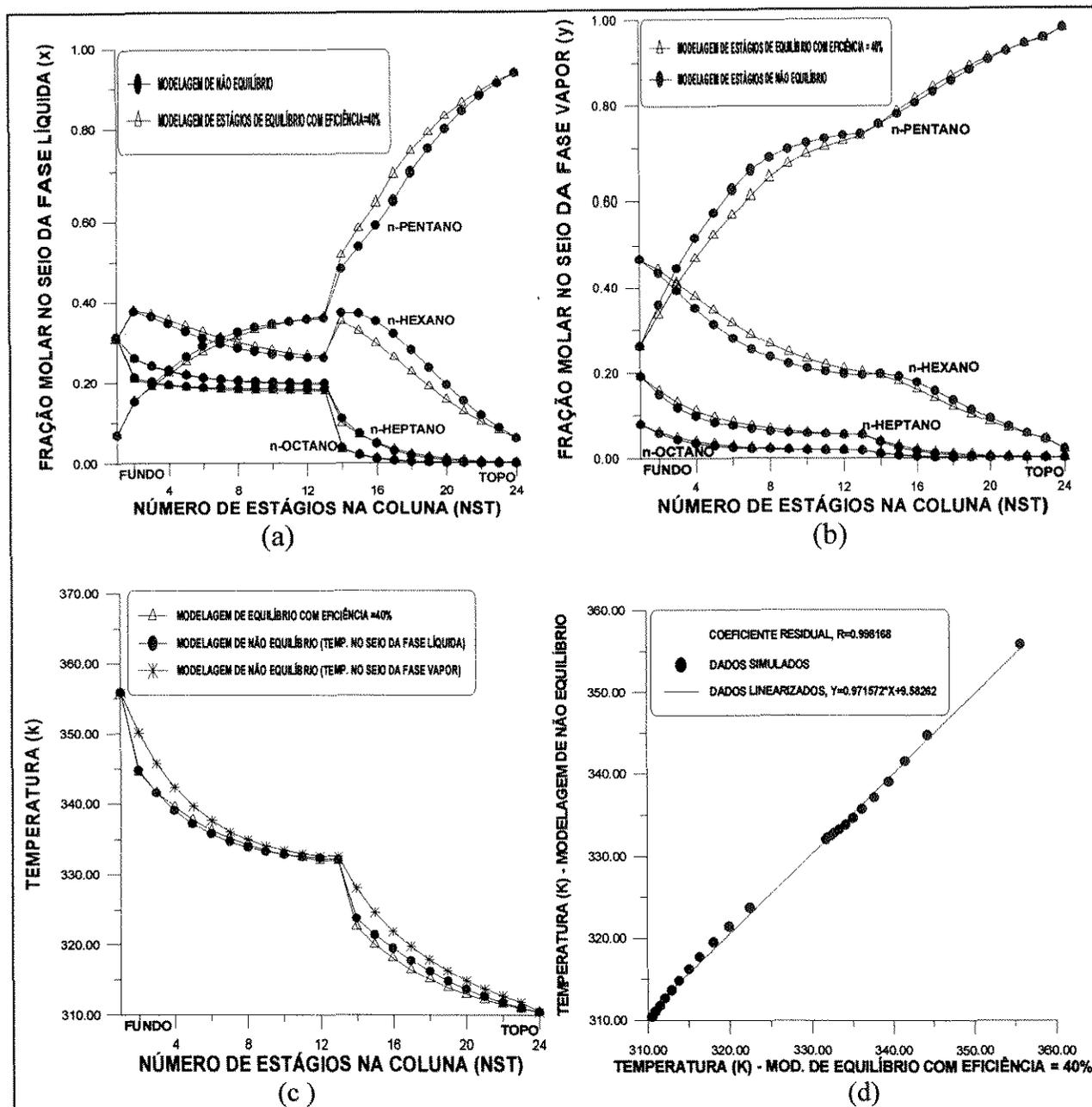


FIGURA IV.8: Perfis de frações molares e temperatura obtidos da modelagem de estágios de não equilíbrio e de equilíbrio com eficiência constante de 40% (sistema 4: Especificação: Destilado = 200 mol/h e XD = 0.98)

## IV.3.4.1 Sistema 1

É este um sistema ideal, cujos componentes possuem longa cadeia carbônica e alto peso molecular. Ele foi simulado nas condições ótimas de operação usando a modelagem de estágios de não equilíbrio e a de equilíbrio com a eficiência constante de 40%. Os dados obtidos presentes na figura IV.9, ilustram o afastamento entre os perfis dos dois modelos com desvio 0.42% e avaliado na Figura IV.9-d.

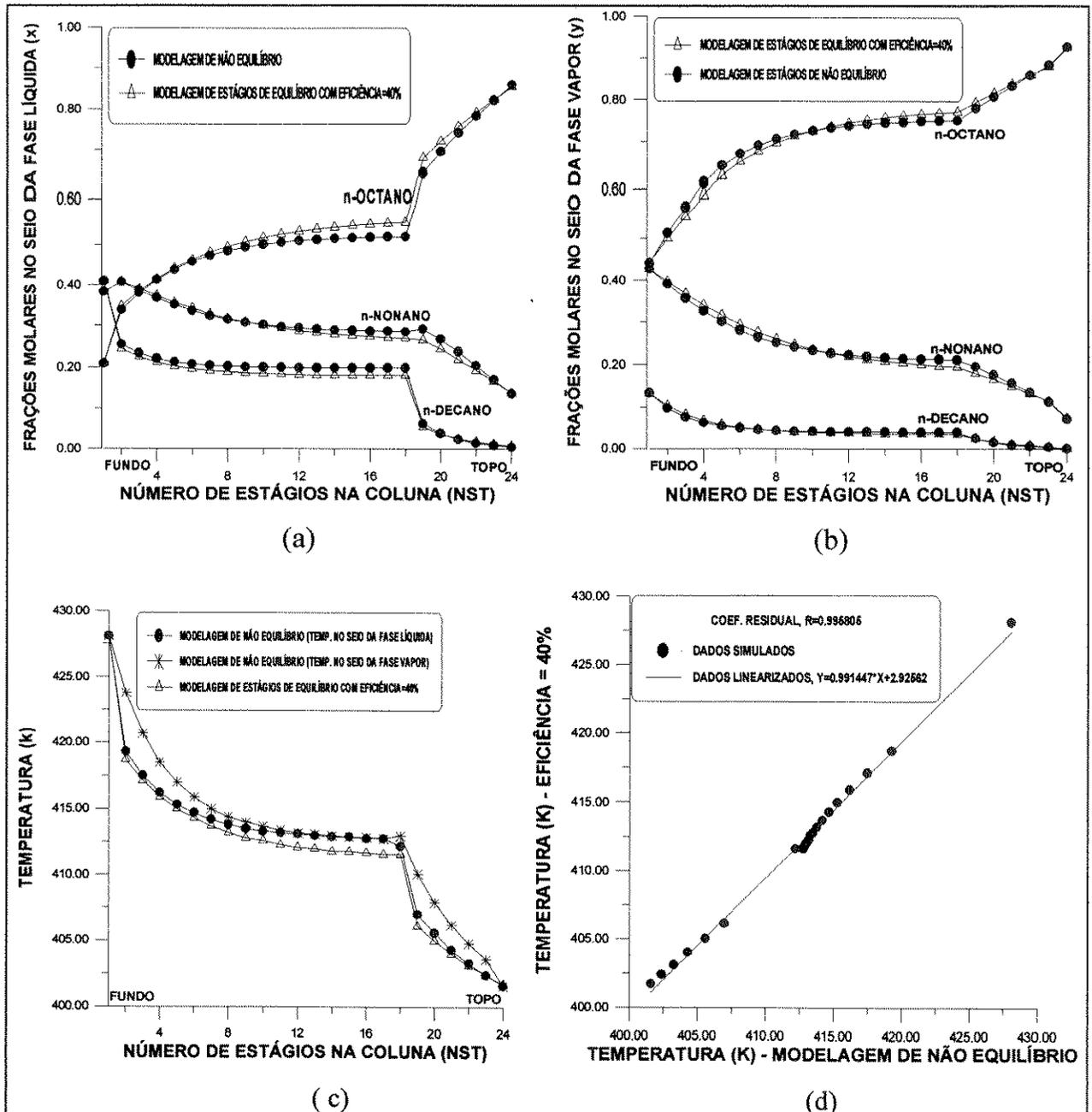


FIGURA IV.9: Perfis de frações molares e temperatura obtidos da modelagem de estágios de não equilíbrio e de equilíbrio com eficiência constante de 40% (sistema 1: Especificação: Destilado = 400 mol/h e RR = 1.8)

### IV.3.5 Eficiência constante de 50%

#### IV.3.5.1 Sistema 8

A não idealidade dos sistemas foi explorada neste estudo através do uso do sistema 8. Os resultados obtidos da simulação com a eficiência constante de 50% estão presentes na Figura IV.10, na qual se observa a sobreposição entre os perfis dos dois modelos.

Os resultados simulados apresentaram uma precisão de 99.9712% quando comparados com os da modelagem de não equilíbrio.

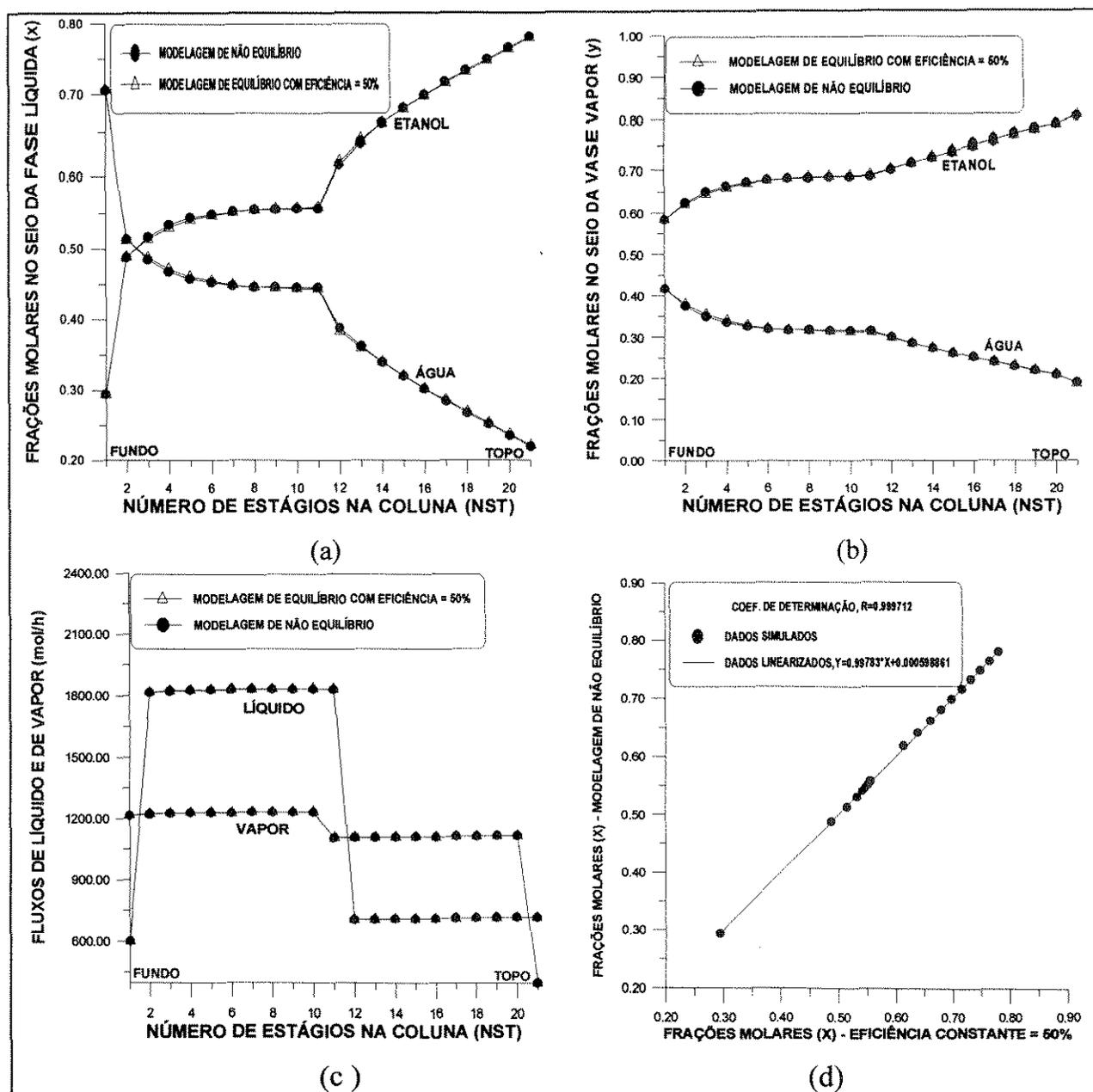


FIGURA IV.10: Perfis de frações molares e fluxos de líquido e vapor obtidos da modelagem de estágios de não equilíbrio e de equilíbrio com eficiência constante de 50% (sistema 1: Especificação: Destilado = 400 mol/h e RR = 1.8)

## IV.3.5.2 Sistema 2

O sistema 2 é um sistema ternário e não ideal, simulado nas condições ótimas de operação da coluna, descritas na Tabela IV.1, com a especificação da carga térmica no refeedor e do fluxo do produto do fundo (PF). Os resultados obtidos, presentes na figura IV.11, mostram a sobreposição entre os perfis dos dois modelos.

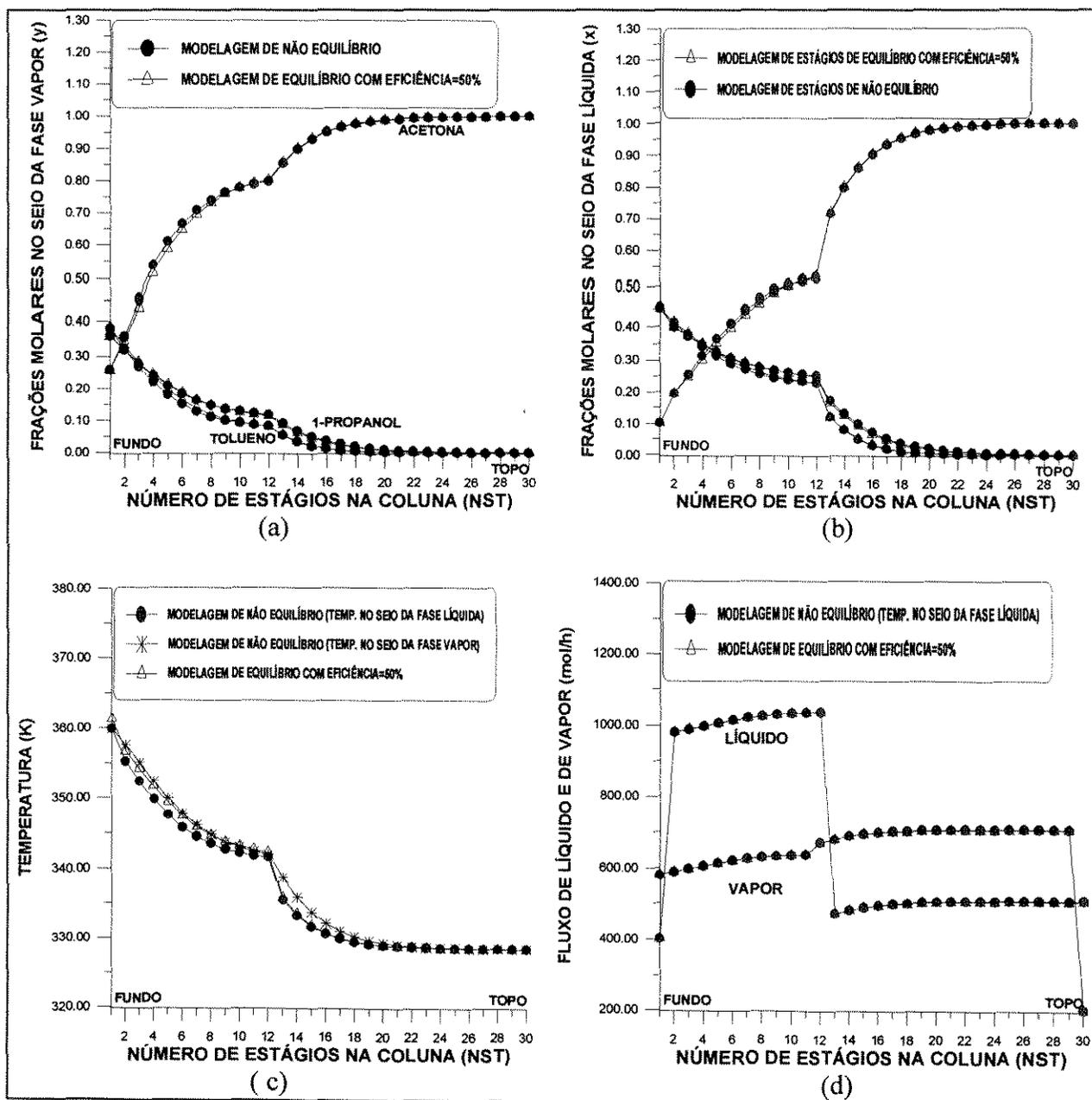


FIGURA IV.11: Perfis de frações molares, de temperatura e dos fluxos molares obtidos da modelagem de estágios de não equilíbrio e de equilíbrio com eficiência constante de 50% (sistema 2: Especificação:  $QR = .2E8$  J/h e  $PF = 400$ . mol/h)

## **IV.4 Simulações com eficiência dos componentes variável**

Para Coulson e Richardson (1983), em sistemas binários, a eficiência que se obtém para cada constituinte tem de ser a mesma. Este comportamento não ocorre para sistemas multicomponentes. Para os autores, os constituintes mais pesados apresentam normalmente eficiências menores que as dos constituintes mais leves. Esta afirmação não foi constatada nas análises feitas neste Capítulo, onde as eficiências de componentes são usadas independentemente para cada componente.

### **IV.4.1 Sistema 2**

Para este sistema não ideal, valores diferentes da eficiência para cada componente do sistema foram usados. Assim, trabalhou-se inicialmente com valores da eficiência de 100% para o componente mais volátil; 50% para o componente de volatilidade intermediária e 70% para o componente menos volátil, conforme as avaliações de Coulson e Richardson (1983), apresentadas anteriormente. Os resultados obtidos deste estudo estão presentes na Figura IV.12. Nela se observa que todos os perfis oriundos da simulação com o modelo de estágios de equilíbrio com a eficiência de componente definida se afastam quando comparados com os perfis da modelagem de estágios de não equilíbrio, exceto para os fluxos de líquido e de vapor.

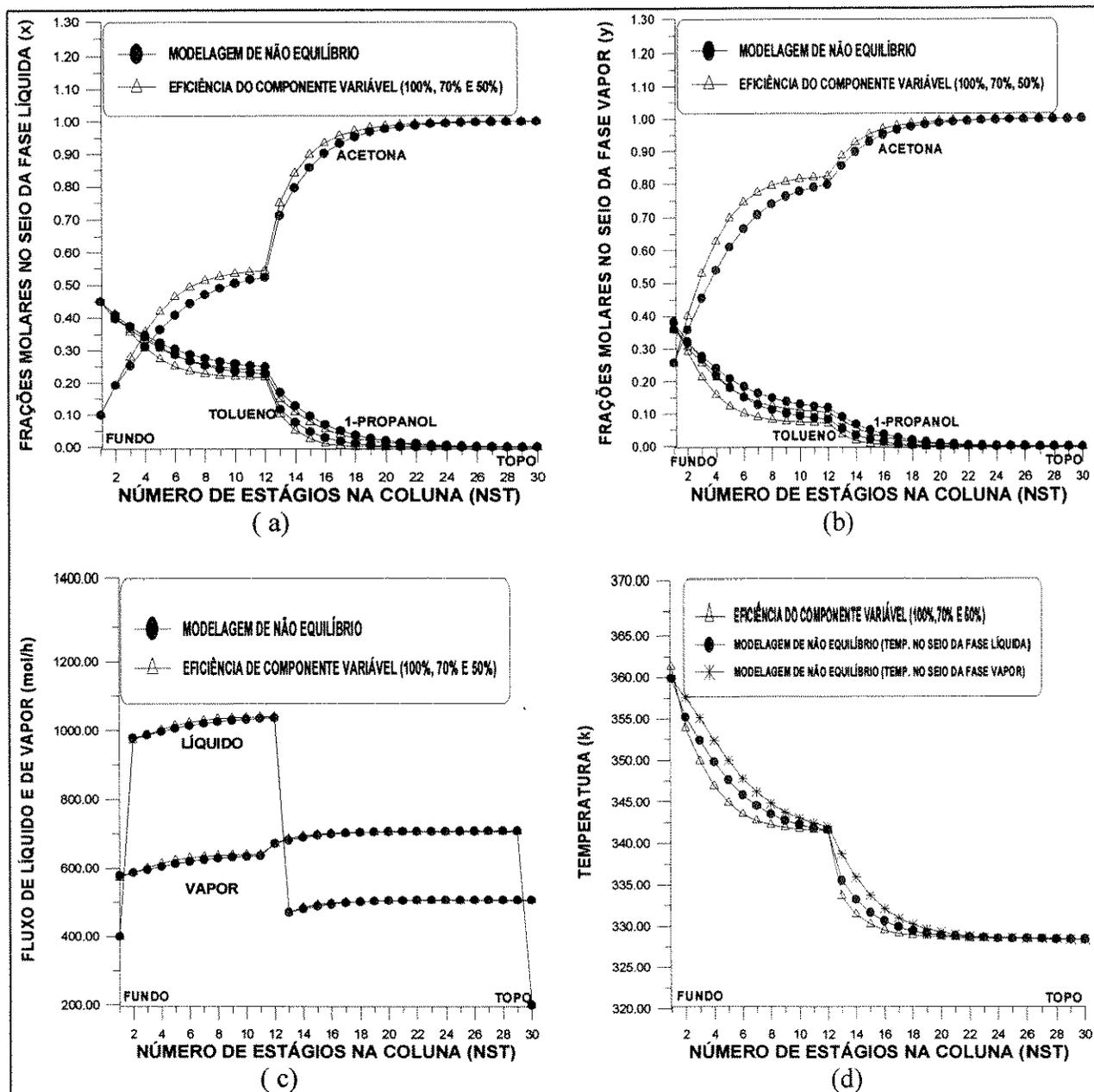


FIGURA IV.12: Perfis de frações molares, de temperatura e dos fluxos molares obtidos da modelagem de estágios de não equilíbrio e de equilíbrio com eficiência do componente variável (100%, 70%, 50%) (Sistema 1: Especificação:  $QR = .2E8$  J/h e  $PF = 400$ . mol/h)

Alternando os valores das eficiências de componentes, isto é, diminuindo-se a eficiência do componente mais volátil (de 100% para 70%), do componente com a volatilidade intermediária (70% para 50%) e aumentando a eficiência do componente menos volátil (50% para 100%), como se observa na Figura IV.13, o afastamento é maior quando os perfis das frações molares são comparados com os da modelagem de não equilíbrio e comparativamente com os resultados apresentados na Figura IV.12. Entretanto, os perfis dos fluxos de líquido e vapor e os da temperatura oriundos dos dois modelos estão mais próximos entre si.

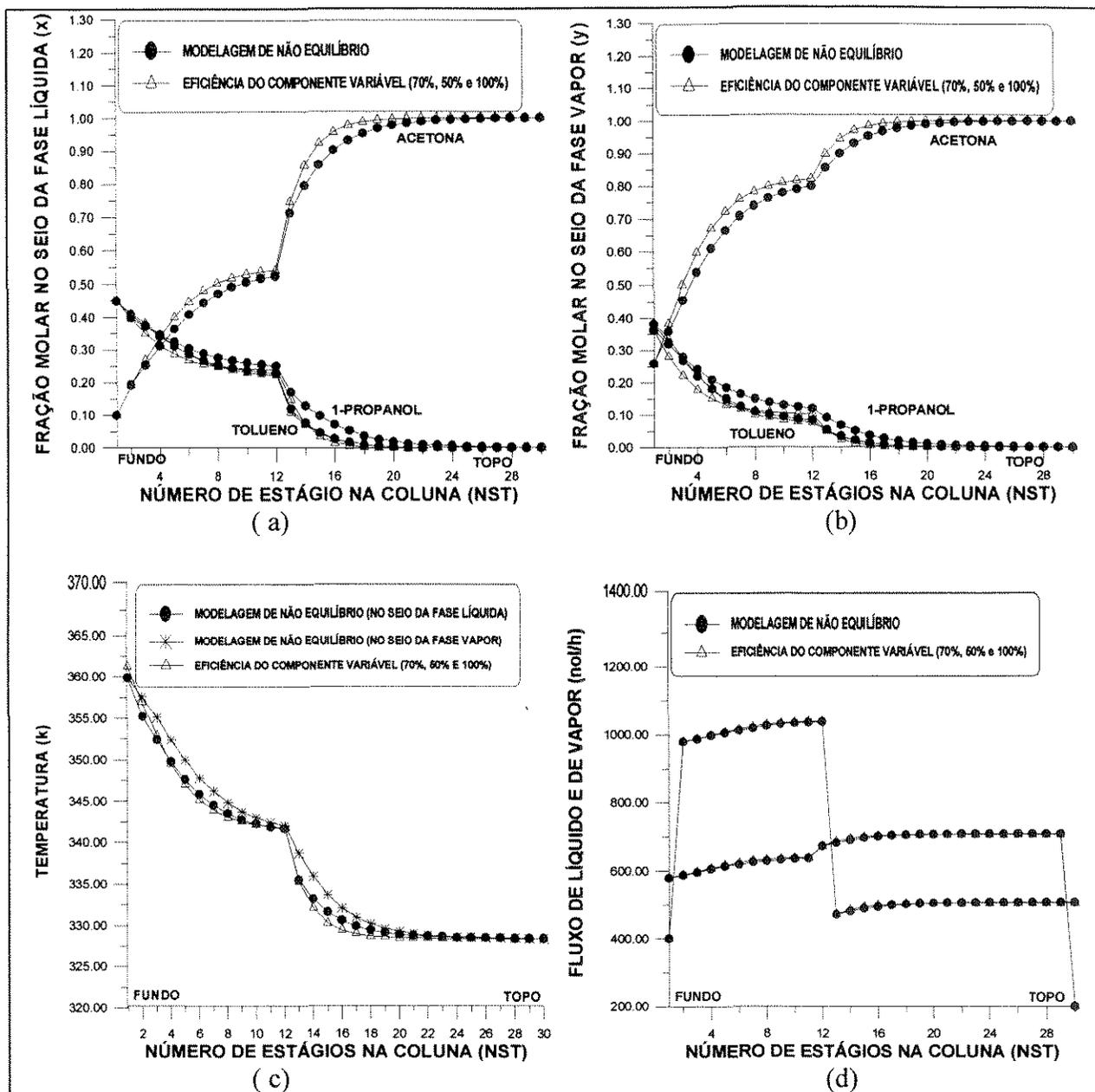


FIGURA IV.13: Perfis de frações molares, de temperatura e dos fluxos molares obtidos da modelagem de estágios de não equilíbrio e de equilíbrio com eficiência do componente variável (70%, 50% e 100%) (Sistema 1: Especificação:  $QR = .2E8$  J/h e  $PF = 400$ . mol/h)

Variou-se mais uma vez os valores das eficiências de componentes, isto é, diminuiu-se a eficiência do componente mais volátil (de 70% para 50%), aumentou-se a do componente com a volatilidade intermediária (50% para 100%) e diminuiu-se a eficiência do componente menos volátil (de 100% para 70%), comparativamente com os valores das eficiências usadas na Figura IV.13. Na Figura IV.14, o afastamento é maior quando os perfis da modelagem de não equilíbrio são comparados com os resultados apresentados na Figura IV.13.

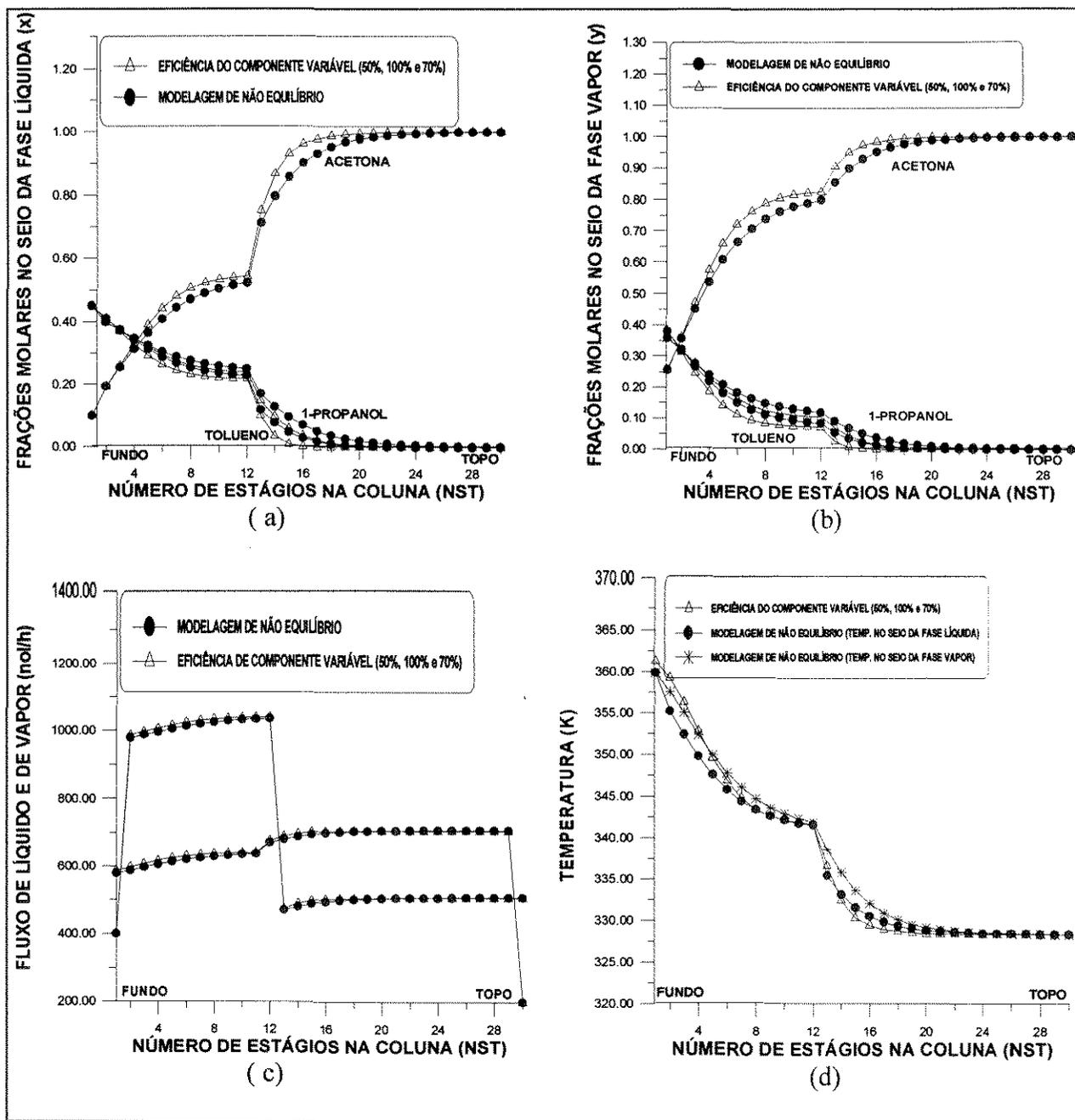


FIGURA IV.14: Perfis de frações molares, de temperatura e dos fluxos molares obtidos da modelagem de estágios de não equilíbrio e de equilíbrio com eficiência do componente variável (50%, 100%, 70%) (Sistema 1: Especificação:  $QR = .2E8$  J/h e  $PF = 400.$  mol/h)

### IV.4.2 Sistema 3

O sistema 3 é um sistema ternário e ideal, simulado nas condições ótimas de operação da coluna, descritas na Tabela IV.1, com a eficiência de componentes diferentes (50%, 70% e 90%). Os resultados obtidos, presentes na Figura IV.15, mostram um grande afastamento entre os perfis dos dois modelos. Devido às especificações usadas, os perfis sobrepõem-se no topo e no fundo da coluna.

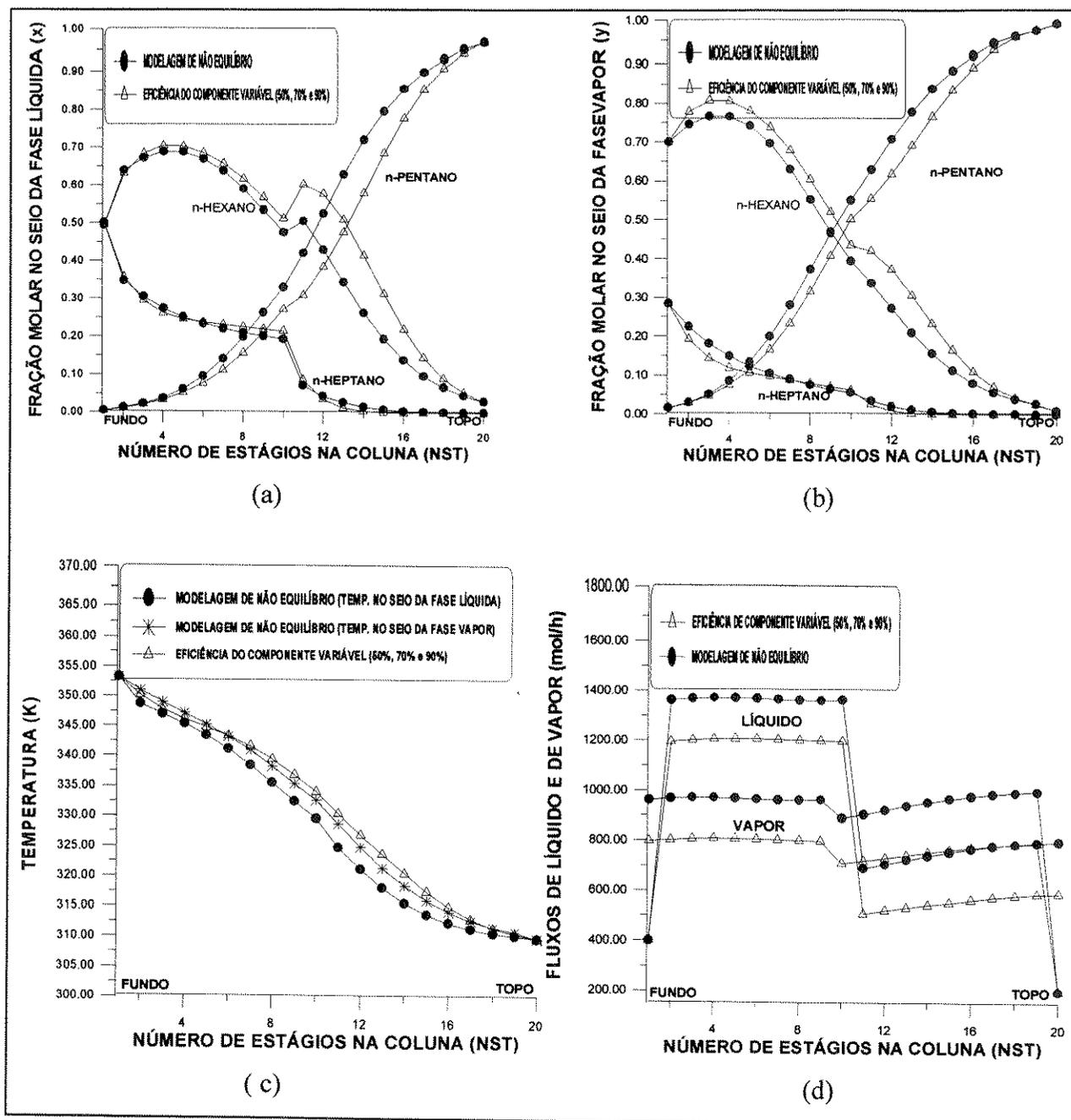


FIGURA IV.15: Perfis de frações molares, de temperatura e dos fluxos molares obtidos da modelagem de estágios de não equilíbrio e de equilíbrio com eficiência do componente variável (50%, 70%, 90%) (Sistema 3: Especificação: Destilado = 200 mol/h e  $XD = 0.99$ )

Diminuindo-se a eficiência do componente com volatilidade intermediária (de 70% para 50%), observa-se maior aproximação entre os perfis dos dois modelos, fato que evidencia a influência deste componente na “performance” das colunas de destilação. Nestas condições de simulação, os valores da eficiência de componentes mais e menos voláteis usados na Figura IV.15, foram também usados nesta análise.

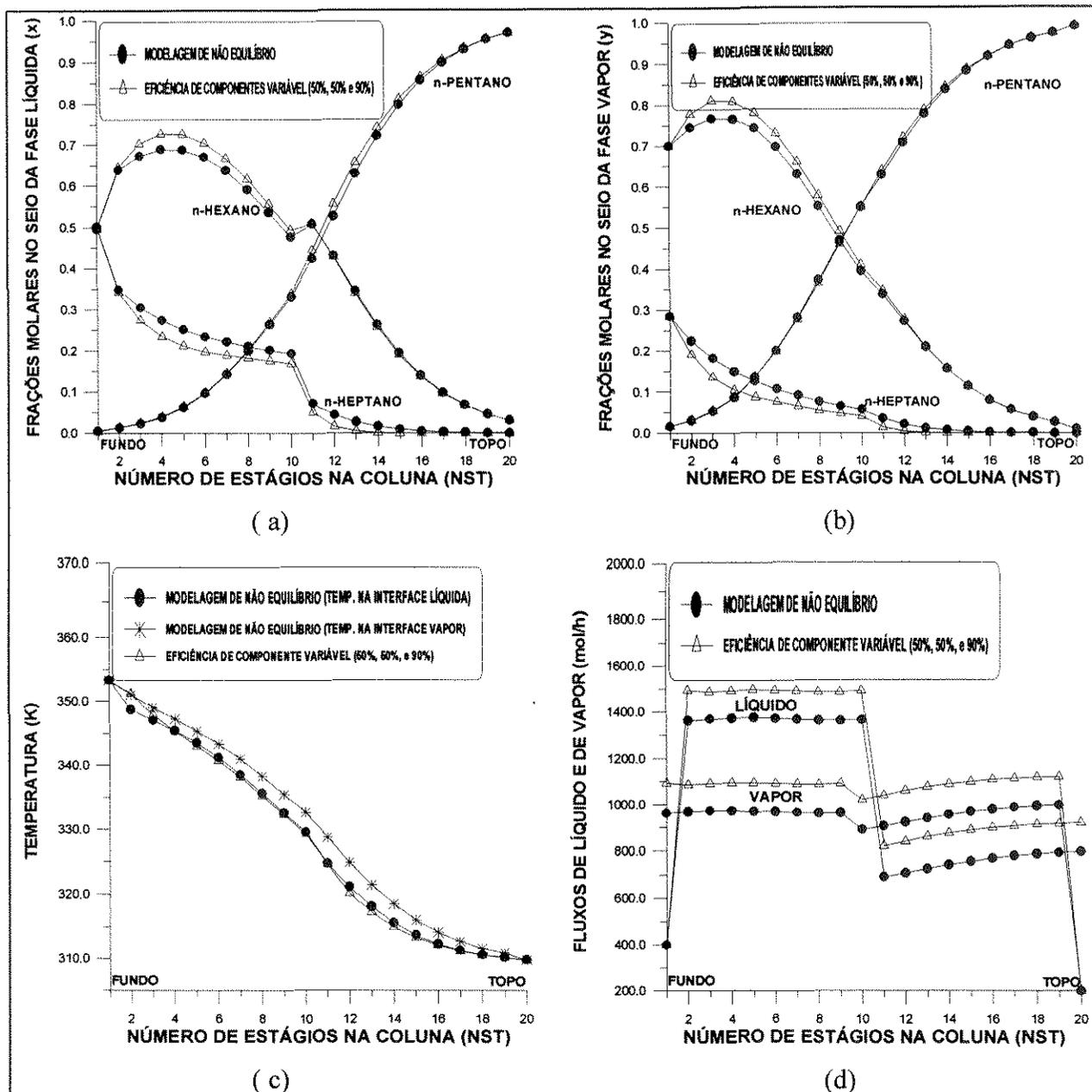


FIGURA IV.16: Perfis de frações molares, de temperatura e dos fluxos molares obtidos da modelagem de estágios de não equilíbrio e de equilíbrio com eficiência do componente variável (50%, 50%, 90%) (Sistema 3: Especificação: Destilado = 200 mol/h e  $XD = 0.99$ )

#### IV.3.4. Conclusões

Uma vez feita a comparação entre os dois modelos, é, agora, fundamental analisar o comportamento da eficiência na coluna de destilação, através de um estudo sobre os diversos parâmetros que possam influenciar no valor da eficiência. Para isto, é importante o uso de correlações, uma vez que nestas estão presentes parâmetros que direta ou indiretamente influenciam os valores da eficiência, tais como a viscosidade, densidade, tipo de escoamento, intensidade de borbulhamento, tempo de contato, etc, fatores variáveis ao longo da coluna, o que possibilita a conclusão de que a eficiência não é constante, e cada componente deve possuir valores de eficiência diferentes entre si e deve existir eficiência de alguns componentes mais influentes sobre o processo que se deseja estudar.

Baseado nos estudos efetuados neste Capítulo, é possível concluir que:

a) Para os casos estudados, há uma grande concordância entre os dados da modelagem de estágios de não equilíbrio comparados com os da modelagem de estágios de equilíbrio operada com a eficiência do prato constante de 50% ou eficiências de componentes iguais a 50% para cada componente. Krishnamurthy e Taylor (1985c) obtiveram também perfis da eficiência em torno de 50%. Pode-se assim fazer dois importantes comentários sobre este resultado:

- Considerando-se os casos em que houve quase que completa coincidência dos perfis, pode-se afirmar que a modelagem de equilíbrio estaria validando a modelagem de não equilíbrio.

- Não foi possível neste Capítulo cobrir uma quantidade suficientemente grande de casos estudados para se avaliar casos em que isto poderia ocorrer. Estudos sistemáticos e mais abrangentes sobre este aspecto estão sendo realizados numa tese de mestrado no LDPS. Se se confirmar este resultado, será uma informação relevante na área de separação difusional.

b) Para os casos estudados, um grande afastamento ocorre quando os perfis são comparados com os da modelagem dos estágios de equilíbrio usando eficiências constante de 100%, 70% ou 40%.

c) Pode-se verificar que quando são impostos valores diferentes da eficiência para os diversos componentes da mistura, os resultados não são tão coincidentes, mesmo contendo eficiência de 50%. Também neste caso, estudos continuarão sendo feitos pois neste trabalho foi levantada a questão e com os poucos casos considerados ainda não é possível chegar a uma conclusão definitiva.

d) Nos processos de separação por destilação, a fase vapor controla a transferência de massa e calor, uma vez que a resistência devido à transferência de massa e calor na fase líquida é negligenciável. Isto é visível quando os perfis na fase líquida praticamente coincidem com os da interface.

# **CAPÍTULO V**

## **V DESENVOLVIMENTO DO PROCEDIMENTO DE O'CONNELL MODIFICADO 2**

### **V.1 Introdução**

As eficiências de pratos usadas nos projetos de colunas de destilação são baseadas em valores experimentais para sistemas similares obtidos de colunas reais. Não há nenhum método inteiramente satisfatório para prever as eficiências a partir das propriedades físicas e térmicas do sistema e dos parâmetros do projeto de pratos. Entretanto, neste Capítulo são apresentados métodos de avaliação do perfil da eficiência nas colunas de destilação, usando a correlação de O'Connell modificada, o que torna este trabalho inédito, pois não existe até hoje, na literatura, estudos semelhantes. Além do mais, são avaliados os diversos parâmetros que influem sobre os valores da eficiência que até hoje não são citados na literatura como preponderantes.

### **V.2 Utilização da Metodologia de Gomes & Maciel para o Cálculo da Eficiência (Procedimento de O'Connell Modificado 1)**

O'Connell desenvolveu em 1946 duas correlações empíricas, uma para torres absorvedoras e outra para torres fracionadoras. A Correlação para torres fracionadoras está descrita detalhadamente no Capítulo II deste trabalho. Esta correlação é função do produto da volatilidade relativa dos componentes chave leve e pesado e da viscosidade média molar da carga, na temperatura média da torre. Esta correlação permite cálculos rápidos da eficiência global da torre (Gomes, 1995).

Gomes e Maciel (1996), usaram a correlação de O'Connell para a simulação de uma unidade de gás natural, visando o cálculo dos perfis da composição, mediante estimativa inicial da eficiência global constante. Os autores modificaram o procedimento convencional que consistia na determinação do valor da eficiência global mediante leitura gráfica (Figura V.1) e conseqüente substituição dos valores lidos como novas estimativas iniciais da eficiência. O procedimento se repetiu até que a diferença entre os valores da eficiência lidas e calculadas fosse menor que 10%, desvio conseguido depois de três a quatro iterações (correlação de O'Connell Modificada 1).

Neste trabalho, esta correlação foi novamente modificada permitindo o cálculo da eficiência de pratos e de componentes mediante metodologia apropriada (procedimento de O'Connell modificada 2) conforme descrita detalhadamente no item V.3.

A correlação de O'Connell baseou-se principalmente em valores obtidos com sistemas de hidrocarbonetos, mas inclui alguns valores para solventes clorados e para misturas água-álcool. Nos estudos efetuados até hoje, verifica-se que gera estimativas de confiança para a eficiência global da coluna no caso de sistemas hidrocarbonetos, com uma margem de erro estimado de  $\pm 7\%$  em relação aos dados experimentais da torre. Para este trabalho sistemas de não hidrocarbonetos foram usados, mostram-se compatíveis se comparados com a modelagem de não equilíbrio. Esta correlação não se adequou para a destilação extrativa. A expressão desenvolvida não leva em consideração os parâmetros de projeto de prato e apenas inclui duas variáveis que são propriedades físicas do sistema:

$$Eficiencia(\%) = 48.7663(\alpha_{LK} \mu_{carga})^{-0.255837} \quad (V.1)$$

$$\alpha_{LK} = \frac{\text{Constante de Equilibrio do Componente Chave Leve}}{\text{Constante de Equilibrio do Componente Chave Pesado}}$$

$\mu_{Carga}$  = Viscosidade da carga em centipoise

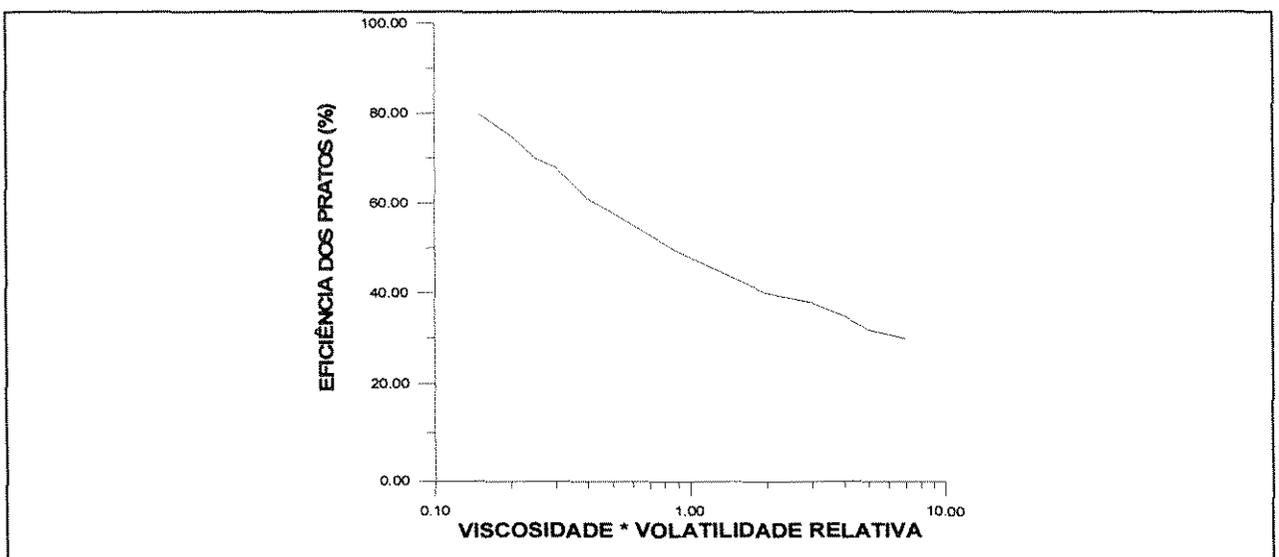


FIGURA V.1 Eficiência global de torres fracionadoras (Reproduzida a partir da Figura 14.2, Kartz et alii, 1959)

### **V.3 Modificação do procedimento para o cálculo da eficiência usando a Correlação de O'Connell (Procedimento de O'Connell modificado 2)**

Para aplicação desta correlação foram desenvolvidos sub-programas, usados para o cálculo da viscosidade do líquido, obtido através do método de Orrik e Erber (1974) que explora as técnicas de contribuição de grupos e o cálculo da viscosidade da mistura, feito através do método de Kendall-Monroe (1921) de base empírica, com erro estimado entre 3 e 9%. Para o cálculo da densidade do líquido, foi usada a correlação de Goyall et alii (1966) em função das propriedades críticas dos componentes e da mistura, com um desvio médio de 3%. Para o cálculo da densidade de mistura, foi usado o método de somatório das densidades dos componentes puros multiplicado pelas frações molares. As volatilidades relativas foram obtidas dividindo-se as constantes de equilíbrio do componente chave leve e pesado. Todas as equações citadas estão descritas no Capítulo III deste trabalho.

Com as equações referenciadas, desenvolveu-se um sub-programa denominado "EFICA", incluso no programa "SEPARA", para o cálculo da eficiência de pratos ao longo da coluna usando os parâmetros de mistura (viscosidade e densidade). Para o cálculo da eficiência dos componentes presente no sub-programa, os parâmetros dos componentes puros foram utilizados.

A modificação do procedimento referenciada consiste no uso da correlação de O'Connell para o cálculo do perfil da eficiência ao longo da coluna, pois esta foi desenvolvida visando a determinação da eficiência global.

Para se determinar o perfil da eficiência ao longo da coluna de destilação, através da correlação de O'Connell modificada, foi desenvolvido um procedimento de cálculo que substitui os resultados da eficiência do sub-programa "EFICA" como nova estimativa inicial, isto é, substitui os valores iniciais da eficiência (constantes) pelos valores calculados. O critério consistiu na simulação do programa "SEPARA", inicialmente com a eficiência constante como estimativa inicial e, depois da convergência, o comando CALL transfere o controle de execução para o sub-programa EFICA, substituindo os

argumentos “mudos” pelos valores dos argumentos atuais (fluxos totais, fluxos dos componentes, temperaturas, constantes de equilíbrio, etc) necessários para o cálculo da densidade do líquido e da viscosidade.

Com os dados referenciados é calculado o perfil da eficiência de pratos ao longo da coluna e a eficiência de cada componente em todos os pratos, considerando o condensador e o refeedor com a eficiência constante de 100%.

O perfil da eficiência obtido destes cálculos é substituído como nova estimativa inicial e a simulação prossegue. No final desta, o comando CALL transfere o controle de execução para o sub-programa EFICA, substituindo os argumentos “mudos” pelos valores dos argumentos atuais, gerando novo perfil da eficiência. Este procedimento é repetido até que a variação das eficiências lidas e calculadas ocorra na terceira ou quarta casa decimais. Com o último perfil obtido, traçam-se todos os perfis gráficos. A Figura V.2 ilustra este procedimento.

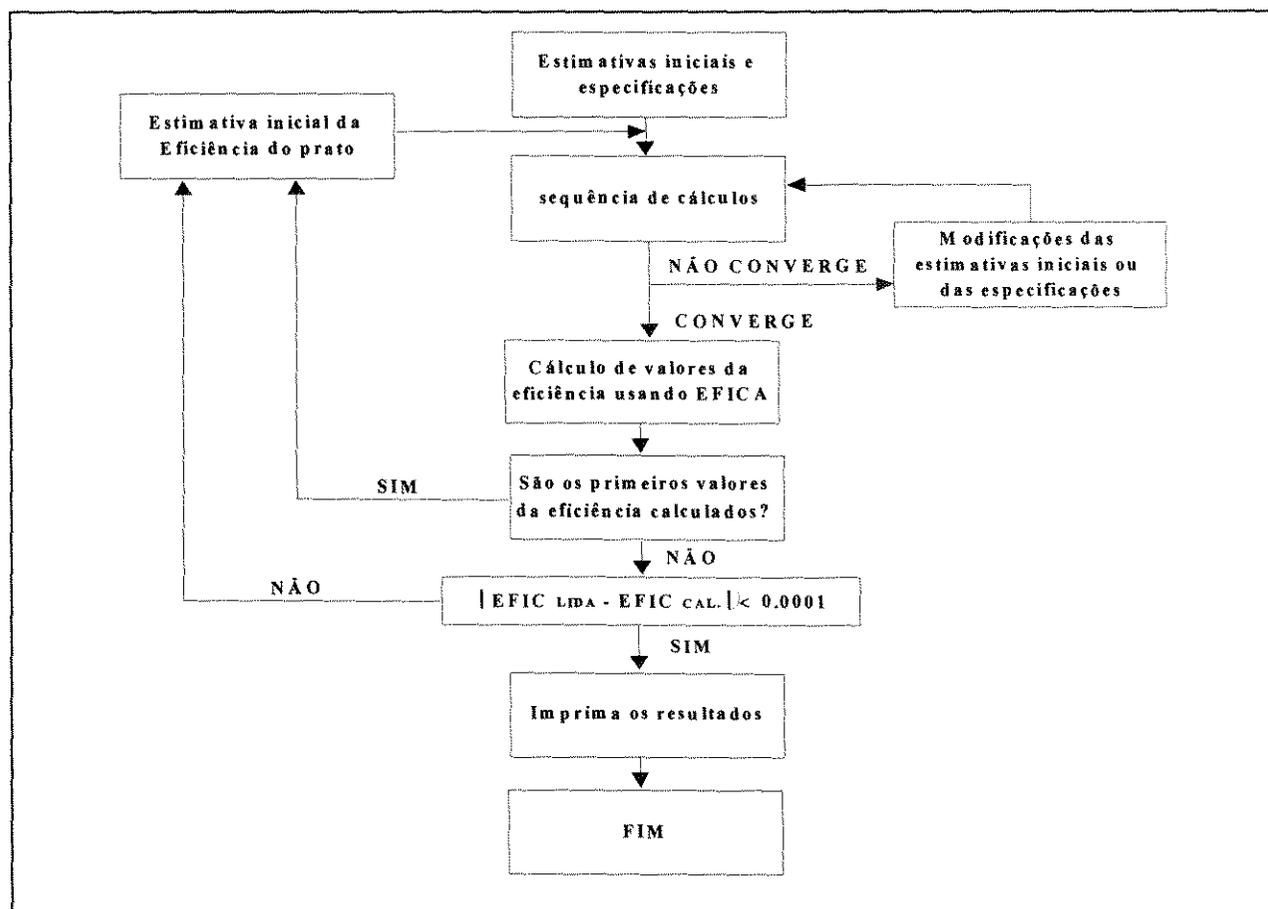


FIGURA V.2 Diagrama do procedimento usado no ajuste da eficiência

### V.3.1 Comportamento da eficiência do prato e do componente

Com base no procedimento descrito, avaliou-se o comportamento da eficiência na coluna de destilação. A Figura V.3 representa o perfil da eficiência de pratos e de componentes na coluna, obtida através da correlação de O'Connell modificada.

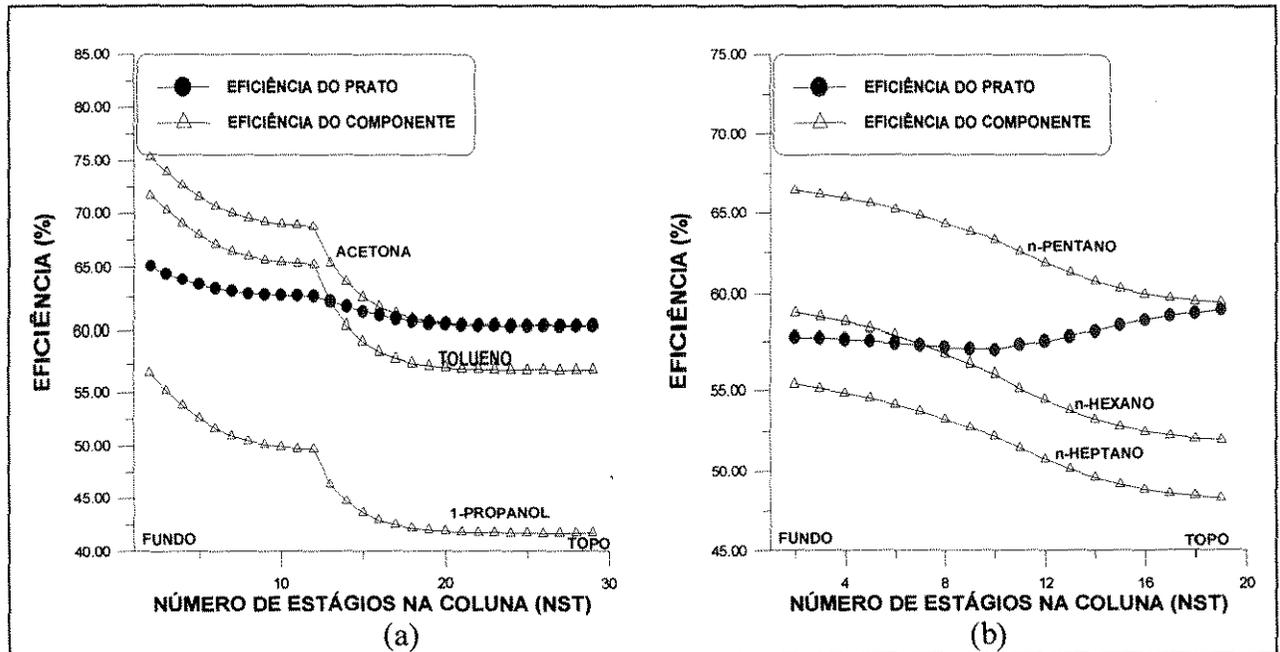


FIGURA V.3 Perfil da eficiência do prato e dos componentes baseados no procedimento de O'Connell modificado 2 (sistema 2 (a): Especificação:  $QR = .2E8$  J/h e  $PF = 400$ . mol/h) (sistema 3 (b): Especificação: Destilado=200 mol/h e  $XD=0.99$ )

Na Figura V.3-a, a eficiência de pratos e de componentes aumenta do topo para o fundo da coluna. Uma grande perturbação é observada na posição de alimentação (estágio 12) para o perfil da eficiência dos componentes, que pode ser evidenciada com mais detalhes nas análises gráficas subsequentes. Esta perturbação não é observada no perfil da eficiência do prato.

Este fato confirma as argumentações de Bidulph et alii (1986) que constataram experimentalmente o aumento da eficiência do prato do topo para o fundo da coluna com fortes perturbações nas regiões de carga. A ausência da perturbação prevista por Bidulph (1986) quando da análise do perfil da eficiência descrito na Figura V.3-b, deve-se às condições de alimentação e das especificações usadas.

Na Figura V.3, os valores da eficiência do componente mais volátil são, no âmbito geral, maiores ao longo da coluna, enquanto que a eficiência do componente de menor volatilidade possui valores menores. O componente intermediário possui valores intermediários da eficiência, situando-se na mesma faixa dos valores da eficiência do prato.

O comportamento analisado na Figura V.3 é similar ao observado na Figura V.4 para a eficiência de pratos e de componentes ao longo da coluna de destilação.

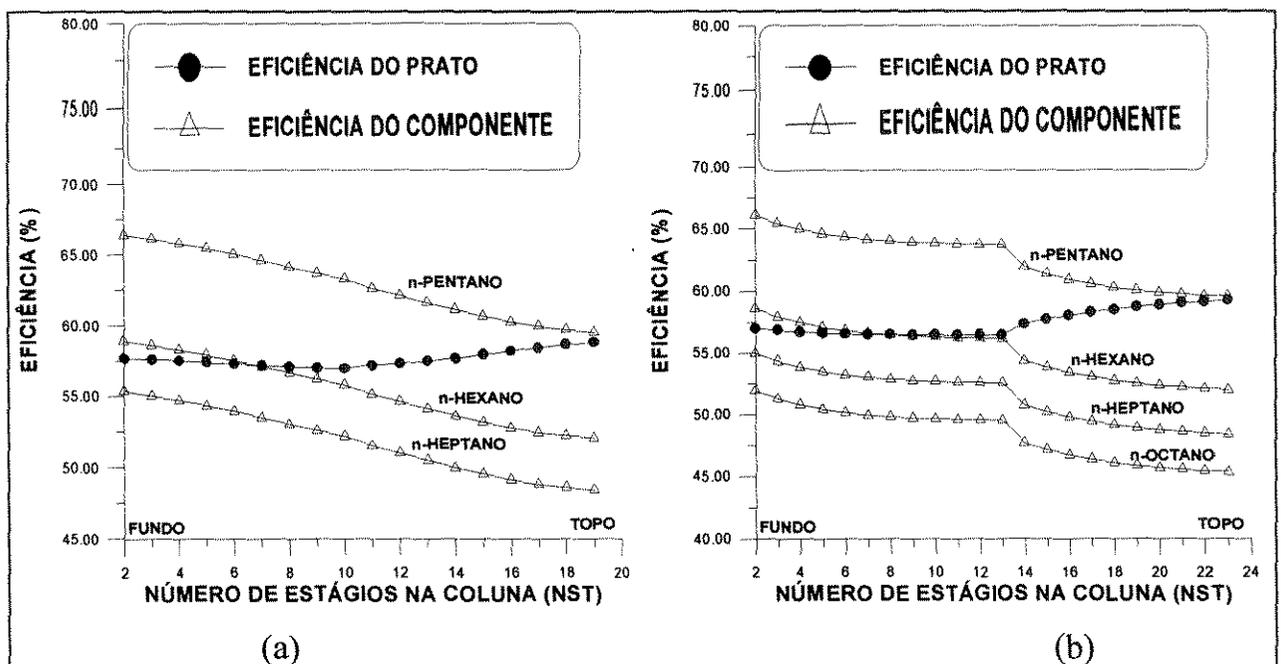


FIGURA V.4 Perfil da eficiência do prato e dos componentes baseados no procedimento de O'Connell modificado 2 (sistema 3 (a): Especificação:  $RR = 2.2$  e  $PF = 400. \text{mol/h}$ ) (sistema 4 (b): Especificação:  $RR = 1.4$  e  $PF = 800 \text{ mol/h}$ )

Das simulações feitas para sistemas binários, o comportamento citado por Bidulph (1986) foi constatado, o qual diz que a eficiência de pratos aumenta de topo para o fundo da coluna, como pode ser observado na Figura V.5, para uma dada especificação. Este fato pode ocorrer devido aos altos fluxos de líquido na zona de esgotamento, baixos fluxos de vapor, principalmente quando a alimentação é líquida, parâmetros que proporcionam maior tempo de contato líquido-vapor e, conseqüentemente, altos valores dos coeficientes de transferência de massa e de calor, o que proporciona elevados valores

da eficiência de prato na zona de esgotamento da coluna de destilação, como se observa nas Figura V.5.

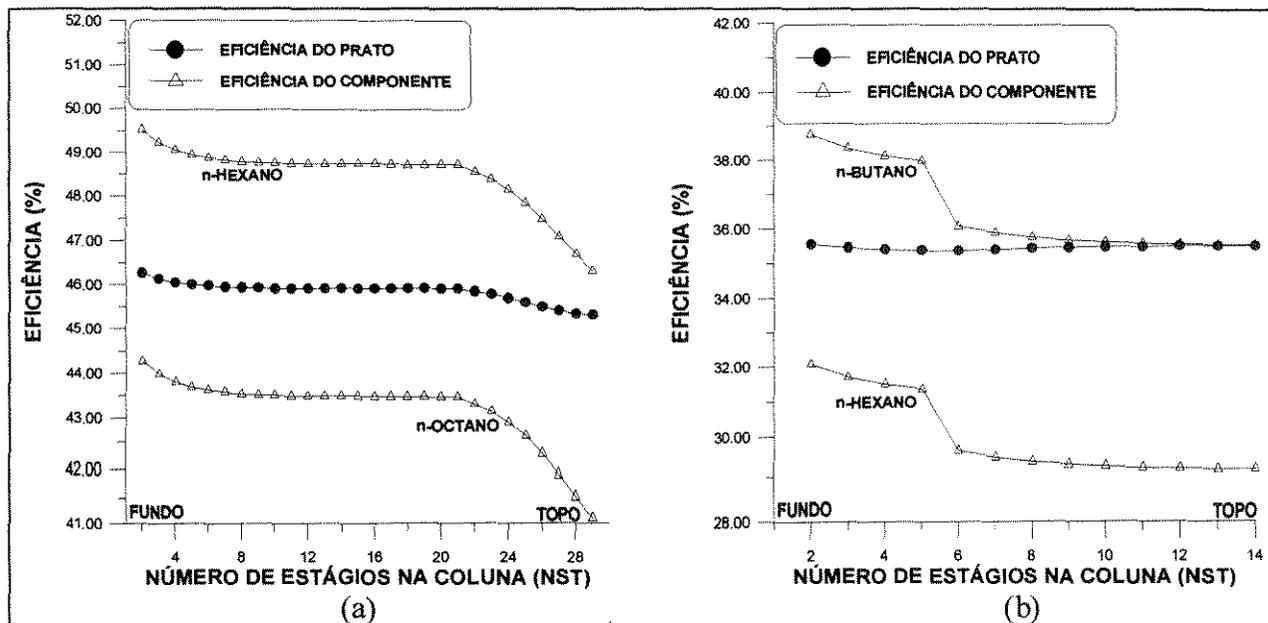


FIGURA V.5 Perfil da eficiência na coluna de destilação baseado no procedimento de O'connell modificado 2 (Sistema 7 (a): Especificação: Destilado =500 mol/h e RR=2.2 Sistema 10 (b): Especificação: Destilado=200 mol/h e RR=2.6)

Para melhor enfatizar o método usado na determinação do perfil da eficiência, é importante destacar o procedimento de ajuste, que funciona da seguinte maneira: tomam-se estimativas iniciais de eficiência, como por exemplo, ou 100%, ou 70%, ou 40% ou quaisquer outros valores, que permitam a convergência do sistema. A simulação é feita visando a convergência do problema e, logo depois da convergência, o sub-programa EFICA acoplado ao programa SEPARA é chamado para se determinar o perfil da eficiência correspondente àquela estimativa inicial, retornando os valores calculados como nova estimativa inicial. Foram necessárias até 15 iterações para o alcance do perfil adequado, dentro da margem de erro estabelecida e definida na Figura V.2. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras V.6-(a,b).

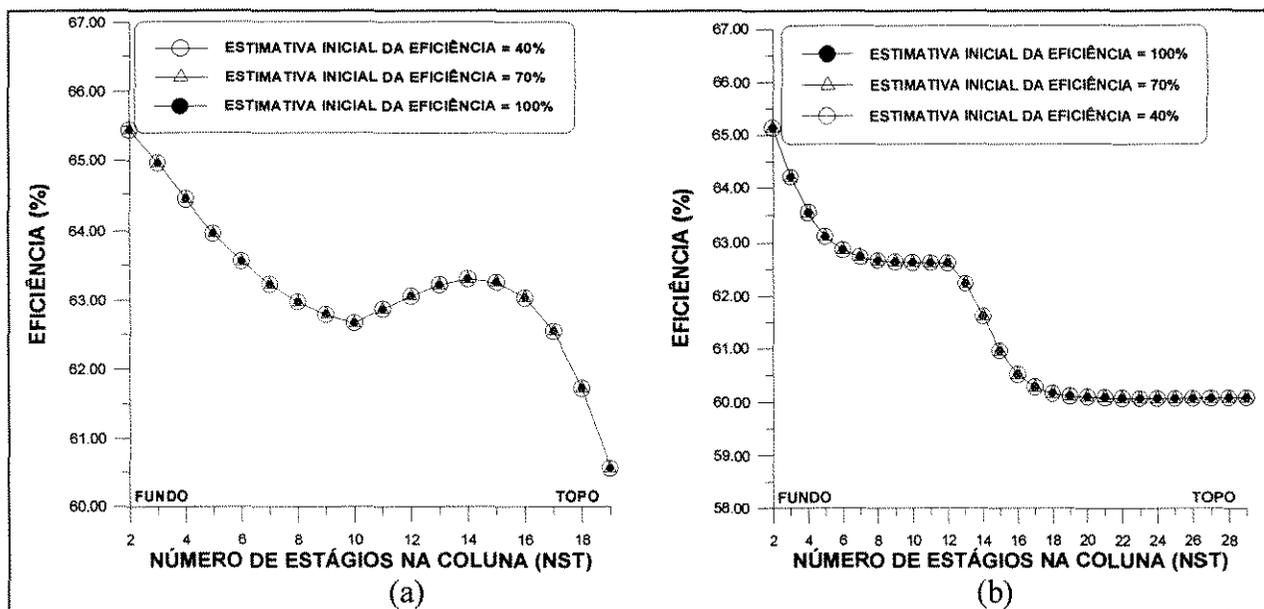


FIGURA V.6 Perfil da eficiência na coluna de destilação baseado no procedimento de O'connell modificado 2 (Sistema 6 (a): Especificação: Destilado =200 mol/h e RR=2.2 Sistema 2 (b): Especificação: Destilado=500 mol/h e XD=0.82)

### V.3.2 Influência do tipo do condensador sobre o perfil da eficiência

É fundamental analisar o comportamento da eficiência na coluna de destilação quando operada com a condensação total do vapor ou a condensação de apenas parte desta mistura (condensação parcial), considerando-se que todos os componentes são, a princípio, condensáveis. Este fato pode refletir no comportamento térmico da coluna (perfil de temperatura) e, baseado nestes estudos, influencia também no perfil da eficiência na coluna de destilação. Assim, os sistemas 7 e 8 foram usados para esta avaliação. Os resultados mostrados na Figura V.7-a ilustram o perfil dos valores da eficiência para o sistema 7 e pode-se notar que na zona de retificação há uma pequena perturbação. Os valores da eficiência obtidos quando do uso do condensador parcial mostram-se um pouco menores nesta região quando comparados com os valores oriundos da condensação total. A perturbação é menos acentuada quando o sistema 8 foi avaliado, como se observa na Figura V.7-b.

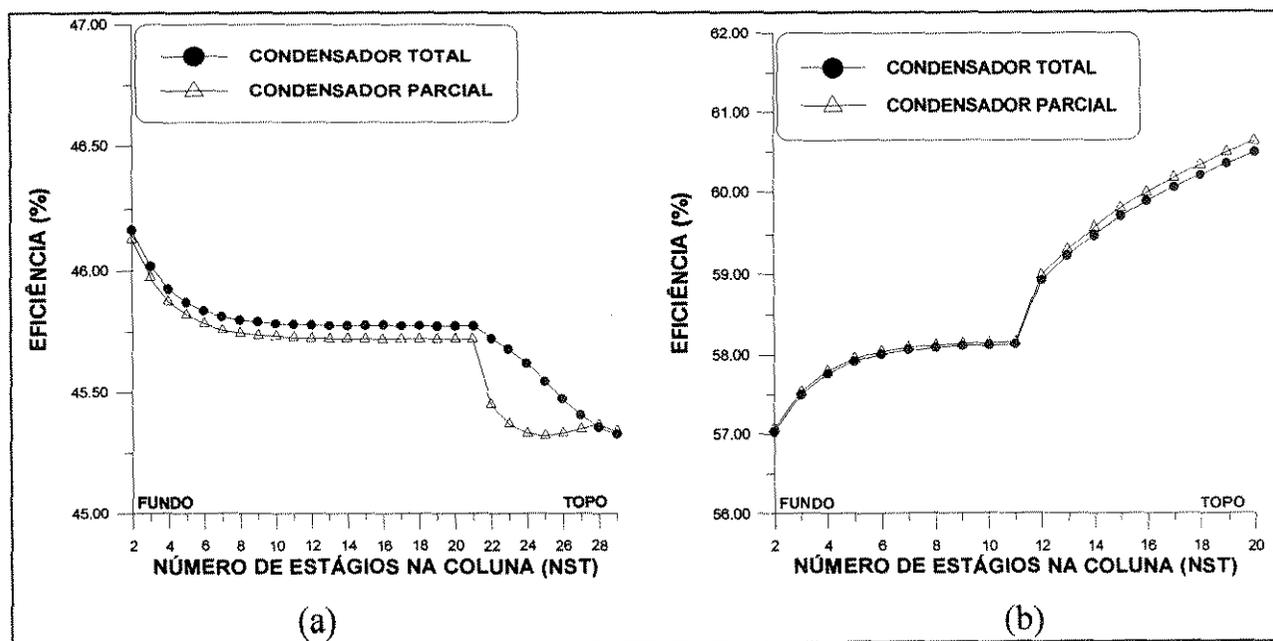


FIGURA V.7 Perfil da eficiência na coluna de destilação baseado no procedimento de O'connell modificado 2 (Sistema 7 (a): Especificação: Destilado = 500 mol/h e  $XD=0.98$  Sistema 8 (b): Especificação: Destilado = 400 mol/h e  $RR = 1.8$ )

### V.3.3 Influência das especificações sobre a eficiência

Na simulação de colunas de destilação tem-se as variáveis fixas (NST, prato de alimentação, composição, condições térmicas de alimentação, pressão), as variáveis especificadas que em número obedecem no grau de liberdade do sistema e as variáveis calculadas que são aquelas que o programa calcula baseada nos valores das variáveis fixas e especificadas. O programa só converge se for possível a obtenção dos valores das variáveis especificadas e quando estes forem alcançados.

A influência que uma dada especificação pode exercer num processo de destilação, quando a eficiência é avaliada, foi uma das questões exploradas neste trabalho, tendo relevância como principais especificações a  $RR$ /destilado,  $XD$ /destilado,  $Q_r/Q_c$ ,  $Q_r/XD$ ,  $Q_r$ /produto do fundo e fração do componente menos volátil/ $Q_r$ ,  $XB$ /produto do fundo, cujos resultados passam a ser descritos.

Para melhor realçar a influência das especificações na avaliação dos perfis da eficiência, obtidos da correlação de O'Connell modificada 2, foram feitas simulações

com especificações distintas cujos perfis estão graficados na Figura V.8. Quando a razão de refluxo (RR) é especificada, uma perturbação na alimentação é observada e a eficiência cresce logo após a alimentação, não alcançando os valores obtidos na zona de esgotamento. Esta perturbação é devido à forte interação entre o fluxo de líquido na alimentação e os refluxos internos na coluna, o segundo, oriundos do parâmetro especificado. Quando da especificação das frações molares do componente mais volátil (XD), no topo da coluna, como referenciado na Figura V.8, não ocorre a perturbação na alimentação quando o sistema 7 é avaliado. Esta perturbação pode ser observada na Figura V.8-(b), obtida da simulação do sistema 10. Entretanto, os valores da eficiência oriundos da especificação de XD são maiores que os obtidos da especificação da RR, ocorrendo o inverso na parte inferior para o sistema 7.

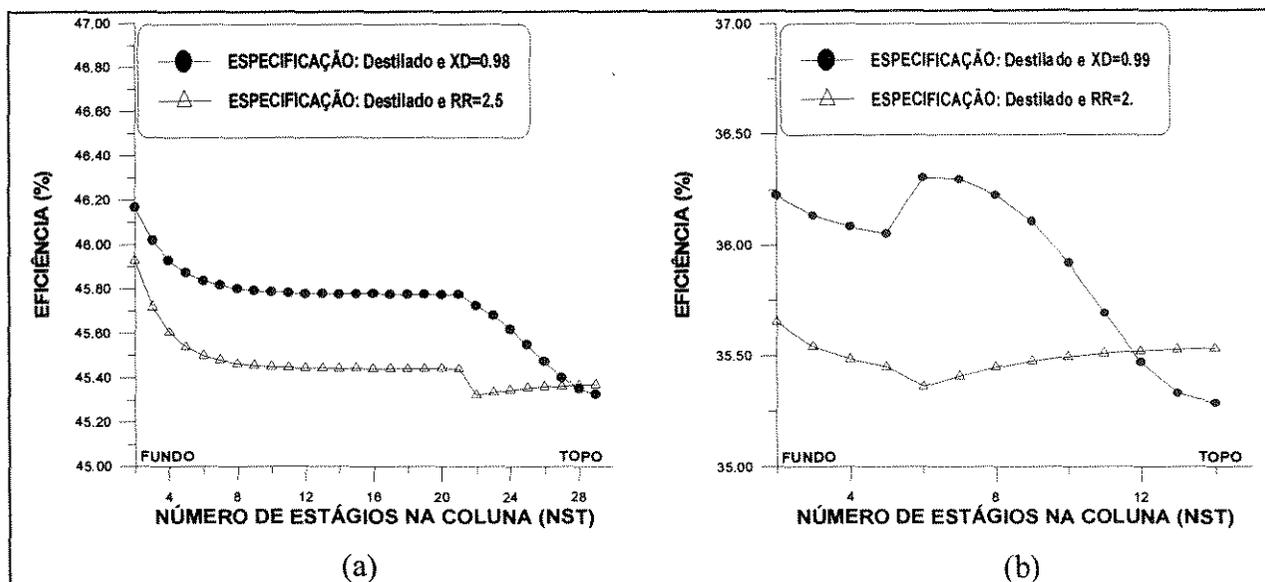


FIGURA V.8 Perfil da eficiência na coluna de destilação baseado no procedimento de O'connell modificado 2 (Sistema 7 (a): Especificação: Destilado = 500 mol/h e XD ou RR Sistema 10 (b): Especificação: Destilado = 500 mol/h e RR ou XD)

A avaliação descrita na Figura V.8, para os sistemas 7 e 10 foi feita também para o sistema 1 e 4, especificando os mesmos parâmetros (XD e RR) mas com valores diferentes. Os resultados presentes na Figura V.8, revelam fortes perturbações na região de carga (alimentação). Para as duas especificações usadas, os perfis obtidos apresentaram comportamento similar. A pureza do componente mais volátil no destilado quando RR é especificada é maior ( $\approx 99\%$ ) do que o valor de XD (0.95 e 0.98)

especificados. Este fator leva a valores maiores da eficiência na zona de retificação quando a RR é especificada, como se observa na Figura V.9. Nesta região, as frações molares do componente mais volátil aumentam em direção ao topo da coluna, enquanto que as frações dos demais componentes diminuem, proporcionando um aumento considerável da eficiência do prato.

Na zona de esgotamento, as frações molares do componente mais volátil diminuem em direção ao fundo da coluna, enquanto que as frações molares dos demais componentes aumentam, com destaque para os componentes de volatilidade intermediária. A proporção desta variação é maior quando a RR é especificada, o que representa maiores valores da eficiência para o sistema 4, pois a eficiência passa a ser influenciada pelas composições do componente de volatilidade intermediária. Comportamento inverso ocorre quando o sistema 1 é avaliado.

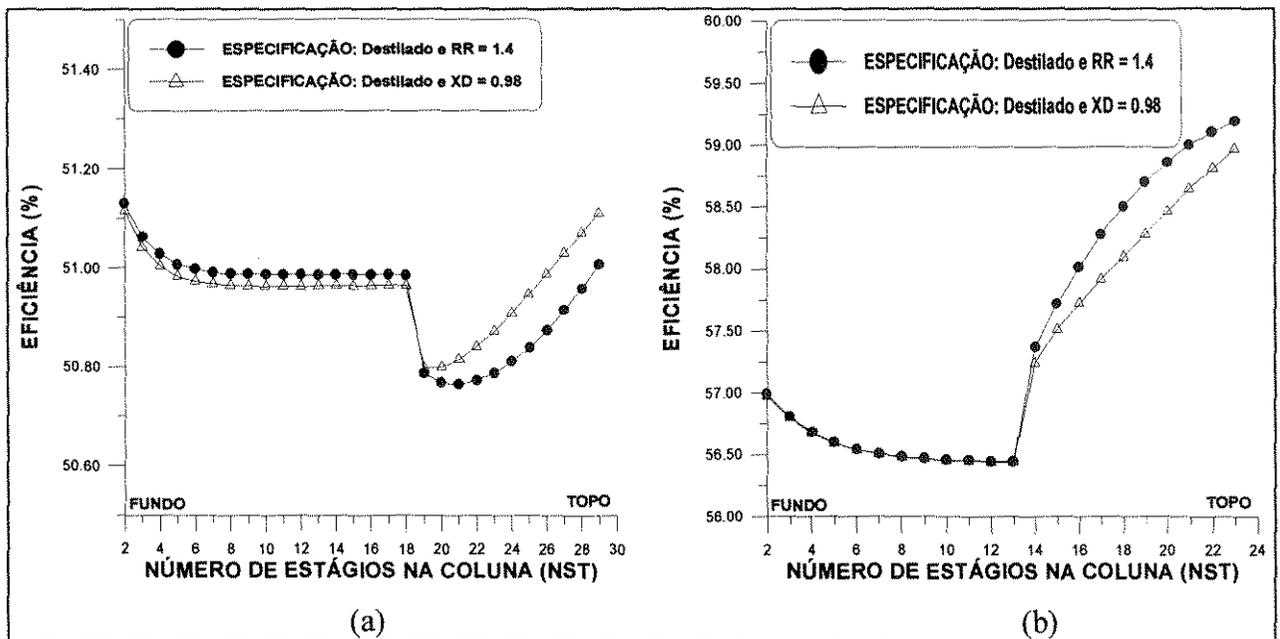


FIGURA V.9 Perfil da eficiência na coluna de destilação baseado no procedimento de O'connell modificado 2 (Sistema 1 (a): Especificação: Destilado = 400 mol/h e XD ou RR Sistema 4 (b): Especificação: Destilado = 200 mol/h e RR ou XD)

Com as observações das Figuras V.8 e V.9 sobre o comportamento da eficiência em relação às especificações, investigou-se a influência da variação da razão de refluxo especificada, para os sistemas 11 e 4, tendo-se constatado, como indicado na Figura V.10-(a), que com o aumento da razão de refluxo, aumentam os valores numéricos da

eficiência no topo da coluna (sistema 4) e diminuem na região central da coluna (sistema 11). Mas, o comportamento genérico assumido para cada valor da RR especificada na coluna é similar (sistema 4), isto é, a eficiência aumenta do topo para o fundo da coluna com fortes perturbações na região de carga. Para o sistema 11 comportamento inverso ao do sistema 4 é observado.

Para o sistema 4, com o aumento da RR especificada aumentam os valores da eficiência em toda coluna com proporções menores no topo desta (Figura V.10-a). Para este caso, a eficiência aumenta do fundo para o topo da coluna.

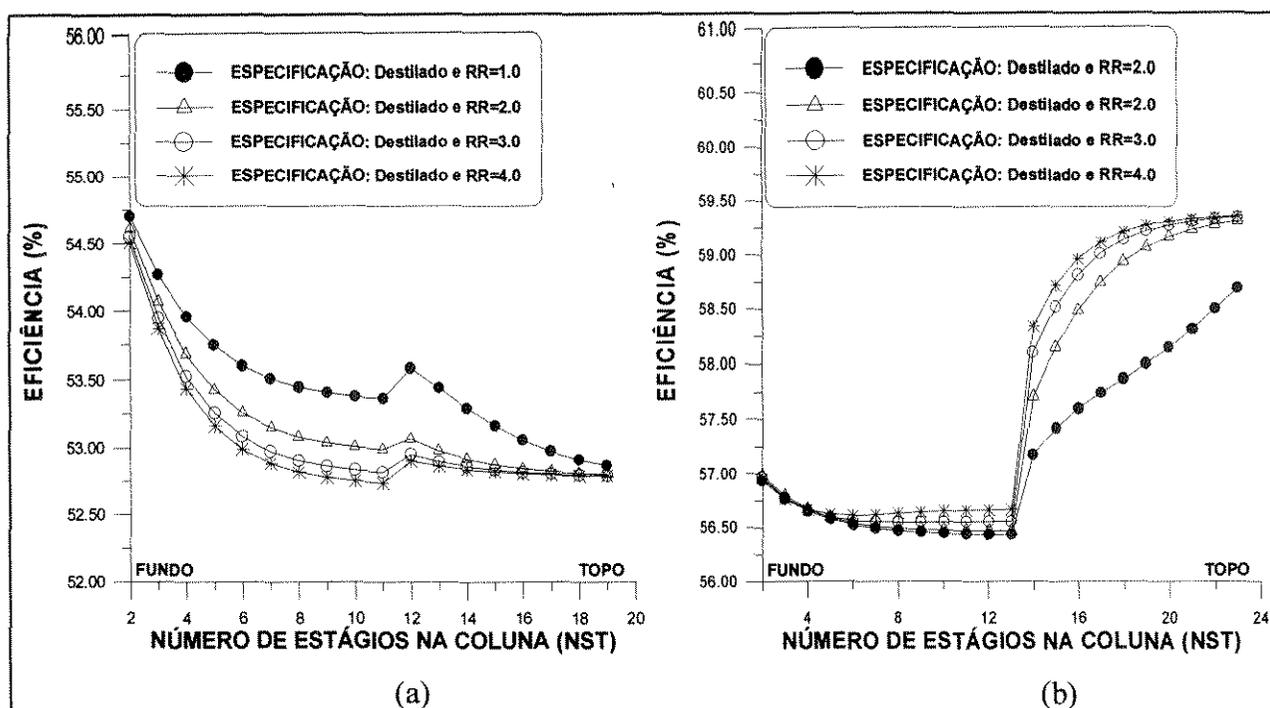


FIGURA V.10 Perfil da eficiência na coluna de destilação baseado no procedimento de O'connell modificado 2 (Sistema 11 (a): Especificação: Destilado = 200 mol/h e RR Sistema 4 (b): Especificação: Destilado = 200 mol/h e RR )

Procedimento idêntico foi usado para os sistemas 11 e 4, avaliando-se desta vez a influência do teor das frações molares do componente mais volátil no topo da coluna, através da especificação deste parâmetro, tendo-se constatado que, como indicado na Figura V.11, os perfis da eficiência da correlação de O'Connell modificada assumem comportamento diferenciado na zona de retificação cada vez que se deseja maior pureza do componente mais volátil no destilado. Uma certa estabilidade é observada na zona de

esgotamento, para o sistema 4, região onde ocorre crescimento acentuado das frações molares do componente de volatilidade intermediária com a variação dos valores especificados. As frações dos demais componentes mantiveram-se constante. Para o sistema 11, na zona de esgotamento, com o aumento das frações molares especificadas, aumentam os valores da eficiência. Para ambos os sistemas, é observada forte perturbação na região de carga (alimentação). O comportamento apresentado pelo sistema 11 torna-se mais realista, pois, genericamente, a eficiência aumenta do fundo para o topo da coluna e quando da obtenção de maior pureza no topo da coluna, há que se esperar maiores valores da eficiência ocasionados pela maior intensidade de mistura líquido-vapor condição que proporciona altos valores dos coeficientes de transferência de massa e calor e, conseqüentemente, altos valores da eficiência. Na Figura V.11-a é evidente observar que as perturbações na região de carga crescem com a rigorosidade das especificações.

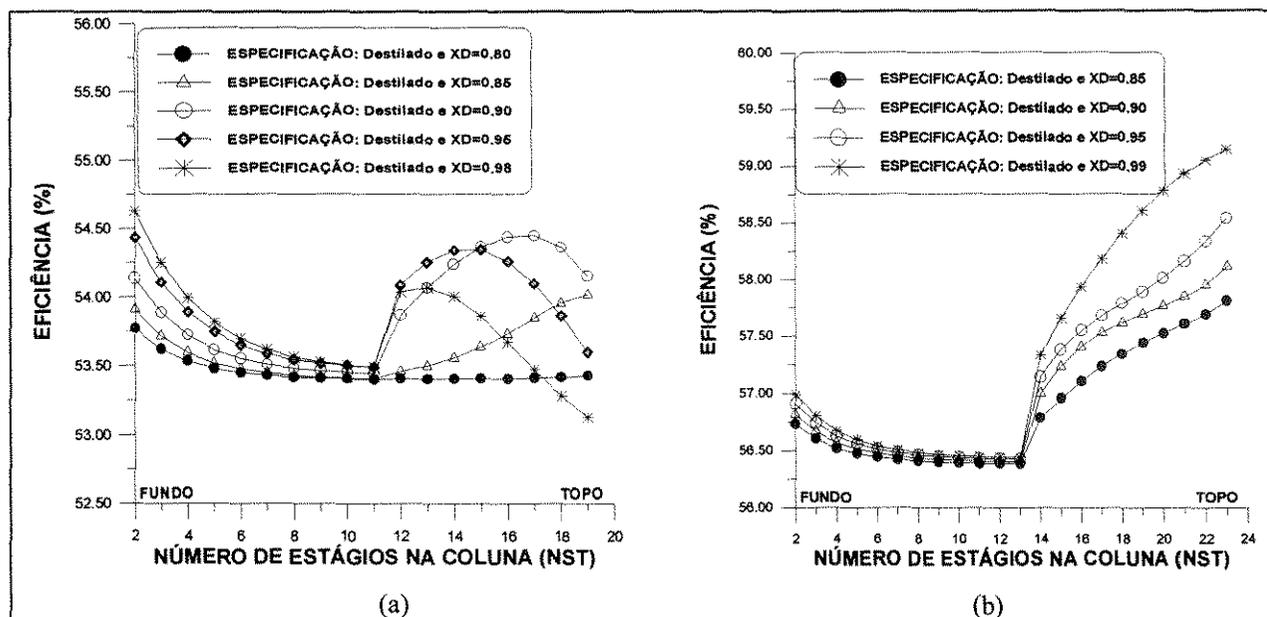


FIGURA V.11 Perfil da eficiência na coluna de destilação baseado no procedimento de O'connell modificado 2 (Sistema 11 (a): Especificação: Destilado = 200 mol/h e XD Sistema 4 (b): Especificação: Destilado = 200 mol/h e XD )

### V.3.4 Influência do tipo de alimentação sobre a eficiência

Como o fluxo de alimentação incide diretamente sobre a hidrodinâmica do sistema na coluna de destilação, pode-se esperar a ocorrência de perturbações no perfil da eficiência para cada tipo de alimentação usada. Para isto, avaliou-se o comportamento da eficiência para três tipos de alimentação: líquido saturado, líquido-vapor e vapor superaquecido. Os resultados são mostrados nas Figuras V.12-(a, b), e se observa maior resistência nos coeficientes de transferência de massa na fase vapor quando comparados com a fase líquida pois, a fase vapor é que controla os processos de transferência de massa e calor. Altas taxas de fluxo de vapor proporcionam altos valores dos coeficientes de transferência de massa e energia, pois a fase vapor controla o processo de transferência de massa, proporcionando maior resistência, fator que provoca maiores valores da eficiência na coluna de destilação.

Comparativamente, como se observa nas Figuras V.12-(a, b), quando a alimentação é somente vapor, os valores da eficiência são maiores do que quando a alimentação é líquida ou uma mistura de vapor e líquido. Conseqüentemente, quando a alimentação é vapor-líquido, os valores da eficiência são maiores do que quando a alimentação é líquida.

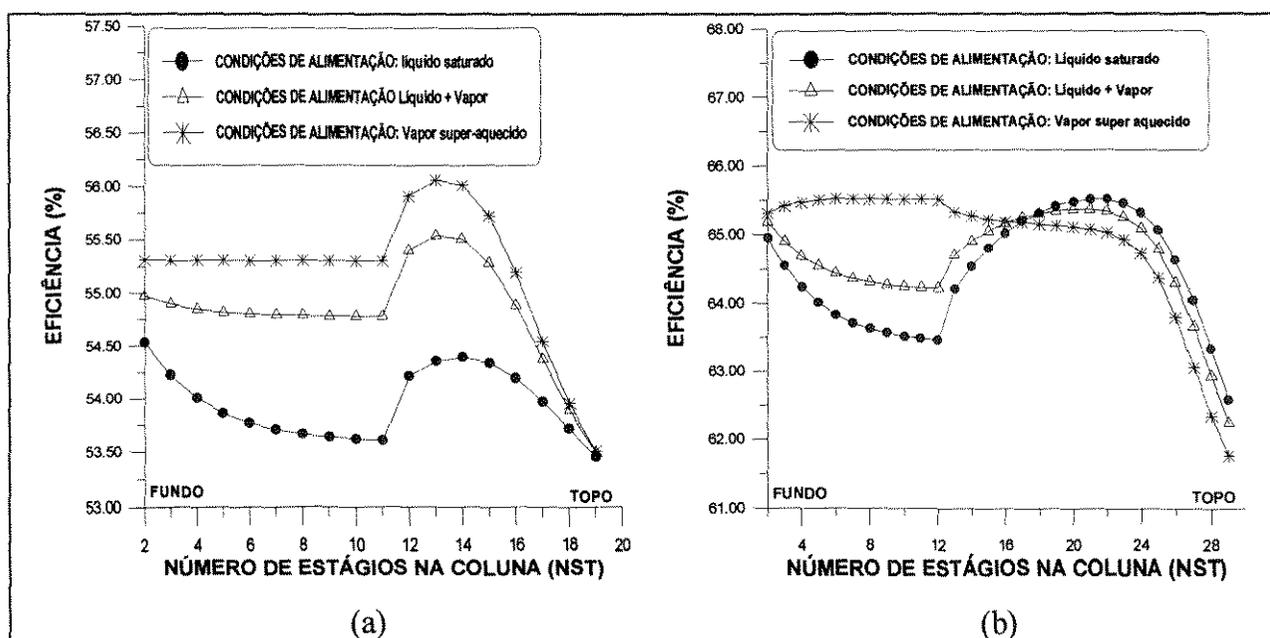


FIGURA V.12 Perfil da eficiência na coluna de destilação baseado no procedimento de O'connell modificado 2 (Sistema 11 (a): Especificação: Destilado = 200 mol/h e  $XD = 0.96$  Sistema 2 (b): Especificação: Destilado = 200 mol/h e  $XD = 0.96$ )

### V.3.5 Avaliação das condições de operação não ótimas

Estendeu-se este estudo para a avaliação do comportamento da eficiência através da correlação de O'Connell modificada para as colunas de destilação não otimizadas, isto é, sem definir o número dos estágios e a posição ótima de alimentação. Para isto, avaliou-se o sistema 11 e 2 cujos perfis estão descritos na Figura V.13. Observa-se que para o sistema 11 a eficiência diminui do fundo para o topo da coluna com perturbações na posição de alimentação e a forte influência da especificação sobre o perfil da eficiência. Para o sistema 2, avaliou-se a influência das especificações, onde se observou comportamento diferenciado para cada tipo de especificação usada. É possível ver, para este caso, que o comportamento da eficiência é dependente da especificação usada, pois cada valor especificado modifica a performance e a intensidade dos fluxos na coluna, o que proporciona alterações nos coeficientes de transferência de massa e de calor, modificando assim o comportamento da eficiência na coluna de destilação. Estas observações são similares ao comportamento da eficiência para colunas de destilação otimizadas, vistas nos itens anteriores.

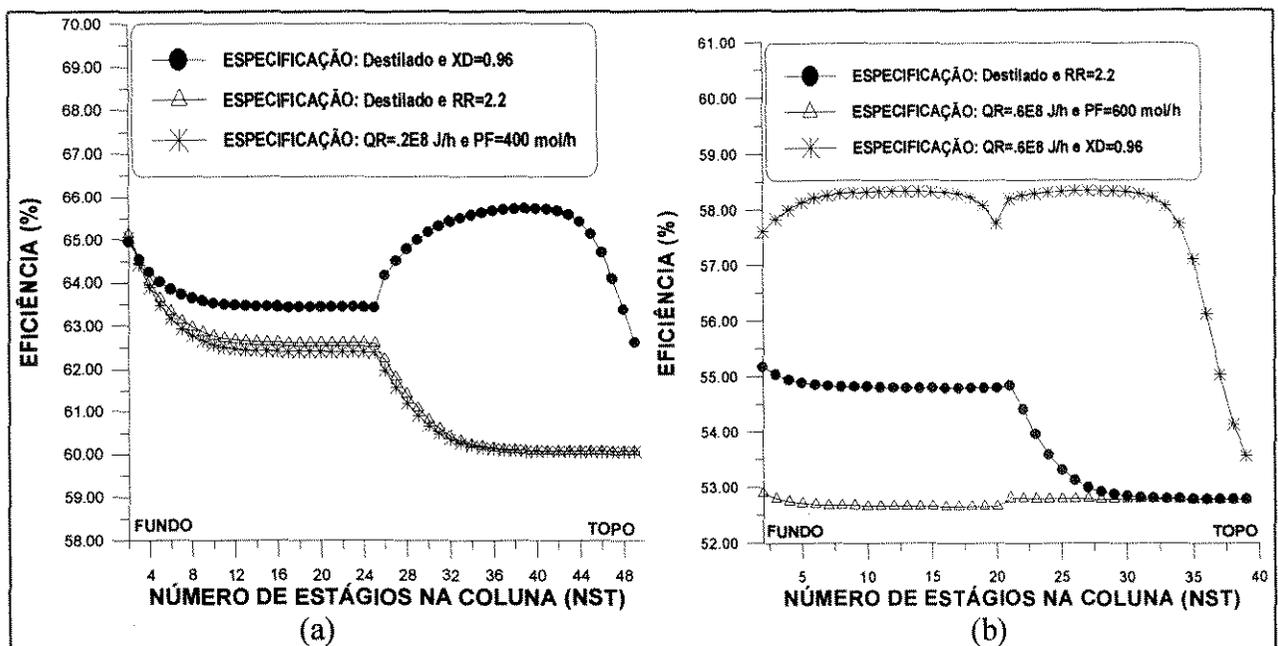


FIGURA V.13 Perfil da eficiência na coluna de destilação baseado no procedimento de O'connell modificado 2 (Sistema 2 (a): Especificação: Destilado = 200 mol/h e XD ou RR ou PF Sistema 11 (b): Especificação: Destilado = 200 mol/h e XD ou RR ou PF ou QR)

Trabalhou-se também com colunas com número de estágios aleatórios mas com a posição de alimentação ótima e não ótima, visando averiguar o comportamento da eficiência para cada um dos casos citados. Foi possível observar que a perturbação na “performance” da eficiência ocorre somente na posição de alimentação, como se observa na Figura V.14- (a, b) para os dois sistemas estudados, isto apesar da grande diferença nas cargas térmicas no “reboiler” determinadas na simulação. Contudo, para este estudo, foi possível constatar que a convergência na simulação foi facilmente obtida quando do uso da coluna com a posição de alimentação otimizada.

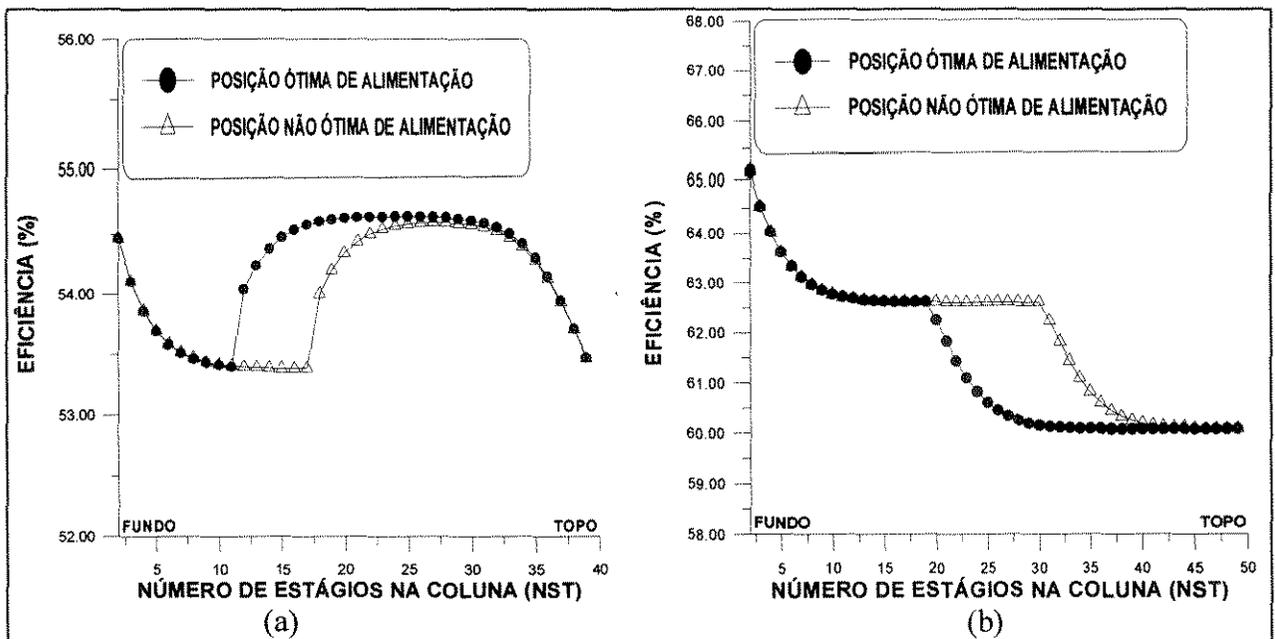


FIGURA V.14 Perfil da eficiência na coluna de destilação baseado no procedimento de O'Connell modificado 2 (Sistema 11 (a): Especificação: Destilado = 200 mol/h e  $XD=0.96$  Sistema 2 (b): Especificação: Destilado = 200 mol/h e  $RR = 2.2$ )

## **V.4 Comparação dos perfis da Correlação de O'Connell Modificada com os da Modelagem dos Estágios de Não Equilíbrio**

A correlação de O'Connell é comumente usada nas indústrias químicas e petroquímicas para a estimativa da eficiência global nas colunas de destilação. Esta correlação foi modificada para descrever o comportamento da eficiência do prato e dos componentes na coluna de destilação, como avaliado no item V.3 deste trabalho.

Os resultados obtidos desta correlação foram comparados com os do modelo de estágios de não equilíbrio e descritos nos itens subsequentes.

### **V.4.1 Sistema 3**

O sistema 3 é um sistema multicomponente e ideal, cujos perfis das frações molares na fase líquida e vapor da temperatura e dos fluxos molares foram comparados com os da modelagem de não equilíbrio, como indicado nas Figuras V.15-(a, b, c e d), na qual se constata aproximações acentuadas entre os dados oriundos dos dois estudos. Os perfis de temperatura no seio da fase líquida foram usados para avaliar o desvio entre o modelo de estágios de não equilíbrio e o de estágios de equilíbrio simulado usando-se a correlação de O'Connell modificada, situando-se na faixa de 0.0297%.

Este comportamento mostra quão válida é a modificação efetuada na correlação de O'Connell, permitindo representar com alta precisão a performance da eficiência e dos demais parâmetros nas colunas de destilação, como será avaliado para os demais sistemas.

O desvio entre os dois modelos é maior para o componente mais volátil e de volatilidade intermediária, principalmente para a fase líquida. Dada a especificação usada, ocorre a sobreposição dos dados no topo e no fundo da coluna.

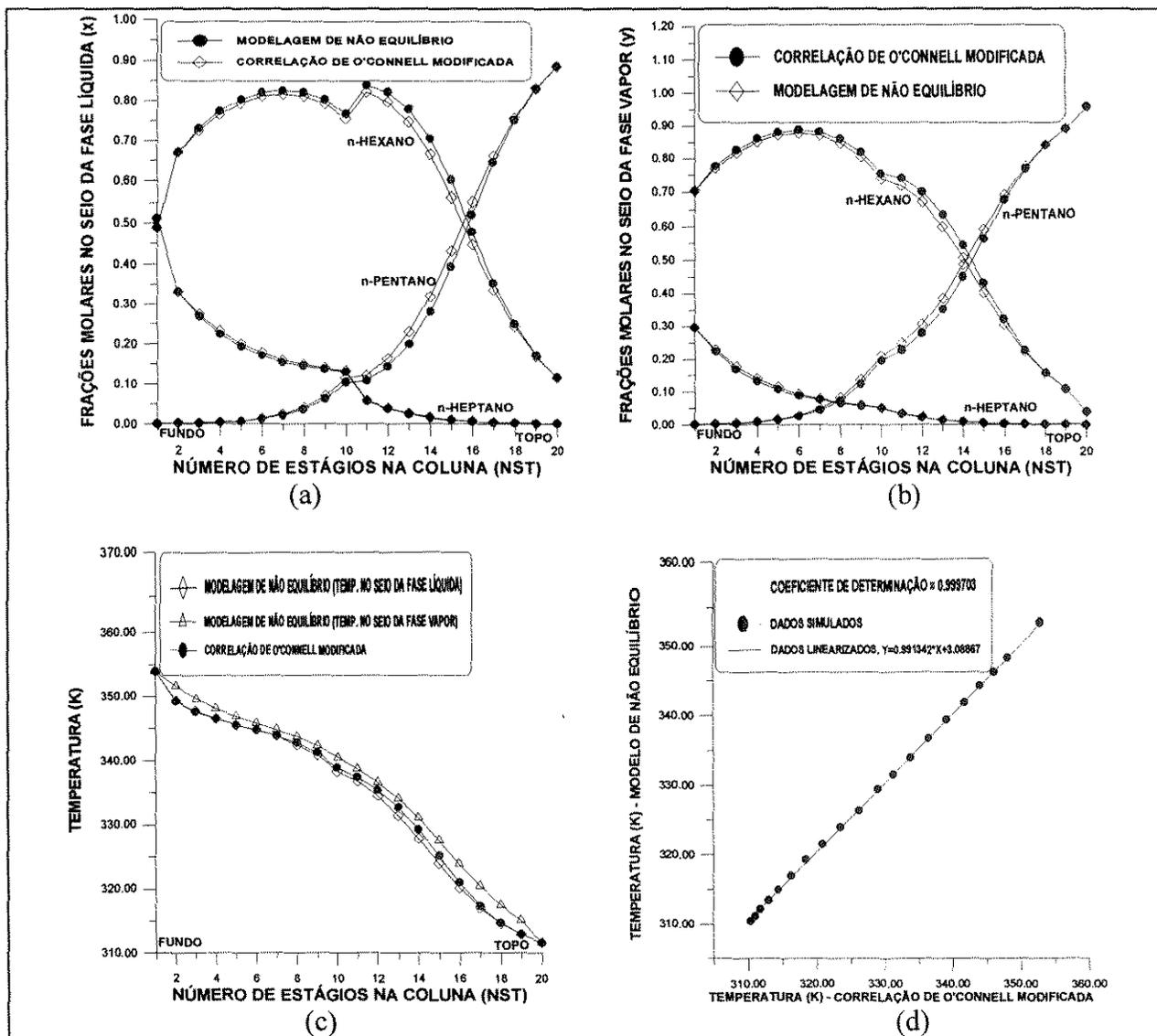


FIGURA V.15 Comparação entre os perfis da modelagem de estágios de não equilíbrio com os da modelagem de estágios de equilíbrio usando-se a correlação de O'Connell modificada (Sistema 3: Especificação:  $QR = .6E8$  J/h e  $XD = 96$ )

### V.4.2 Sistema 6

O sistema 6 foi também avaliado visando-se comparar os perfis do modelo dos estágios de não equilíbrio com os perfis oriundos da modelagem do equilíbrio simulado com a eficiência da correlação de O'Connell modificada. Nas Figuras V.16-(a, b, c e d) estão descritos os resultados desta avaliação. A comparação gráfica mostra um resíduo de 0.9996288, o que representa um erro médio de 0.03712% quando os perfis dos dois modelos são comparados (Figura V.16-d).

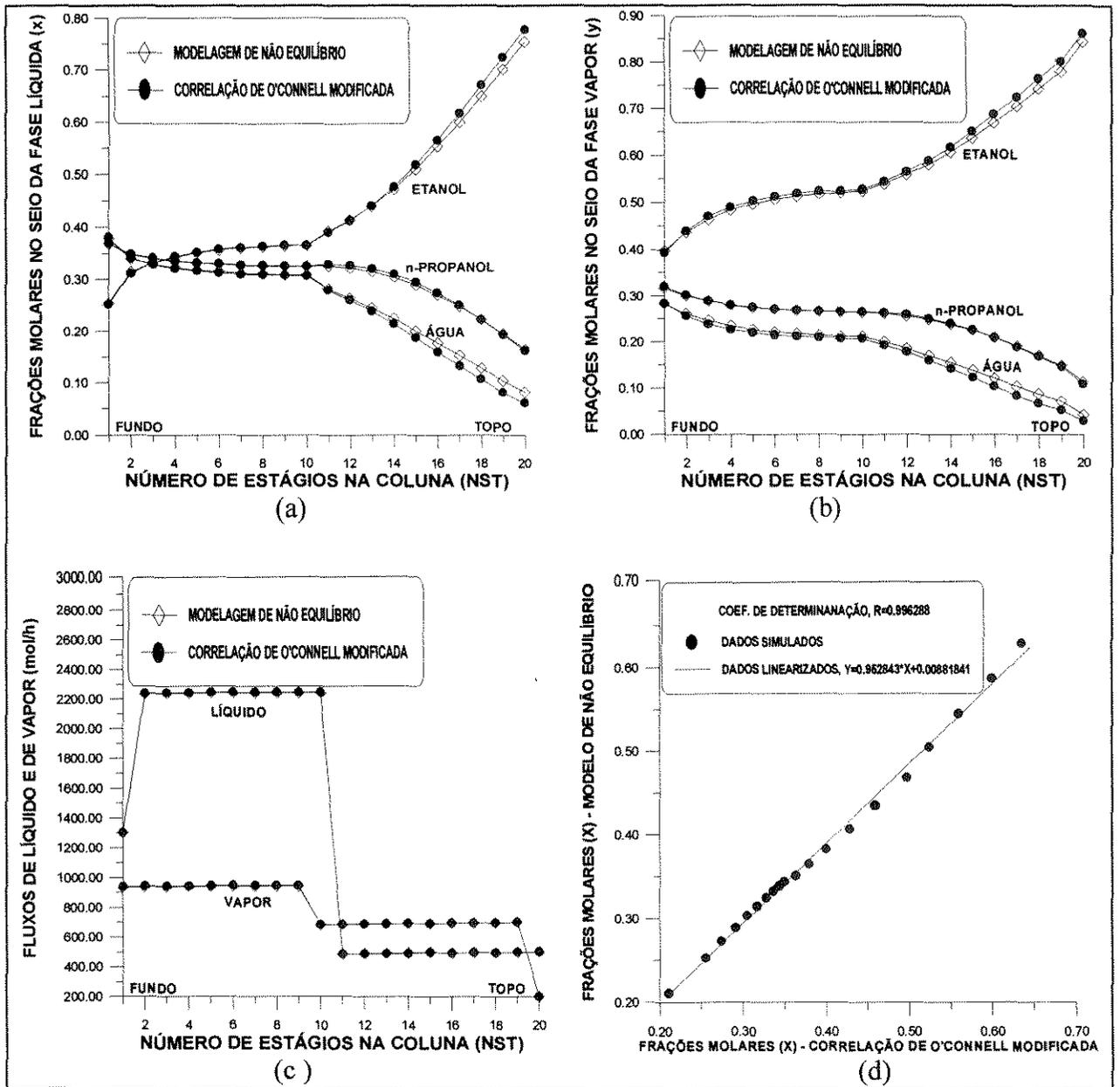


FIGURA V.16 Comparação entre os perfis da modelagem de estágios de não equilíbrio com os da modelagem de estágios de equilíbrio usando-se a correlação de O'Connell modificada (Sistema 6: Especificação: Destilado = 200 mol/h e RR = 2.5)

### V.4.3 Sistema 4

O sistema 4, quaternário e ideal, avaliado nas condições de operação definidas na Tabela IV.1, mostra boa concordância das frações molares nas fases líquida e vapor (Figura V.17-(a, b, c e d)). Este comportamento é ligeiramente pior para a temperatura. O coeficiente de determinação residual obtido da linearização dos perfis de temperatura foi de 99,9687%, o que representa um desvio de 0.0313% (Figura V.17-d)

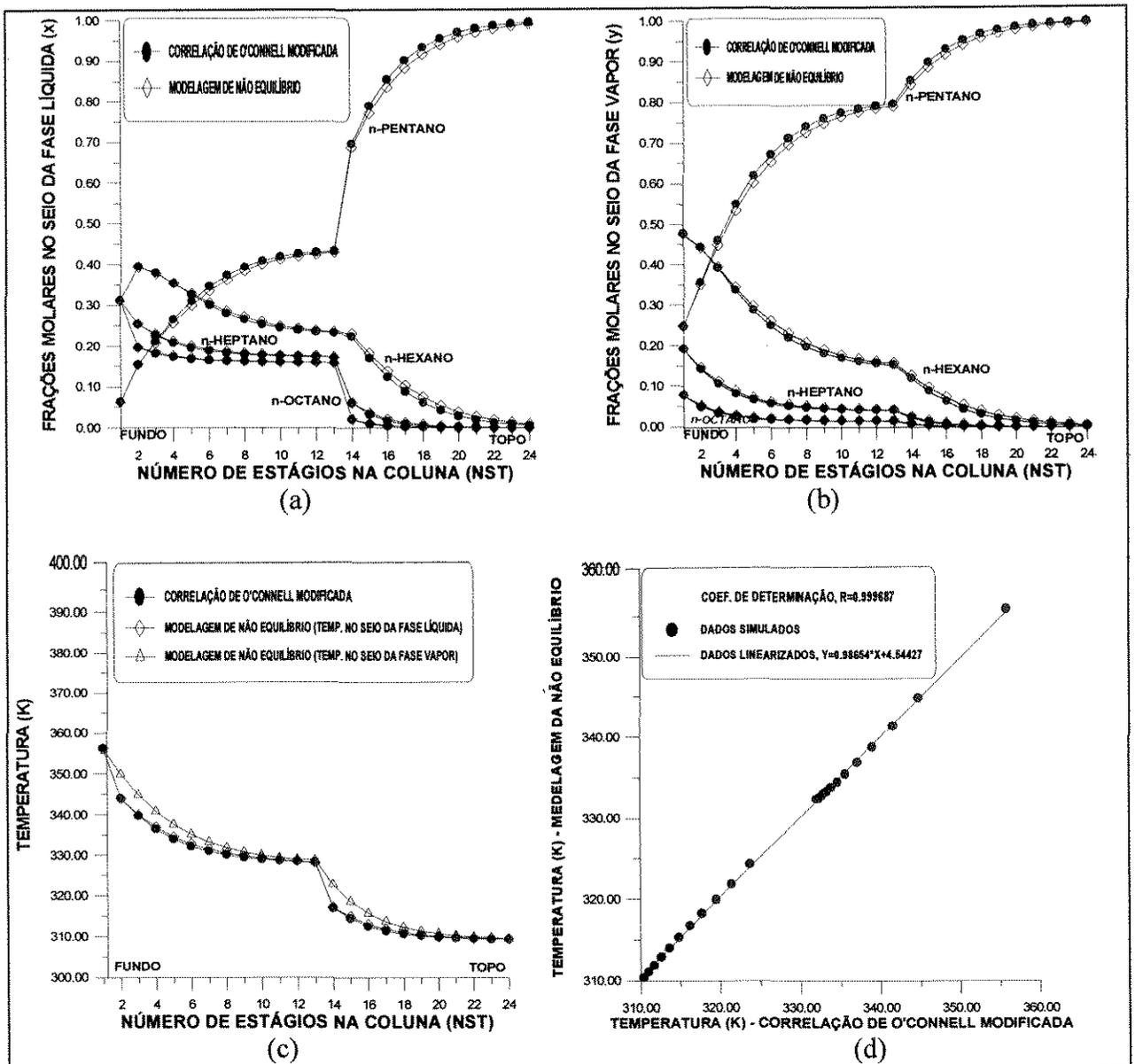


FIGURA V.17 Comparação entre os perfis da modelagem de estágios de não equilíbrio com os da modelagem de estágios de equilíbrio usando-se a correlação de O'Connell modificada (Sistema 4: Especificação: Destilado = 200 mol/h e RR = 2.4)

### V.4.4 Sistema 1

Para este sistema, há uma boa concordância ao longo da coluna, com ligeira perturbação na posição de alimentação, no perfil de temperatura, como se observa nas Figuras V.18-(a, b, c e d). Os perfis da temperatura, no seio da fase líquida, dos dois modelos foram comparados mediante análise linear, permitindo determinar o desvio decorrente da correlação de O'Connell modificada, gerando uma precisão de 99,9475% (Figura V.18-d).

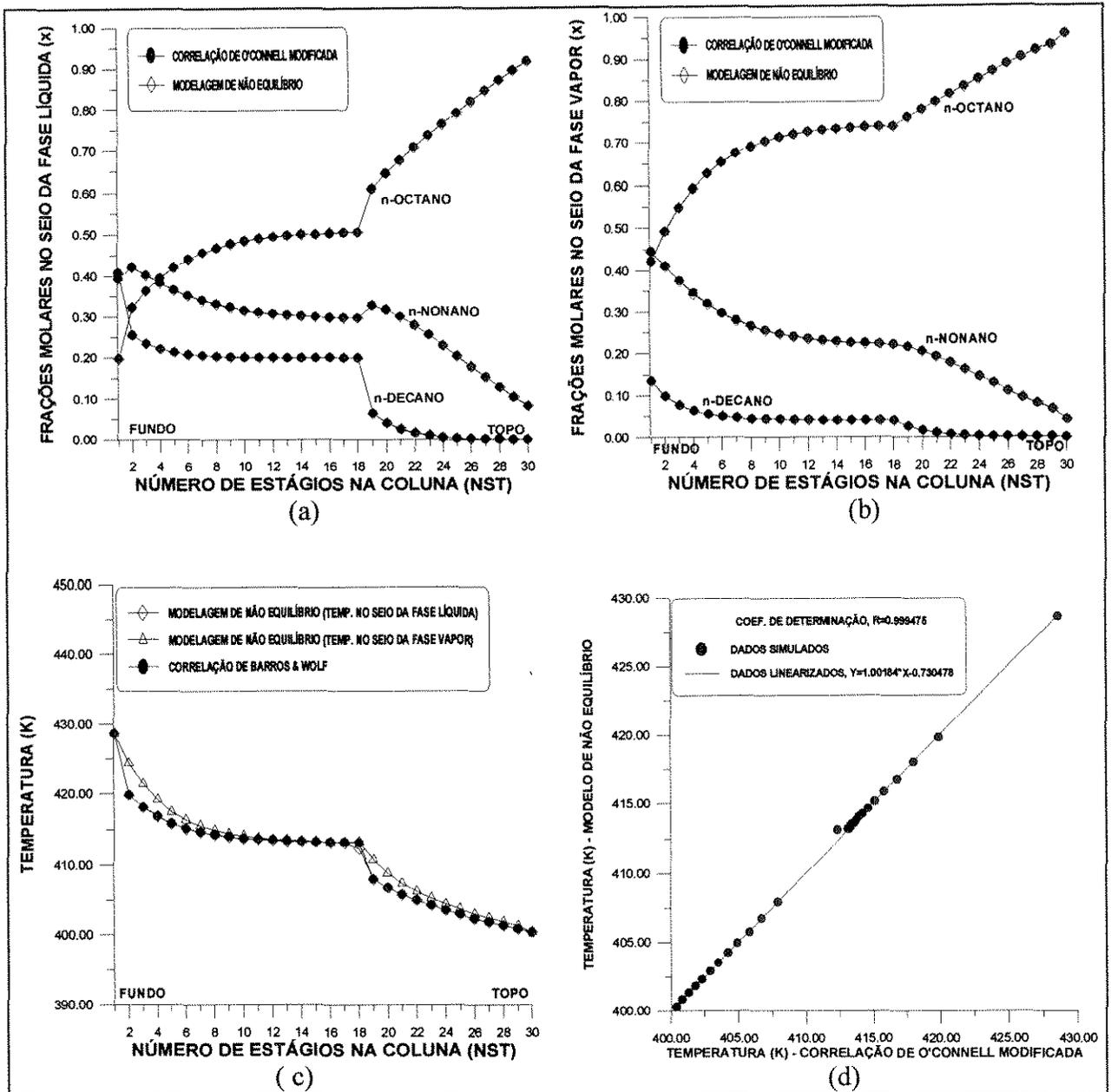


FIGURA V.18 Comparação entre os perfis da modelagem de estágios de não equilíbrio com os da modelagem de estágios de equilíbrio usando-se a correlação de O'Connell modificada (Sistema 1: Especificação: Destilado = 400 mol/h e RR = 1.8)

### V.4.5 Sistema 8

O sistema 8, binário e não ideal foi usado para comparar os perfis dos dois modelos, cujos resultados descritos na Figura V.19 mostram coincidência ao longo da coluna com ligeiro afastamento nos estágios do topo. A precisão calculada foi de 99,99921%, como indicado na Figura V.19-d.

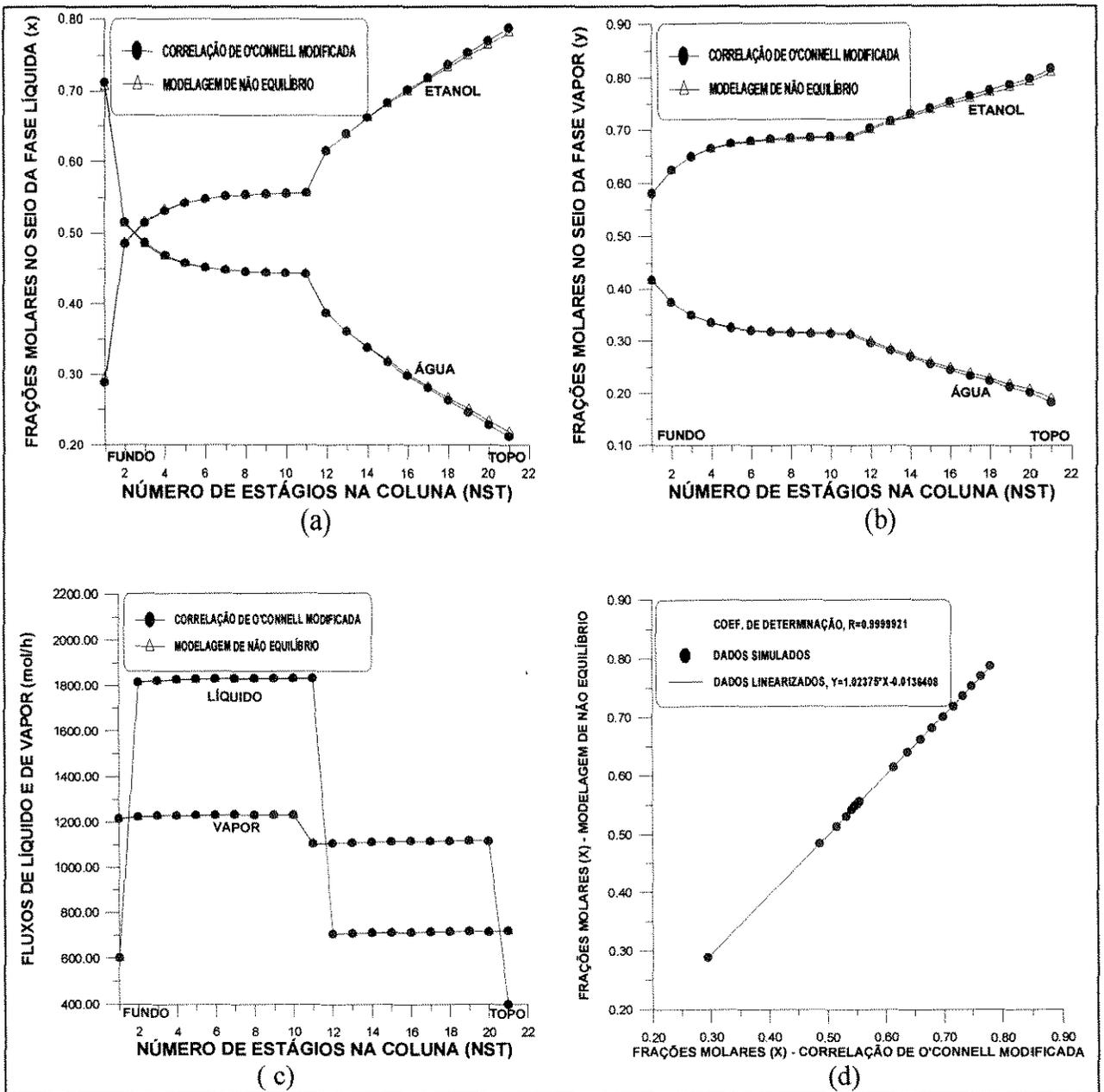


FIGURA V.19 Comparação entre os perfis da modelagem de estágios de não equilíbrio com os da modelagem de estágios de equilíbrio usando-se a correlação de O'Connell modificada (Sistema 8: Especificação: Destilado = 400 mol/h e RR = 1.8)

As limitações matemáticas presentes na correlação de O'Connell impossibilitam um estudo mais amplo do comportamento da eficiência nas colunas de destilação, pois não permite avaliar todos os parâmetros que possam influenciar no comportamento da eficiência na coluna de destilação. Assim, foi desenvolvida uma correlação mais abrangente que leva em consideração os parâmetros físicos e térmicos dos diversos sistemas a ser apresentado no Capítulo seguinte.

## V.4 Conclusões

Baseado nestes estudos, foi possível concluir que:

- a) Não existe um comportamento definido da eficiência nas colunas de destilação pois depende da especificação usada e do sistema em estudo.
- b) A modificação feita no procedimento de O'Connell permite um estudo amplo do comportamento da eficiência apesar das diversas limitações impostas pelo modelo matemático desta correlação que envolve somente as propriedades físicas do sistema.
- c) As eficiências de componentes mais voláteis são maiores quando comparadas com as eficiências dos demais componentes constituintes de um dado sistema.
- d) A eficiência do prato situa-se sempre na intermediária entre os valores das eficiências dos diversos componentes.
- e) O método de ajuste usado mostra-se altamente flexível visto que qualquer valor da eficiência estimado reproduz o comportamento similar da eficiência na coluna de destilação.
- f) O tipo do condensador, as condições térmicas e físicas de alimentação, o tipo de especificações e a condição ótima ou não ótima de uma coluna de destilação influenciam na “performance” da eficiência da coluna de destilação.
- g) Apesar de ter sido desenvolvido para avaliação de hidrocarbonetos, a correlação de O'Connell modificada permitiu identificar o comportamento da eficiência de sistemas não hidrocarbonetos.
- h) Não ocorreu variações significativas nos valores da eficiência ao longo da coluna de destilação quando do uso da correlação de O'Connell modificada.
- i) Os valores das frações molares, da temperatura e dos fluxos de líquido e vapor obtidos do modelo de estágios de não equilíbrio aproximam-se e sobrepõem-se com os valores do modelo de estágios de equilíbrio oriundos da correlação de O'Connell modificada.

# CAPÍTULO VI

## **VI Desenvolvimento de uma Nova Correlação para o Cálculo da Eficiência de Prato e Componente**

### **VI.1 Introdução**

As limitações presentes nas diversas correlações citadas na literatura e detalhadas no Capítulo II deste trabalho, para o estudo e determinação da eficiência nas colunas de destilação, estimulou o desenvolvimento de uma correlação mais abrangente e que considera os parâmetros de transferência de calor e massa como fundamentais na sua avaliação. Com base nos resultados preliminares obtidos neste trabalho, constatou-se que todos os parâmetros na coluna de destilação influem no valor da eficiência: o tipo de alimentação (líquido sub resfriado, vapor super aquecido, mistura líquido-vapor, vapor saturado, líquido saturado), tipo de especificação, composições de alimentação, condições térmicas de alimentação, influenciam nos perfis dos fluxos de líquido e vapor e nas suas respectivas composições. Os perfis de temperatura sofrem oscilações significativas. Este comportamento é compatível com observações de Chaiyvech e Van Winkle (1961) que admitiram a dependência da eficiência com todas as propriedades físicas, mecânicas e térmicas do processo.

Este capítulo visa o estudo e o desenvolvimento de uma nova correlação para a avaliação do desempenho e da influência da eficiência nas colunas de destilação.

### **VI.2 Desenvolvimento de uma metodologia para obtenção de parâmetros**

Alguns parâmetros foram correlacionados através de equações de propriedades físicas (densidade, viscosidade, peso molecular e difusividade) e térmicas (condutividade térmica e capacidade calorífica) e avaliados em termos do seu desempenho na coluna de destilação. Variaram-se especificações e temperatura de alimentação, permitindo-se trabalhar com uma única especificação, capaz de representar todas as perturbações possíveis e generalizar a equação para qualquer caso estudado. Observou-se que os parâmetros físicos e térmicos propostos na equação, variam ao longo da coluna e com as especificações, mas o método de ajuste usado permite minimizar os desvios apresentados. Os gráficos do desempenho destes parâmetros são apresentados:

a) Os perfis do peso molecular médio, calculados através da ponderação dos pesos moleculares dos componentes puros pelas frações molares, nas colunas de destilação sofrem fortes perturbações com as especificações, causadas principalmente pela distribuição das frações molares dos componentes em cada prato nos diversos pratos da coluna e devido à quantidade de fluxo de líquido e vapor que nela escoam. Em geral, quando a composição do componente mais volátil aumenta (conforme a especificação usada), diminuem os pesos moleculares médios ao longo da coluna. Quando há perturbação da temperatura na posição de alimentação, ocorrem pequenas perturbações dos pesos moleculares médios na região central da coluna (próximo à posição de alimentação), como se observa nas Figuras V.13-(a e b).

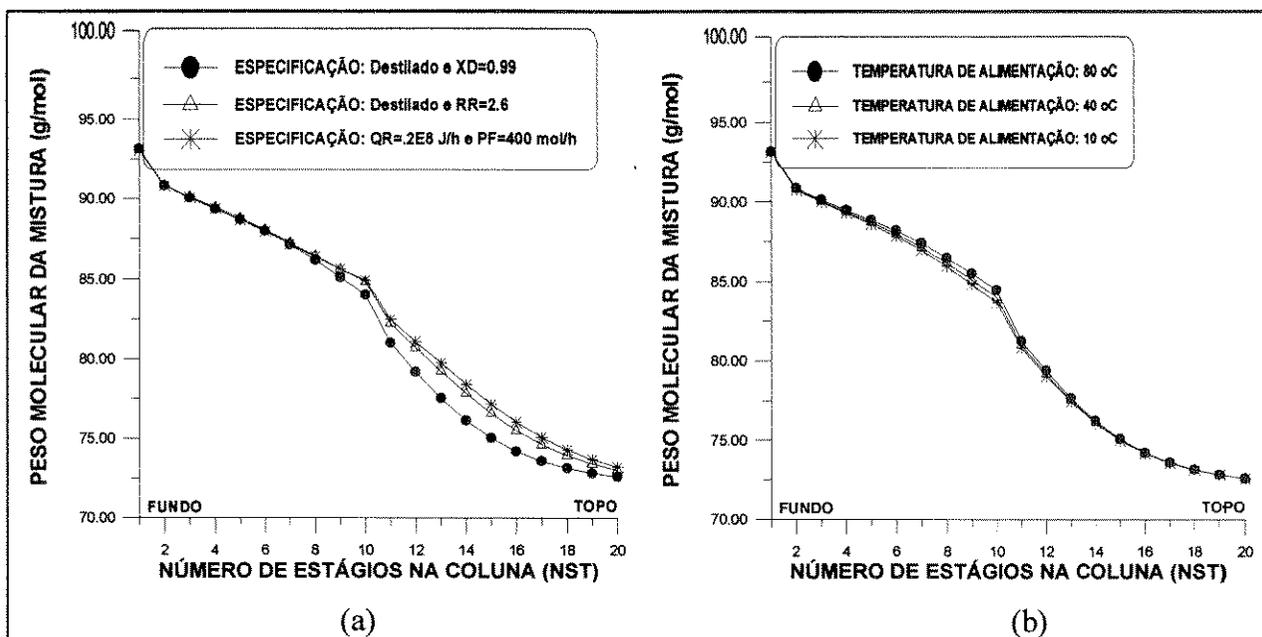


FIGURA VI.1 Perfis do peso molecular médio na coluna de destilação (Sistema 3: Especificação: Destilado = 200. mol/h e XD ou RR e QR e Produto de fundo (PF))

b) A difusividade mássica de mistura na fase líquida, calculados através da ponderação das difusividades dos componentes puros pelas frações molares, aumenta do fundo para o topo da coluna de destilação. Fortes perturbações ocorrem na região central da coluna (próximo à posição de alimentação), ocasionadas pela forte interação entre as fases líquida e vapor nesta região. Para as especificações avaliadas, os perfis obtidos diferem fortemente entre si, ocorrendo sobreposição no estágio do fundo da coluna (Figura VI.2-a). Este comportamento caracteriza a influência deste parâmetro na

avaliação do comportamento da eficiência nas colunas de destilação. A variação da temperatura de alimentação praticamente não influencia no perfil (Figura VI.2-b).

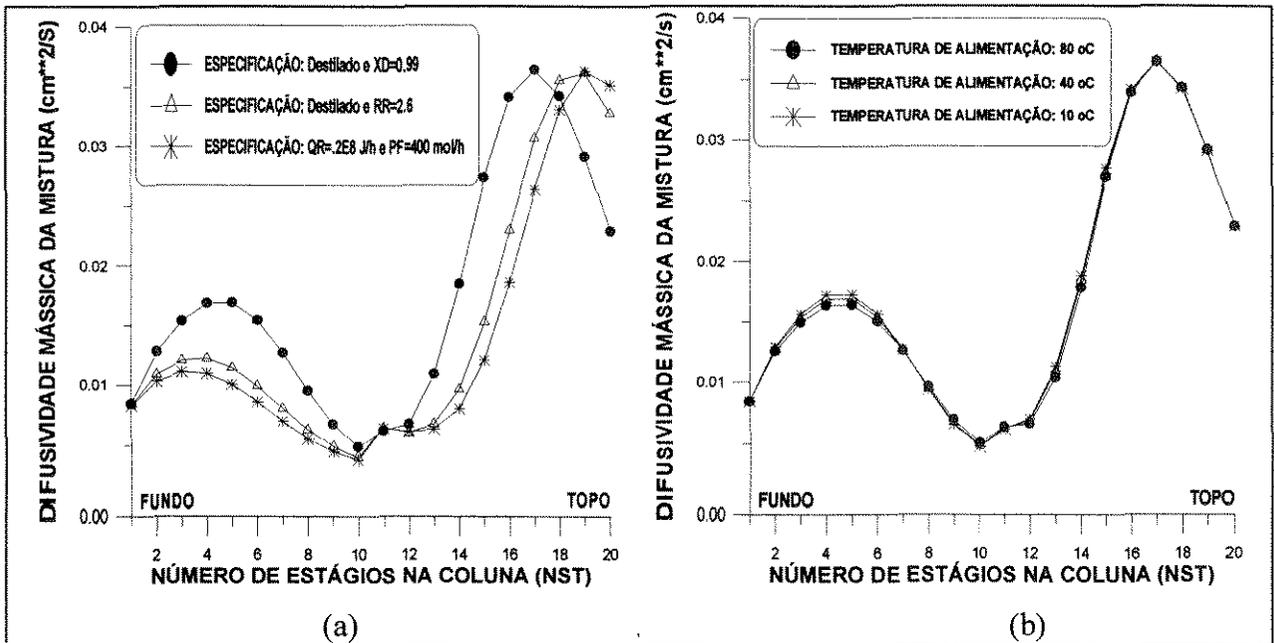


FIGURA VI.2 Perfis da difusividade de mistura na coluna de destilação(Sistema 3: Especificação: Destilado=200. mol/h e XD ou RR e QR e Produto de fundo (PF))

c) A densidade de mistura, parâmetro fortemente dependente de temperatura, das frações molares e dos fluxos de líquido na coluna de destilação, aumenta do fundo para o topo da coluna. A Figura VI.3-a mostra que nas regiões de baixa temperatura (topo), a mistura é mais densa quando comparada com as regiões de maior temperatura. Na mesma proporção, pode-se observar que no topo da coluna, região de baixa temperatura da coluna de destilação, as frações molares do componente mais volátil são altas, apesar dos baixos fluxos de líquido nesta região. Assim, é possível avaliar as densidades de mistura como função das frações molares, de temperatura e dos fluxos de líquido na coluna de destilação. As diversas especificações usadas neste estudo mostram um ligeiro afastamento entre os perfis de densidade de mistura obtidos, mas se aproximam no condensador e no refeedor. A variação na temperatura de alimentação (aos níveis que foram estudados) não influencia no perfil (Figura VI.3-b).

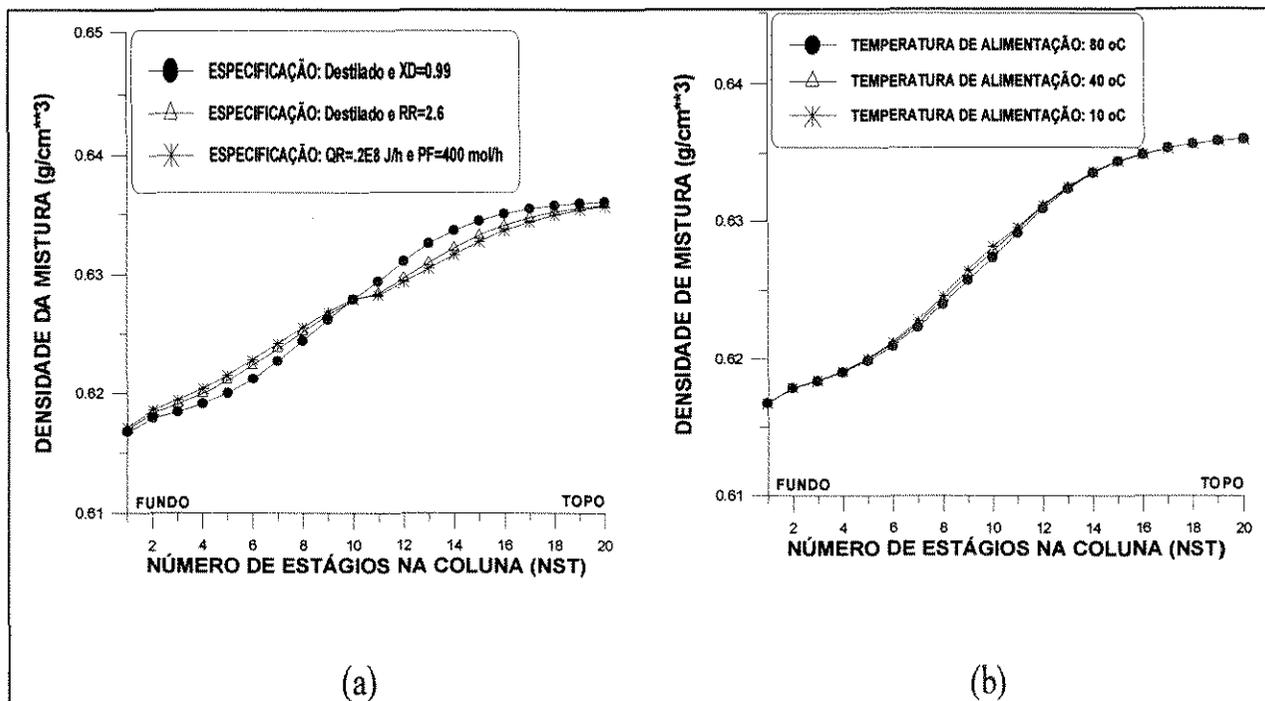


FIGURA VI.3 Perfis de densidade de mistura na coluna (Sistema 3: Especificação: Destilado = 200. mol/h e XD ou RR e QR e Produto de fundo (PF))

d) A condutividade térmica de mistura é um parâmetro altamente dependente de temperatura e da densidade de mistura e varia com a temperatura. Os valores numéricos deste parâmetro são grandes nos sólidos. Nos líquidos, sua variação não é significativa. Como pode se ver na Figura VI.4-a, quanto menor a temperatura, para o sistema usado, maior é a condutividade térmica de mistura. Para as três especificações, as condutividades térmicas aumentam do fundo para o topo da coluna. Contudo, ocorre a sobreposição deste parâmetro no fundo da coluna e aproximação acentuada no topo.

Quando da perturbação da temperatura na posição de alimentação, observa-se na Figura VI.4-b que, quanto maior a temperatura, menores as condutividades térmicas, abaixo da posição de alimentação, ocorrendo sobreposição nas demais regiões. Contudo, é possível afirmar que a condutividade térmica depende da temperatura e é maior na zona de retificação.

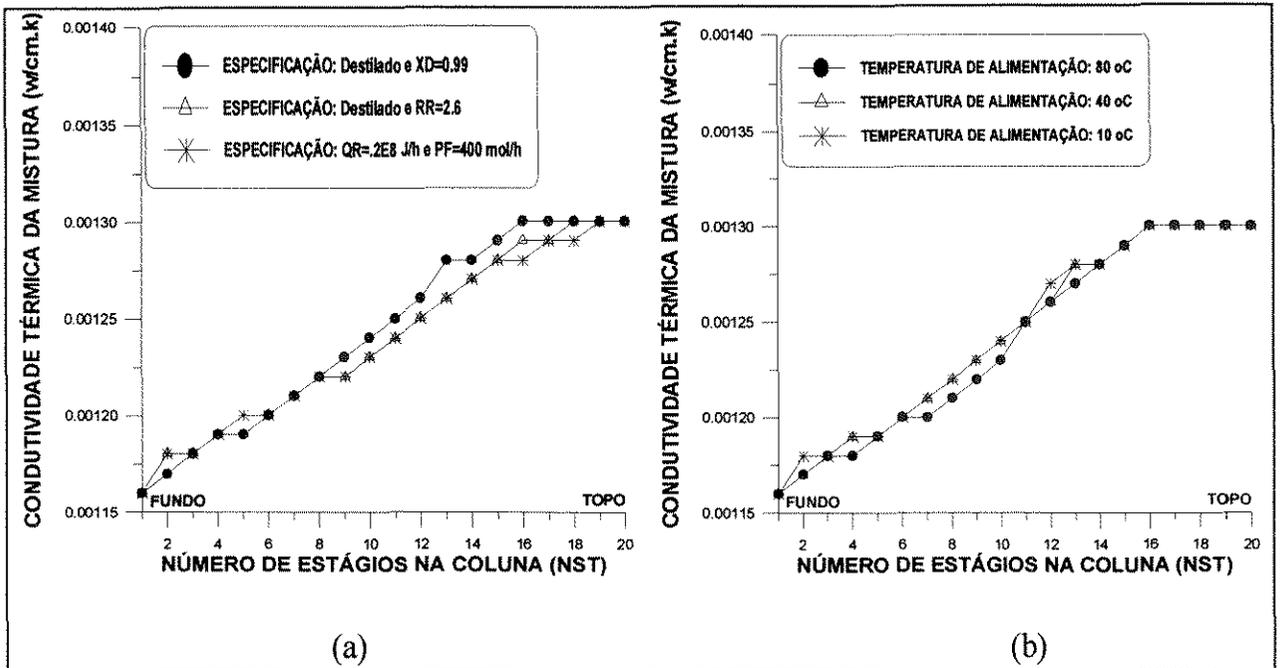


FIGURA VI.4 Perfis da condutividade térmica na coluna (Sistema 3: Especificação: Destilado = 200. mol/h e XD ou RR e QR e Produto de fundo (PF))

e) O recurso usado para estimar as capacidades caloríficas de mistura é o de ponderar as capacidades caloríficas dos componentes puros usando como fatores de ponderação as frações molares.

Os valores da capacidade calorífica de mistura ao longo da coluna de destilação, parâmetro presente na correlação desenvolvida, foram avaliados. É dependente da temperatura e de parâmetros tabelados na literatura (Capítulo III). O seu comportamento é similar ao comportamento da temperatura ao longo da coluna de destilação, isto é, aumenta do topo para o fundo da coluna. Para as diversas especificações usadas, os perfis se afastam acentuadamente na região de retificação da coluna de destilação, como se vê na Figura VI.5-a.

A perturbação da temperatura na posição de alimentação não altera significativamente o perfil (Figura VI.5-b).

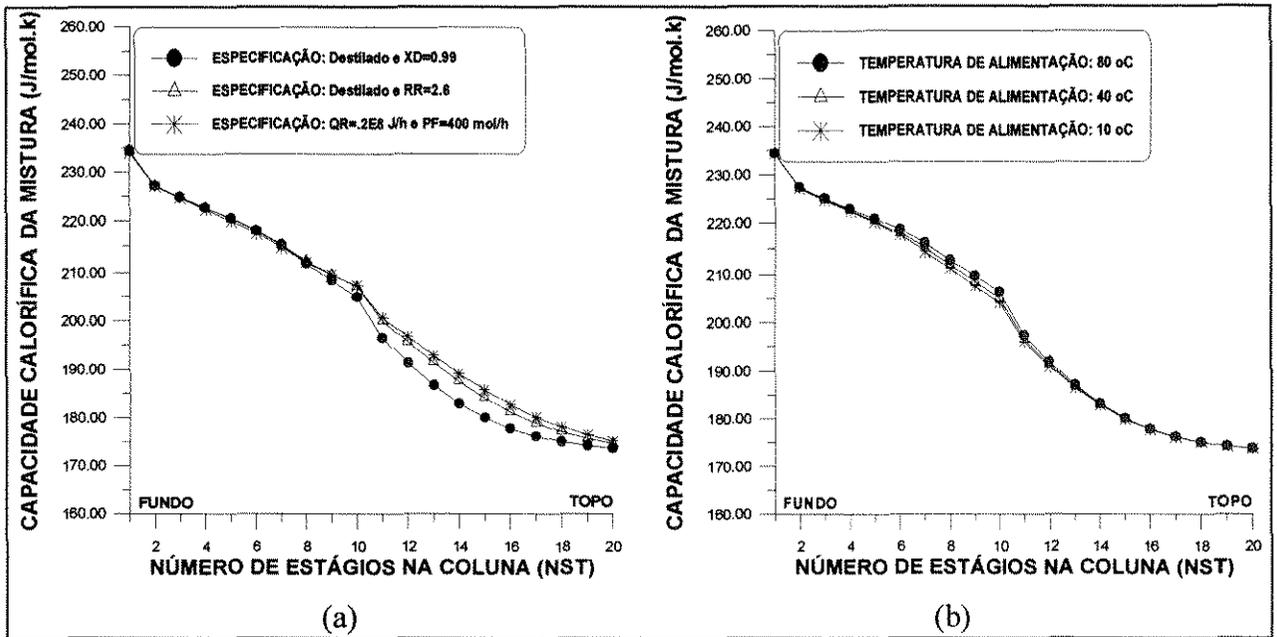


FIGURA VI.5 Perfis da capacidade calorífica da mistura na coluna (Sistema 3: Especificação: Destilado = 200. mol/h e XD ou RR e QR e Produto de fundo (PF))

f) As viscosidades de mistura na coluna de destilação aumentam do topo para o fundo, influenciadas pelo aumento das frações molares do componente mais volátil e pela diminuição do teor de líquido no topo da coluna. Para as especificações avaliadas, os perfis obtidos se afastam entre si na região de retificação (Figura VI.6-a).

Quando da perturbação da temperatura na posição de alimentação, não ocorre variação significativa nos valores da viscosidade, como se vê na Figura VI.6-b.

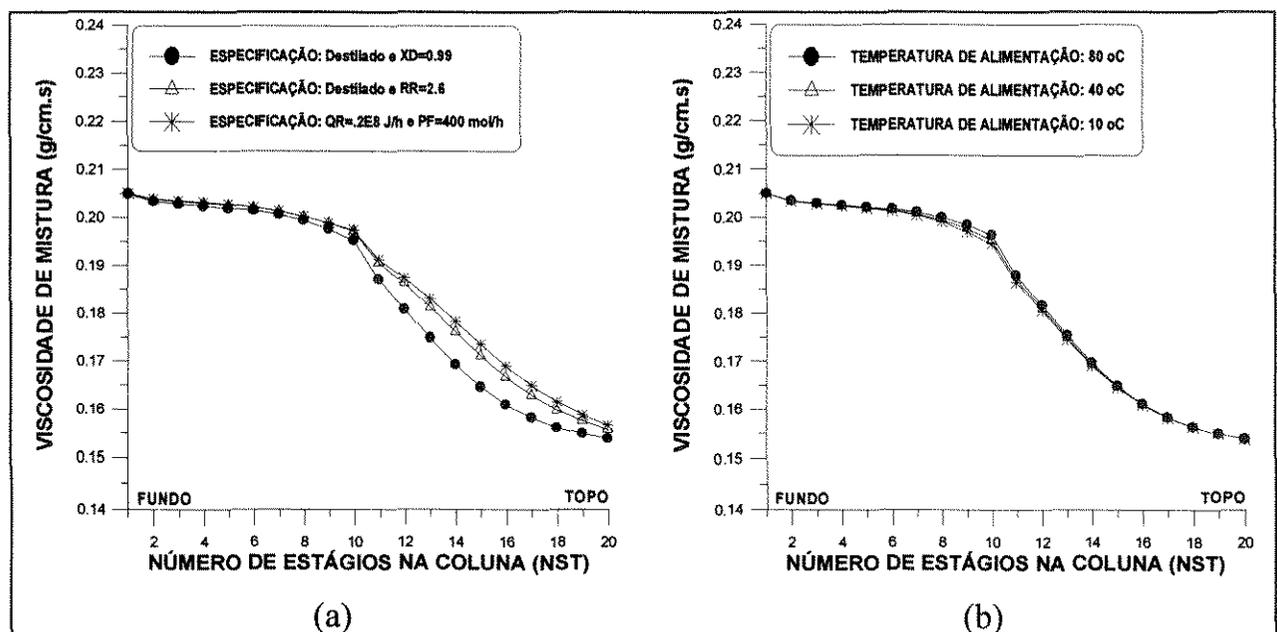


FIGURA VI.6 Perfis da capacidade calorífica da mistura na coluna (Sistema 3: Especificação: Destilado = 200. mol/h e XD ou RR e QR e Produto de fundo (PF))

### VI.3 Correlação proposta

Os estudos realizados no item VI.2 deste capítulo são principalmente relacionados com as propriedades físicas, hidrodinâmicas, tipo de escoamento e características fenomenológicas do processo em estudo.

O ajuste dos dados obtidos, baseado nas médias matemáticas das diversas especificações, foi descartado, pois quando a razão de refluxo e o destilado são especificados representam com maior significância as perturbações presentes nas diversas regiões da coluna de destilação.

Com base no exposto, desenvolveu-se uma equação empírica, obtida através do levantamento de parâmetros estudados no item anterior (peso molecular, densidade, viscosidade, capacidade calorífica, condutividade térmica e difusividade) e o seu comportamento na coluna avaliado no item VI.2 usando-se eficiência constante.

A coluna simulada para a aquisição destes dados foi otimizada mediante minimização da carga térmica no refeedor, variando-se a posição de alimentação. O número de estágios na coluna foi também otimizado mediante estabilização da carga térmica no refeedor, usando a definição de estágios mínimos práticos (Maciel (1989); Maciel e McGreavy (1994)).

Para a faixa de eficiências usadas (20-100%) na aquisição de dados para o desenvolvimento da correlação, a variação estipulada foi de 5% em 5%. Para isto, usou-se o sistema 3 (multicomponente e ideal), tendo como especificação o destilado = 200 mol/h e a  $RR=2.6$ , parâmetros altamente representativos, pois de uma forma geral seus valores situam-se na faixa intermediária entre os valores obtidos das demais especificações avaliados neste trabalho, como se observa nas Figuras VI.1, VI.2, VI.3, VI.4, VI.5 e VI.6.

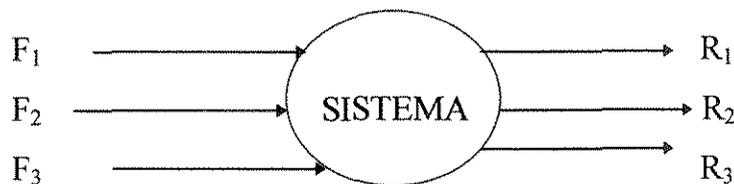
Os dados obtidos foram agrupados num arquivo do Software Estatística (Statsoft Inc, 1993). Para avaliação estatística dos diversos parâmetros, fez-se o ajuste mediante

técnicas de planejamento fatorial, incluindo as variáveis consideradas relevantes, e eliminadas as variáveis consideradas triviais, consoante metodologia descrita a seguir:

### VI.3.1 Técnica empregada

O procedimento usado neste trabalho consiste em variar a eficiência, observando-se a variação de todos os parâmetros na coluna de destilação, mediante técnicas de simulação, razão pela qual se afirmou que as variáveis das colunas de destilação estão intimamente relacionadas, e assim o valor de qualquer uma delas depende do valor da outra. Este comportamento chamado de interação entre as variáveis é um fenômeno que ocorre com frequência nos processos de separação difusionais.

Selecionadas as variáveis importantes neste procedimento, avaliou-se quantitativamente a influência de cada uma delas sobre a resposta de interesse, bem como suas interações com as demais variáveis, empregando técnicas de planejamento fatorial complexos, ou seja:



Nesta avaliação, considerou-se o sistema (eficiência) como uma função que atua sobre as variáveis de entrada (fatores, F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, F<sub>3</sub>, ...) e produz como saída as respostas observadas (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, .....). O objetivo é descobrir esta função ou pelo menos obter uma aproximação satisfatória para ela.

Nas técnicas de planejamento fatorial, é fundamental determinar os fatores (condições de alimentação) e as respostas (especificações) de interesse para o sistema (eficiência) que se deseja estudar. Para executar um planejamento fatorial é necessário especificar os níveis em que cada fator será estudado, isto é, os valores dos fatores, o que requer a execução do experimento mediante simulações para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores e respostas. Cada um desses experimentos, em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis definidos, é um conjunto experimental.

Com o objetivo de obter uma descrição mais detalhada do processo, isto é, obter modelos mais adequados, empregou-se o software “Statistica” para construir um modelo mediante a equação proposta, através da determinação dos seus coeficientes.

Foi avaliada a adequação da equação obtida à situação que se pretendia descrever (perfil da eficiência) mediante análise estatística.

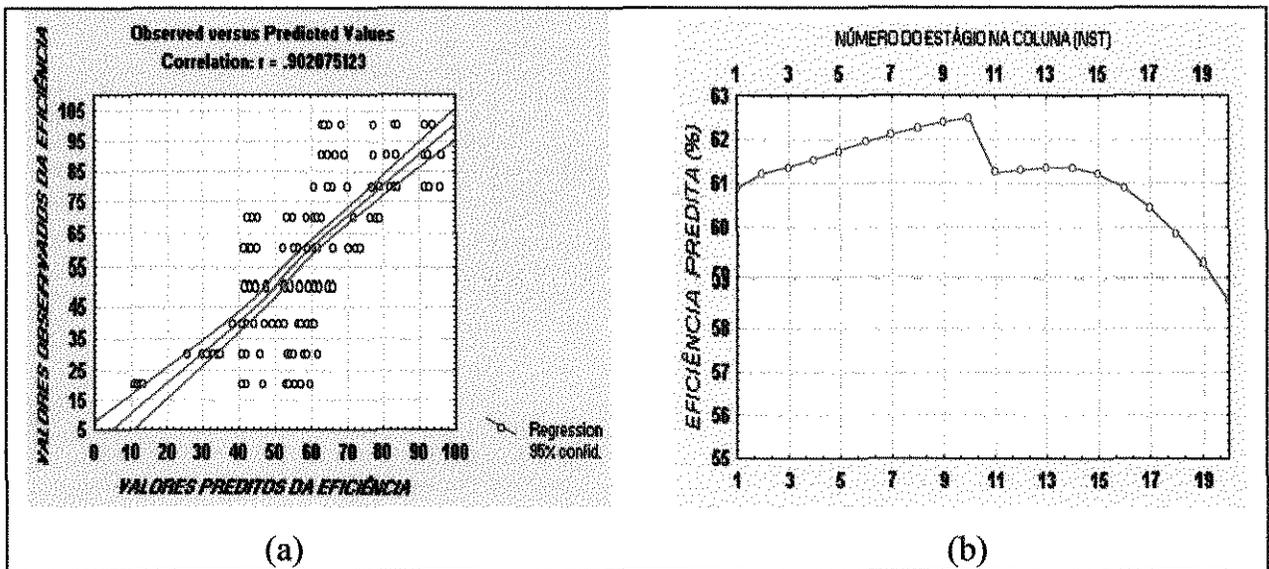


FIGURA VI.7 Dados do perfil da eficiência e do desvio obtidos da equação desenvolvida (sistema 3)

Este ajuste, baseado no método de estimativa Quasi-Newton, permitiu determinar o coeficiente e o expoente da correlação proposta, depois de diversas formulações matemáticas avaliadas. A equação VI.1 representa a correlação proposta para o estudo e avaliação da eficiência de pratos na coluna de destilação, dependente das propriedades de mistura, que são funções dos fluxos totais e dos componentes, de temperatura, frações molares, além das propriedades críticas presentes nas equações usadas e descritas no Capítulo IV deste trabalho.

$$Ef(i) = 38.5309 * \left[ \frac{klm(i)}{cplm(i)} * \frac{dlm(i) * diflm(i) * pmm(i)}{(mlm(i))^2} \right]^{-0.04516} \quad (VI.1)$$

A equação (VI.1) é função dos seguinte parâmetros térmicos e físicos:

- a) Condutividade térmica (klm) - Parâmetro usado para o cálculo dos coeficientes de transferência de calor e resistência térmica de contato, que influi diretamente nos fluxos condutivos e convectivos de transferência de calor (Equação III.123).
- b) Capacidade calorífica (cplm) - Parâmetro usado para o cálculo dos coeficientes de transferência de calor e resistência térmica de contato e que influi diretamente nos coeficientes de transferência de calor (Equação III.114).
- c) Densidade (dlm) - Parâmetro avaliado nos coeficientes convectivos de transferência de massa levando em consideração os efeitos de gradientes de temperatura (Equação III.96).
- d) Difusividade (diflm) - Parâmetro usado para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa difusional considerando os gradientes de concentração (Equação III.105).
- e) Viscosidade (mlm) - Parâmetro avaliado nos coeficientes de transferência de massa convectivo (Equação III.101).
- f) Peso molecular (pmm) - Parâmetro usado no cálculo das difusividades térmicas (Equação III.37)

O método de estimativa usado gerou um coeficiente residual de 0.902075123 oriundo do quadrado da diferença entre os valores observados e preditos (VI.2), o que representa 90,2% da confiabilidade da equação desenvolvida, em relação aos diversos dados simulados com a eficiência constante.

$$\text{Resíduo} = [\textit{observados} - \textit{preditos}]^2 \quad (\text{VI.2})$$

Como critério de convergência, o desvio máximo estabelecido foi de 0.00010, com a convergência obtida depois de 36 iterações. Os resultados deste ajuste estão presentes nas Figuras VI.7 (a, b). Na Figura VI.7-b se observa o comportamento final da eficiência, na qual é presente a perturbação na posição de alimentação e, genericamente,

pode-se dizer que a eficiência diminui do fundo para o topo da coluna. Os valores da eficiência de pratos estão na faixa considerada na literatura por Coulson et alii (1983), pois para eles a eficiência de pratos na coluna e a eficiência global da coluna de destilação situam-se entre 30 e 70%.

Para a determinação do perfil da eficiência dos componentes, usou-se a mesma correlação só que desta vez, com parâmetros de componentes puros;

$$Eff(i, j) = 38.5309 * \left[ \frac{kll(i, j)}{cpll(i, j)} * \frac{dll(i, j) * difl(i, j) * pm(j)}{(mll(i, j))^2} \right]^{-0.04516} \quad (VI.3)$$

A forma de apresentação das equações (VI.1) e (VI.3) foi feita mediante análise de unidades de cada parâmetro, permitindo a sua adimensionalidade. Anteriormente, recorreu-se ao método de grupos adimensionais dos PI de Buckingham, mas devido à presença de um parâmetro adimensional (eficiência), o procedimento não se adequou.

### VI.3.2 Aplicação e denominação da correlação desenvolvida

Com as equações referenciadas, desenvolveu-se um sub-programa denominado "EFIBAR", acoplado ao programa SEPARA, que calcula a eficiência de pratos ao longo da coluna usando os parâmetros de mistura (difusividade (diflm), viscosidade (mlm), densidade (dlm), capacidade calorífica (cplm), condutividade térmica (klm) e o peso molecular (pmm)). Para o cálculo da eficiência de componentes usado no mesmo sub-programa, empregou-se os parâmetros de componente puro, como indicado na equação (VI.3).

A presença de parâmetros envolvidos com a transferência de calor (condutividade térmica e capacidade calorífica) na equação desenvolvida, deve-se às considerações de Norman (1960) que avaliou os coeficientes de transferência de calor e massa no processo de destilação do sistema metanol/água com refluxo total e concluiu que a velocidade de transferência de massa entre fases, resultante da transferência de calor é 5,3% maior do resultante do transporte difusional ordinário através da interface. Kirschbaum (1940) sugeriu que o estudo da eficiência de pratos de destilação seja analisado como um

processo de transferência de calor ou função de transferência de calor e massa. As análises feitas por Liang e Smith (1962) que avaliaram a tendência da simultaneidade de transferência de calor e massa no estudo da eficiência foram consideradas.

Neste contexto, avaliou-se a eficiência como função de transferência de calor e massa, mediante a introdução de parâmetros de transferência de calor ( $k_{lm}(i)$  e  $c_{plm}(i)$ ) e massa ( $d_{iflm}(i)$ ,  $d_{lm}(i)$ ,  $m_{lm}(i)$  e  $p_{mm}(i)$ ) na equação proposta, parâmetros de fácil determinação experimental. Esta correlação foi preliminarmente denominada de correlação de “BARROS & WOLF”.

Os parâmetros presentes nas equações (VI.1) e (VI.3) abrangem de forma significativa todas as variáveis investigadas nos estudos anteriores sobre a eficiência nas colunas de destilação (fluxos de líquido, temperatura, frações molares, etc).

## **VI.4 Alguns Casos - Estudo**

### **VI.4.1 Avaliação do comportamento da eficiência**

Os resultados obtidos através da correlação desenvolvida (correlação de Barros & Wolf) apresentam comportamento coerente com citações da literatura (embora até agora não utilizados na prática por não se ter uma equação). Na Figura VI.8-a, a eficiência do prato diminui do fundo para o topo da coluna com perturbações na região de carga. A eficiência do componente mais volátil aumenta do fundo para o topo da coluna com perturbação na alimentação. O componente mais volátil apresenta maiores valores da eficiência acima da posição de alimentação, enquanto que os demais componentes possuem valores maiores da eficiência abaixo da alimentação. O componente intermediário possui eficiência intermediária. A eficiência do prato situa-se entre os perfis da eficiência dos componentes, representando estatisticamente a média matemática entre as eficiências dos componentes, como se observa na Figura V.8-a. A variação da eficiência de componentes de menor e de volatilidade intermediária é altamente significativa (46 a 72%) ao longo da coluna de destilação.

Para o sistema 7 (binário), tanto a eficiência de componentes como do prato mantêm-se genericamente constantes ao longo da coluna (Figura VI.8-b). Mas o

comportamento específico da eficiência do prato para este sistema será posteriormente avaliado. Para este sistema, a eficiência do componente menos volátil é maior que a do componente mais volátil, e os valores da eficiência do prato situam-se entre os da eficiência dos dois componentes.

Este comportamento é contrário aos resultados obtidos por Coulson et alii (1983) que admitiram, na avaliação de eficiências de componentes, que para sistemas binários o constituinte mais pesado possui valores menores da eficiência quando comparado com a eficiência de componentes mais leves.

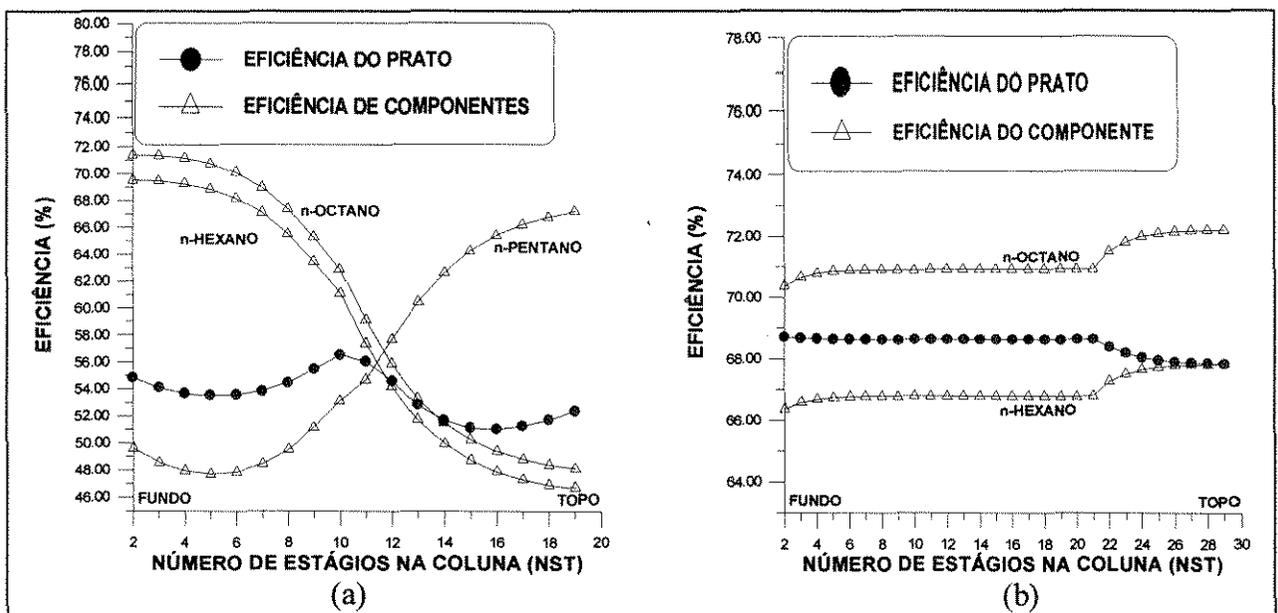


FIGURA VI.8: Perfil da eficiência do prato e dos componentes baseados na correlação de Barros & Wolf (Sistema 3 (a): Especificação: Destilado = 200 mol/h e  $XD=0.98$  Sistema 7 (b): Especificação: Destilado=500 mol/h e  $XD=0.99$ )

Pode-se observar, na Figura VI.8-a, que o comportamento da eficiência de componentes é diferente do observado nas análises feitas no Capítulo V envolvendo a correlação de O'Connell modificada.

O método de correções sucessivas descrito no item V.2.1 que avalia a correlação de O'Connell modificada foi também usado nesta correlação para se obter o melhor comportamento da eficiência. Para este caso, envolvendo a correlação de Barros & Wolf,

foram necessárias até 45 iterações para a obtenção do perfil da eficiência, dentro da margem do erro estabelecida.

#### **VI.4.2 Influência das especificações sobre a eficiência**

Para misturas multicomponentes, a fixação da quantidade de um constituinte não determina necessariamente as quantidades dos demais constituintes e a temperatura do estágio. Quando a alimentação contém mais de dois componentes, não é possível especificar a composição completa dos produtos do topo e do fundo de forma independente. A separação entre os produtos do topo e do fundo depende do tipo de especificação que se impõe, e na melhor das hipóteses, pode-se considerar a especificação de dois componentes chaves.

Para avaliar a influência das especificações sobre o comportamento da eficiência, trabalhou-se com sistemas binários, ternários e quaternários, ideais e não ideais cujos resultados passam a ser descritos.

Para o sistema 7 (Figura VI.9-a), a eficiência diminui do fundo para o topo da coluna, com fortes perturbações na posição de alimentação, quando as razões de refluxos (RR) são especificadas. Quando a fração molar do componente mais volátil (XD) é especificada a perturbação não é observada, mas o comportamento da eficiência acompanha o observado quando da especificação da RR, isto é, aumenta do topo para o fundo da coluna.

Apesar do alto valor da RR especificada, a pureza do componente mais volátil é menor, gerando assim menores valores de eficiência. Para o sistema 3 (Figura VI.9-b), o comportamento observado para as duas especificações é similar e, genericamente, a eficiência aumenta do topo para o fundo da coluna. Há uma forte perturbação na posição de alimentação. Este comportamento mostra a influência dos altos fluxos de líquido e vapor no fundo da coluna, parâmetros que proporcionam um intenso borbulhamento e, conseqüentemente, devido aos altos volumes de líquido, aumenta o tempo de contato líquido-vapor, tendo como conseqüência os altos valores da eficiência nesta região.

Para o sistema 7, quando a RR é especificada, a redução brusca da eficiência no topo pode ocorrer devido ao fenômeno de gotejamento (choro) ocasionado pelos altos fluxos de líquido oriundos dos altos valores da RR especificados.

A perturbação na posição de alimentação é consequência do tipo e das condições térmicas de alimentação, parâmetros que proporcionam perturbações nas propriedades físicas e térmicas na coluna, devido à sua interação com os fluxos internos da coluna.

Estes resultados se assemelham com o comportamento da eficiência prevista por Bidulph (1986), que admitiram o aumento da eficiência do topo para o fundo da coluna com fortes perturbações nas regiões de carga, como avaliado no estudo da correlação de O'Connel modificada desenvolvida neste trabalho.

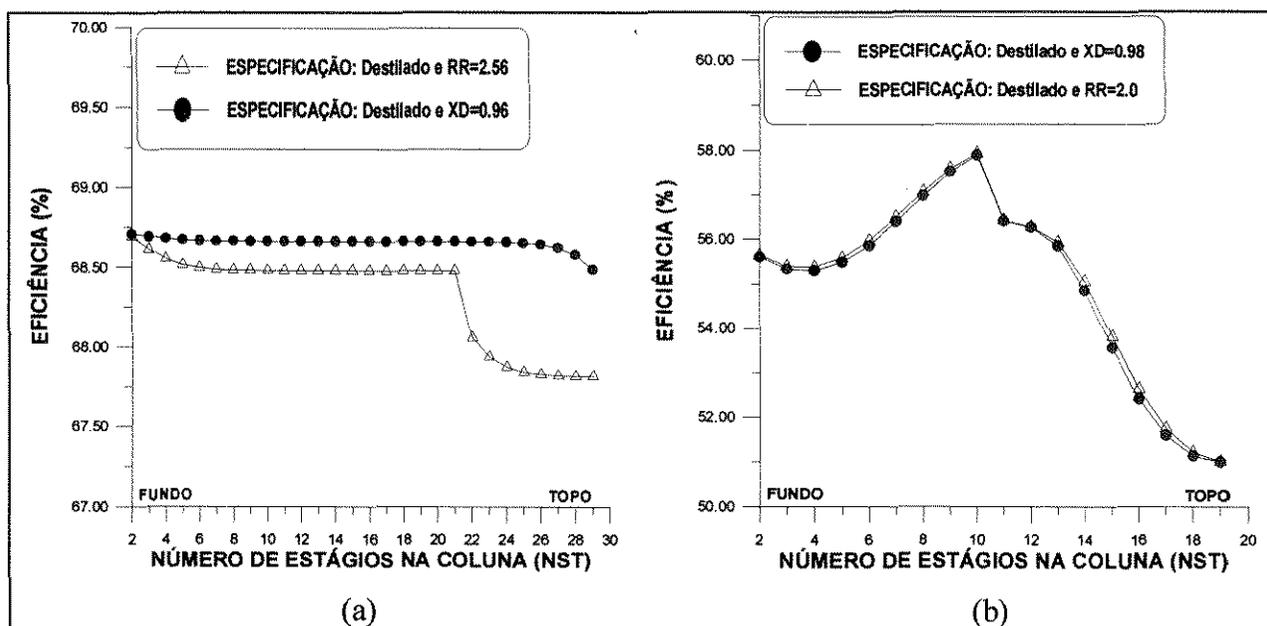


FIGURA VI.9: Perfil da eficiência do prato na coluna baseado na correlação de Barros & Wolf (Sistema 7 (a): Especificação: Destilado = 200 mol/h e XD ou RR Sistema 3 (b): Especificação: Destilado=500 mol/h e XD ou RR)

Os parâmetros avaliados na Figura VI.9-(a, b) para os sistemas 3 e 7 foram também investigados para os sistemas 1 e 4, ambos multicomponentes; para os dois sistemas investigados, a eficiência aumenta do topo para o fundo da coluna e é altamente dependente das especificações (Figura VI.10). É presente uma forte perturbação na posição de alimentação decorrente do tipo, das condições térmicas (líquido saturado) e

das composições. A diminuição da eficiência é mais acentuada na posição de alimentação e seus valores voltam a crescer nos estágios do topo, não alcançando os valores obtidos no fundo da coluna. Este comportamento foi previsto por Gomes e Maciel (1996) quando avaliaram a eficiência numa unidade de processamento de gás natural da Petrobrás.

Baseado na equação desenvolvida e nos resultados descritos nas Figuras VI.9 e VI.10, pode-se afirmar que a eficiência não é constante ao longo da coluna, pois a variação das composições caracteriza a variação dos coeficientes de transferência de massa e calor, fluxos de líquido, de vapor e temperatura, proporcionando a variação da eficiência na coluna de destilação.

Nos estágios finais da coluna, onde a diferença de concentração é pequena, a eficiência é drasticamente função da concentração do contaminante, isto é, função da concentração dos componentes de maior volatilidade relativa.

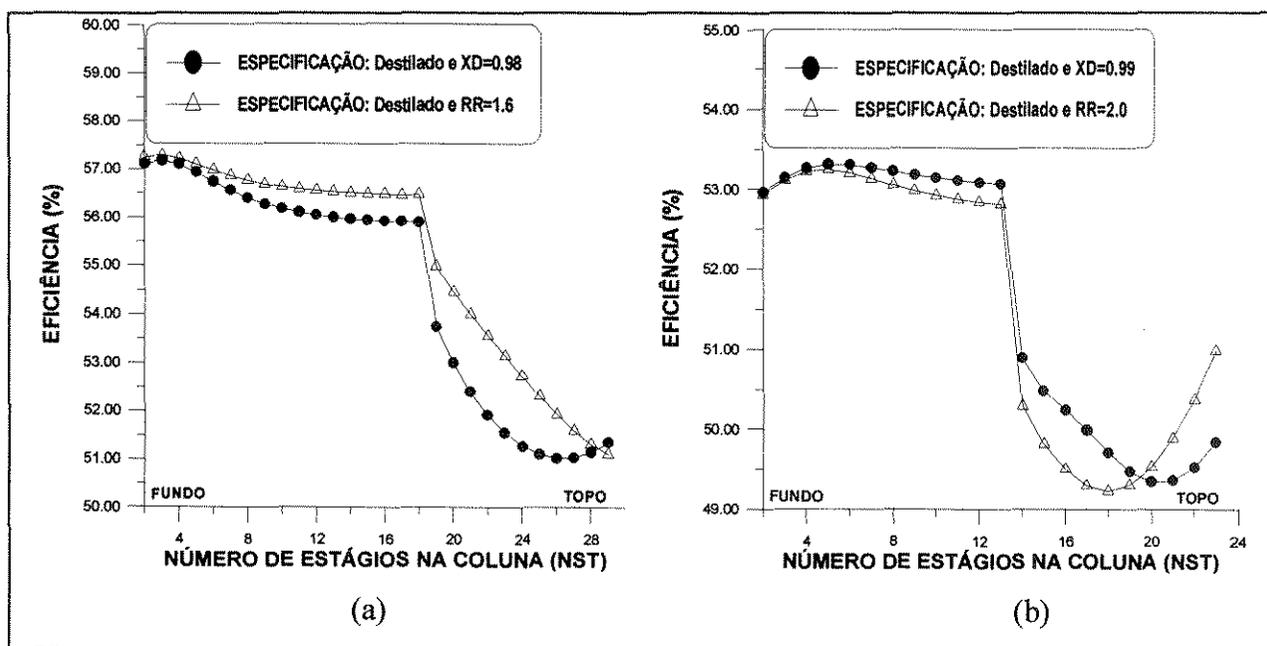


FIGURA VI.10: Perfil da eficiência do prato na coluna baseado na correlação de Barros & Wolf (Sistema 1 (a): Especificação: Destilado = 400 mol/h e XD ou RR Sistema 4 (b): Especificação: Destilado=200 mol/h e XD ou RR)

O comportamento da eficiência na coluna para diversas especificações da razão de refluxo (RR) mantendo-se constante o destilado, está descrito na Figura VI.11, para dois sistemas multicomponentes e ideais.

Observa-se na Figura VI.11, que quanto maior a RR especificada, menores são os valores da eficiência e mais acentuadas são as perturbações na posição de alimentação, fator decorrente do aumento dos fluxos de líquido acima da alimentação. Contudo, as perturbações são mais significativas na zona de retificação, principalmente para o sistema 4 (Figura VI.11-b), cujos valores da eficiência superam os valores obtidos abaixo da posição de alimentação para altos valores da RR especificadas. Este comportamento deve-se aos altos fluxos de líquido no topo quando dos altos valores da razão de refluxo, parâmetro que proporciona maior intensidade de mistura e, conseqüentemente, maiores valores da eficiência.

Além do mais, o aumento da razão de refluxo especificada proporciona maior pureza do componente mais volátil no topo da coluna, parâmetro que diminui os gradientes de concentração entre as fases líquida e vapor e, conseqüentemente, menores valores da eficiência são necessárias para o alcance da alta pureza do componente mais volátil (Figura VI.11-a).

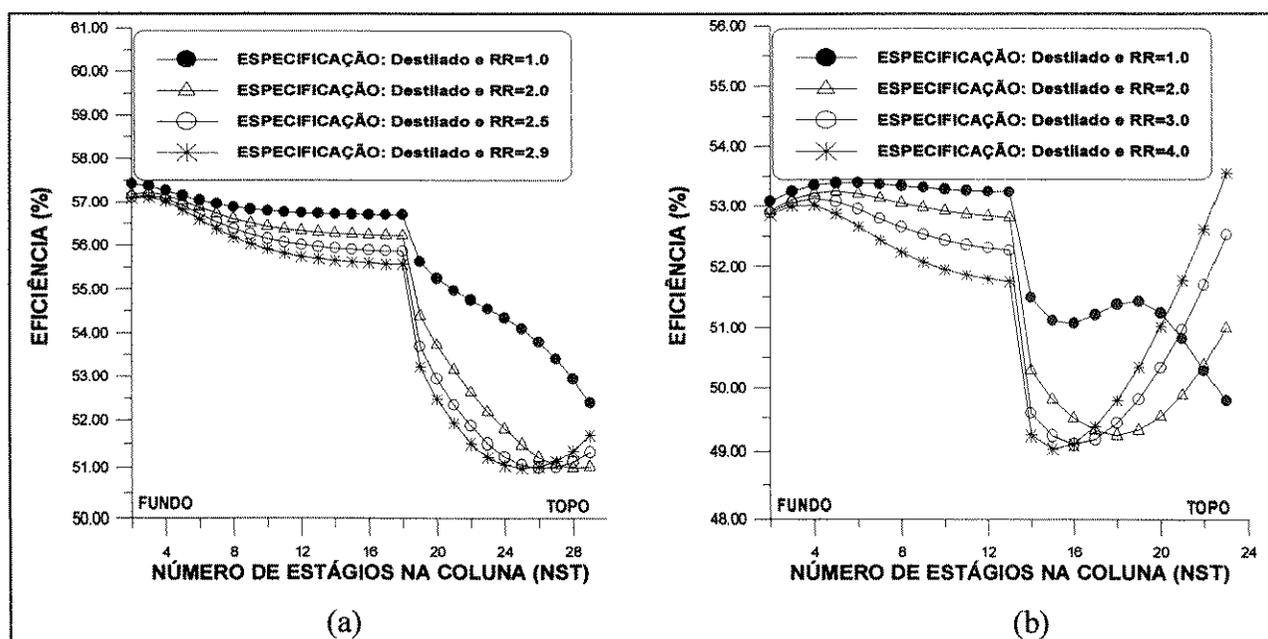


FIGURA VI.11: Perfil da eficiência do prato na coluna baseado na correlação de Barros & Wolf (Sistema 1 (a): Especificação: Destilado = 400 mol/h e RR Sistema 4 (b): Especificação: Destilado=200 mol/h e RR)

Diversos valores das frações molares do componente mais volátil especificados no topo da coluna foram avaliados neste trabalho, fazendo-se uso dos sistemas 11 e 4, ambos multicomponentes e ideais, para se observar o comportamento da eficiência como é descrito na Figura VI.12.

Constatou-se, para o sistema 11, que quanto menos rigorosas forem as especificações menores são as perturbações do perfil da eficiência na coluna de destilação. Aumentando-se a pureza do componente mais volátil especificado no topo da coluna, fortes perturbações ocorrem na posição de alimentação e reduzem-se os valores da eficiência ao longo da coluna. Devido ao tipo e condições térmicas de alimentação, os valores da eficiência nesta localidade são constantes para todas as especificações avaliadas (Figura VI.12-a). Para o sistema 4, forte perturbação é observada na posição de alimentação e a variação da eficiência com as especificações é mais acentuada acima da posição de alimentação. A avaliação feita para estes sistemas (Figura VI.12) mostra a influência da variação das frações molares dos componentes ao longo da coluna sobre a performance da eficiência, parâmetro presente na correlação desenvolvida através das propriedades de mistura.

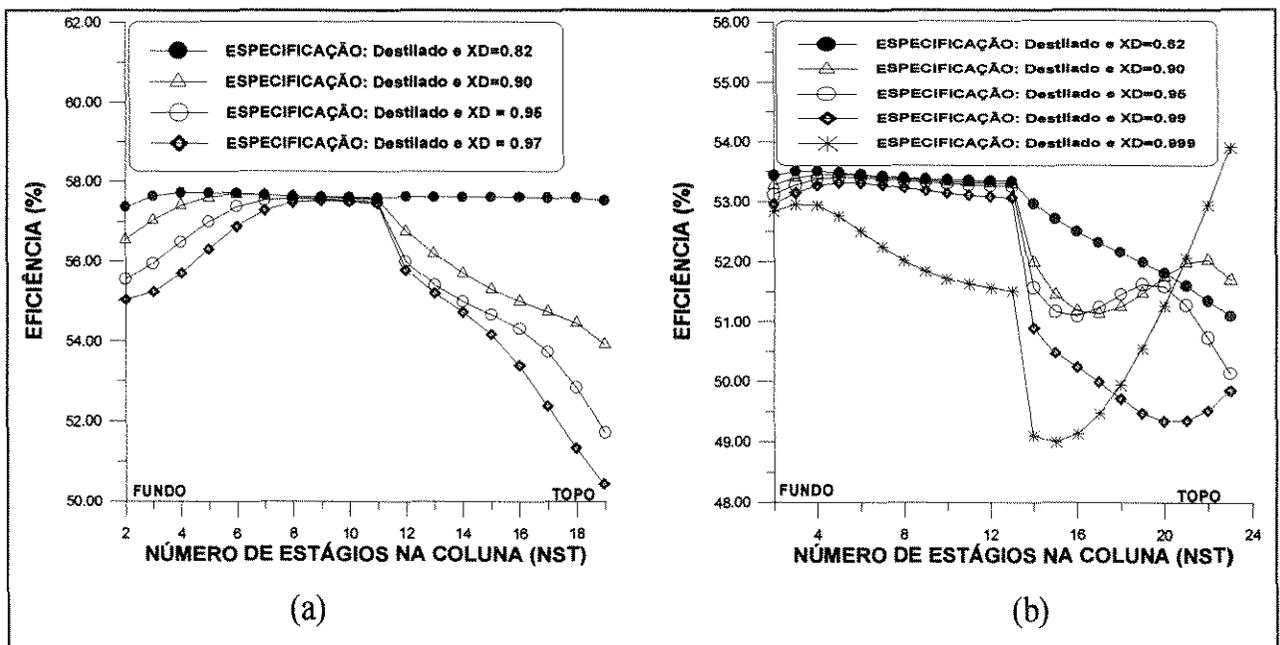


FIGURA VI.12 Perfil da eficiência do prato na coluna baseado na correlação de Barros & Wolf (Sistema 11 (a): Especificação: Destilado = 200 mol/h e XD Sistema 4 (b): Especificação: Destilado = 200 mol/h e XD)

A especificação do produto do fundo na coluna, permite fixar as frações molares do componente menos volátil e avaliar o comportamento da eficiência. Usou-se os sistemas 11 e 4, cujos perfis estão descritos na Figura VI.13. Observa-se que, para os dois sistemas usados, há uma diminuição da eficiência do fundo até a posição de alimentação, com uma diminuição mais acentuada nesta localidade e, conseqüente aumento, em direção ao topo, cujos valores superam os obtidos no fundo da coluna.

O aumento dos fluxos dos produtos do fundo especificados, proporcionam o enriquecimento das frações molares do componente mais volátil no topo da coluna e o seu total esgotamento no fundo, fatores que incrementam o crescimento da eficiência no topo da coluna e a sua conseqüente diminuição no fundo. Abaixo da alimentação, a aleatoriedade dos valores da eficiência com as especificações pode ser justificada pela não uniformidade do comportamento das frações molares dos demais componentes com a especificação usada.

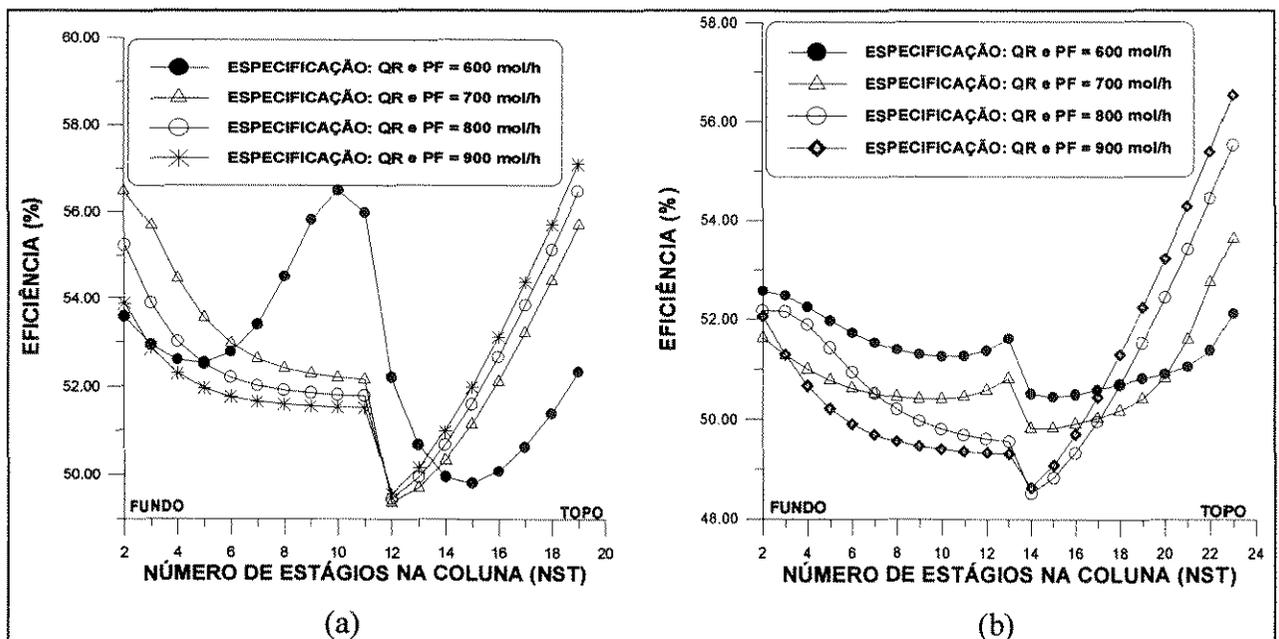


FIGURA VI.13 Perfil da eficiência do prato na coluna baseado na correlação de Barros & Wolf (Sistema 11: Especificação: QR = 0.6E8 J/h e Produto do fundo (PF) Sistema 4: Especificação: QR = 0.6E8 J/h e Produto do fundo (PF))

### VI.4.3 Influência das composições de alimentação

A perturbação das frações molares dos componentes na corrente de alimentação, foi avaliada, visando averiguar o comportamento da eficiência e a influência das frações

molares de cada um dos componentes constituintes do sistema. Para o primeiro caso, uma diminuição proporcional das frações molares do componente mais volátil na corrente de alimentação e, conseqüente, aumento das frações dos demais componentes, proporcionaram a diminuição da eficiência acima da alimentação e o seu aumento na zona de esgotamento (Figura VI.14).

Este comportamento mostra claramente a influência das frações molares e a sua forte relevância quanto aos coeficientes de transferência de massa e calor, representados através da performance da eficiência na coluna de destilação.

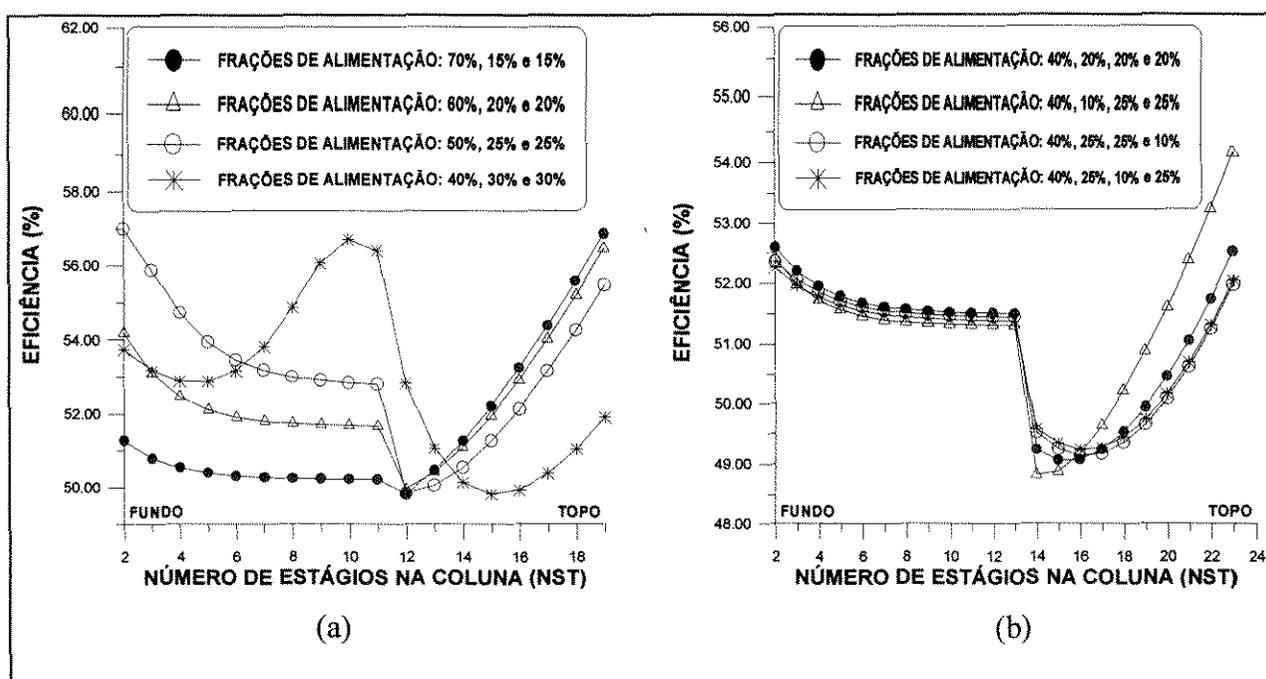


FIGURA VI.14 Perfil da eficiência do prato na coluna baseado na correlação de Barros & Wolf (Sistema 11 (a): Especificação: Destilado = 200 mol/h e  $RR = 2.4$  Sistema 4 (b): Especificação: Destilado = 200 mol/h e  $RR = 2.0$ )

Mantendo-se constante as frações molares do componente mais volátil na posição de alimentação, diminuindo-se as frações do componente de volatilidade intermediária e, na mesma proporção aumentando as frações do componente mais pesado na corrente de alimentação, para uma dada especificação, como se observa na Figura VI.15-a, aumentam os valores da eficiência no fundo e no topo da coluna. Na região de esgotamento, uma diminuição acentuada ocorre quando a fração do componente de volatilidade intermediária é mínima. Aumentando-se a fração molar do componente de volatilidade intermediária e diminuindo-se a fração molar do componente menos volátil, diminuem os

valores da eficiência ao longo da coluna de destilação (Figura VI.14-b), com proporções maiores na região de esgotamento.

O comportamento apresentado mostra que a eficiência na coluna não é somente governada pelas frações molares do componente mais volátil, mas sim, pelas frações molares de todos os componentes constituintes do sistema.

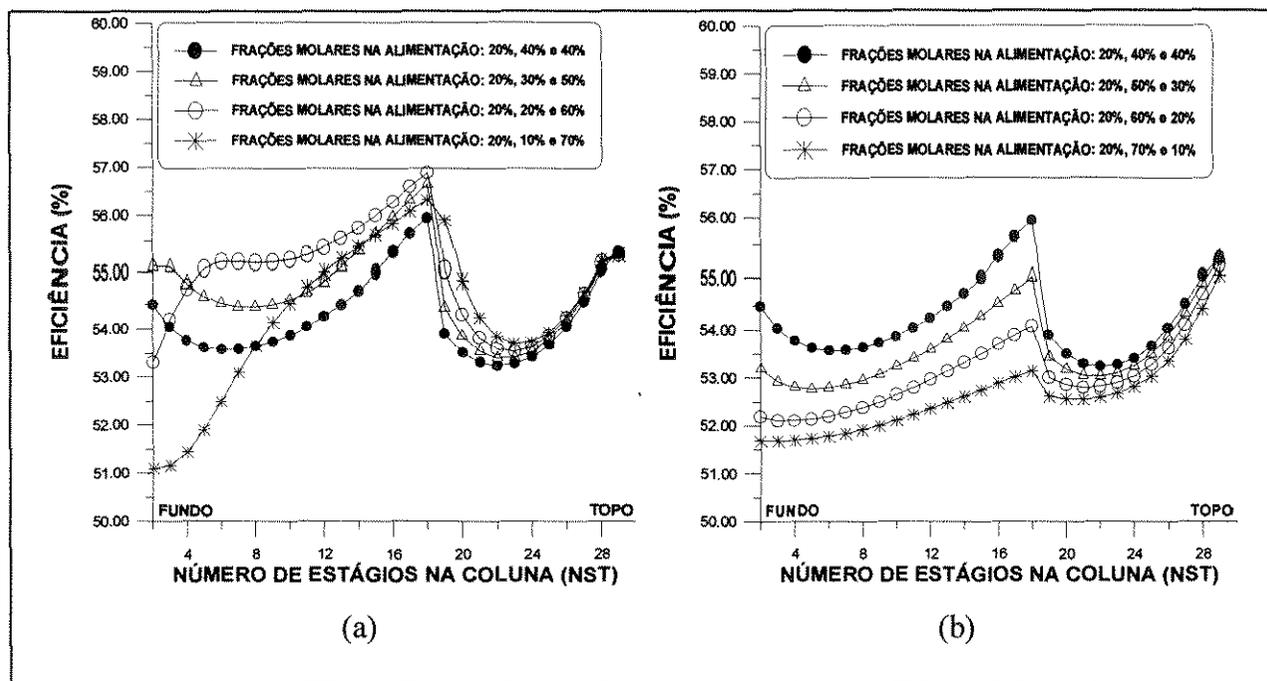


FIGURA VI.15 Perfil da eficiência do prato na coluna baseado na correlação de Barros & Wolf (Sistema 1: Especificação: Destilado = 400 mol/h e RR = 2.6)

#### VI.4.4 Influência das condições térmicas de alimentação e do condensador

Nos processos de separação por destilação, a transferência de massa ocorre simultaneamente da fase líquida para a fase vapor, caracterizando o aumento da concentração do constituinte mais volátil na fase vapor e no seu parcial esgotamento na fase líquida. A interação entre as fases nos diversos pratos proporcionam fluxos uniformes de líquido e vapor ao longo da coluna de destilação. Quando o processo de separação é contínuo, há de se esperar que o tipo de alimentação (líquido subresfriado, líquido saturado, mistura líquido+vapor, vapor saturado, vapor superaquecido) proporcione fortes perturbações nas correntes internas da coluna, fator que modifica as difusividades decorrentes da mistura entre as fases e, conseqüentemente, a eficiência. Assim, para uma dada especificação, foram estudadas três condições de alimentação

(líquido subresfriado, mistura de líquido+vapor, vapor saturado), cujo comportamento é descrito na Figura VI.16-a. Observa-se que é pequena a influência da condição térmica da alimentação sobre os valores da eficiência ao longo da coluna de destilação.

A influência da temperatura na alimentação foi investigada, tendo-se constatado a ocorrência de ligeiras perturbações nos valores da eficiência ao longo da coluna de destilação. Observa-se nas Figuras VI.16-b de que com o aumento da temperatura na alimentação aumentam os valores da eficiência na região de esgotamento da coluna.

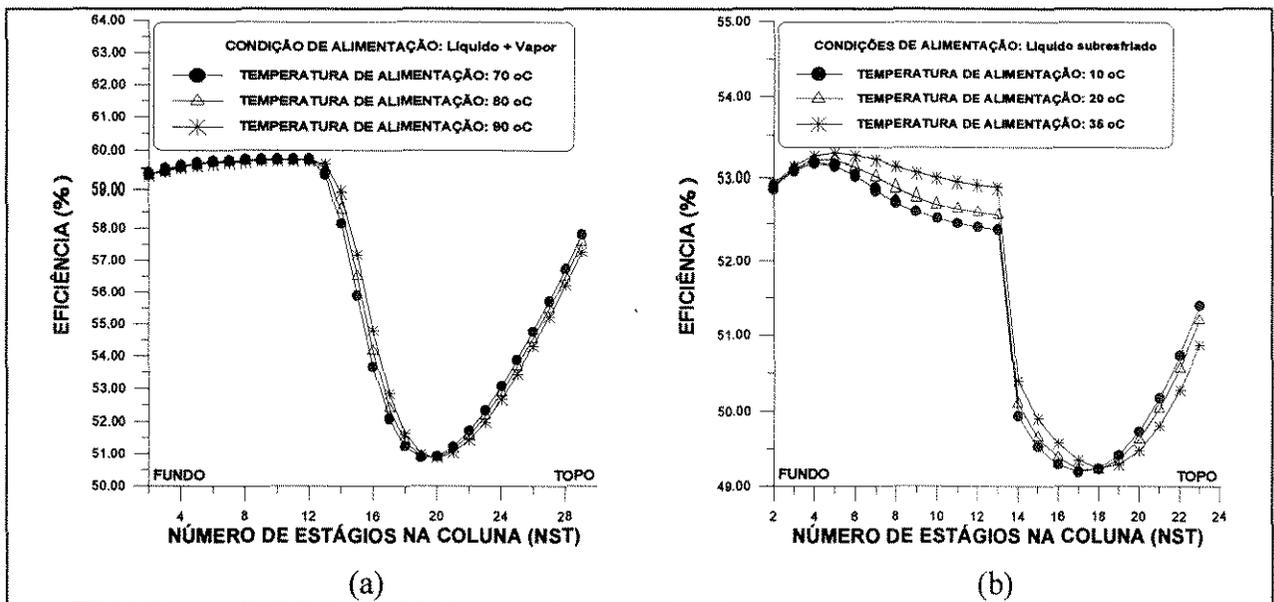


FIGURA VI.16 Perfil da eficiência do prato na coluna baseado na correlação de Barros & Wolf (Sistema 2: Especificação: (a) Destilado = 200 mol/h e  $XD = 0.96$ ) Sistema 4: Especificação: (b) Destilado = 200 mol/h e  $RR = 2.0$ )

Nas operações em que se pretende obter o destilado sob a forma de vapor, apenas se condensa o líquido em quantidade suficiente para fornecer a corrente de refluxo, e o condensador designa-se como condensador parcial. Num condensador parcial, o refluxo estará em equilíbrio com o vapor que sai do condensador. Quando o destilado é totalmente condensado (condensador total), o líquido devolvido à coluna terá a mesma composição do destilado.

O tipo do condensador usado no processo de separação, por destilação, foi avaliado para averiguar sua influência sobre a performance da eficiência na coluna. Baseado nos resultados da Figura VI.17-b, uma forte perturbação da eficiência ocorre

com o tipo do condensador usado, causada principalmente pelas perturbações no comportamento do perfil da temperatura, oriundo da diferença de carga de energia térmica no condensador, fatores que modificam principalmente os coeficientes de transferência de calor.

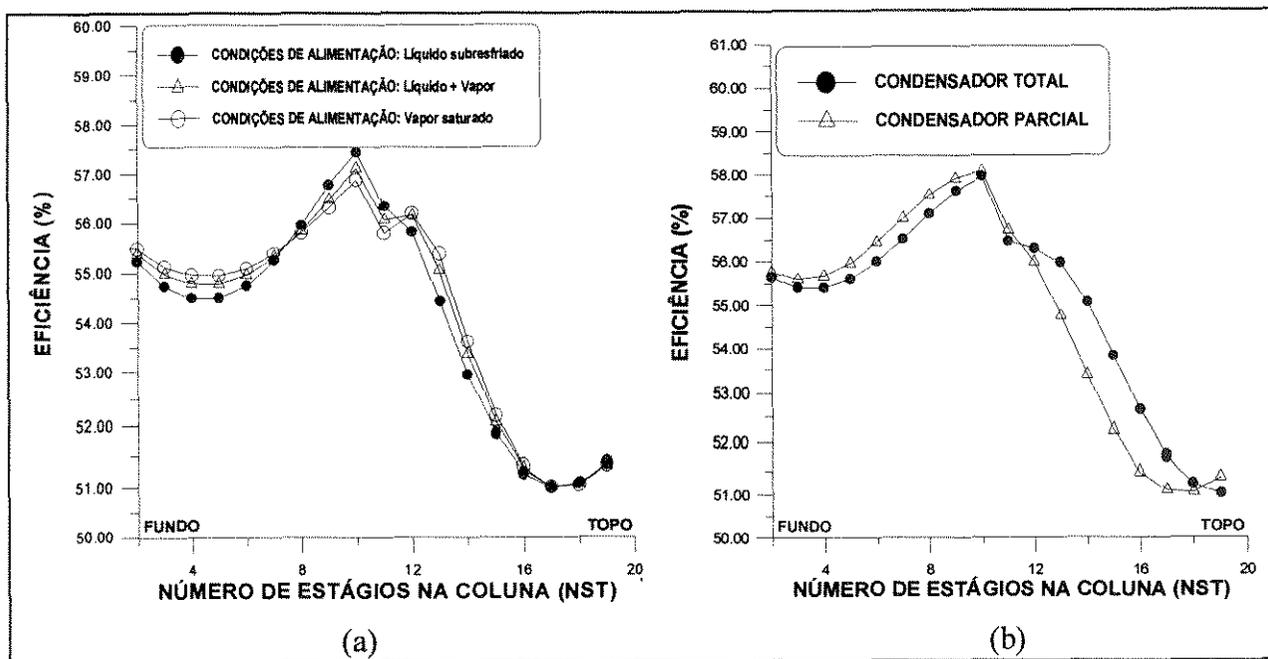


FIGURA VI.17 Perfil da eficiência do prato na coluna baseado na correlação de Barros & Wolf (Sistema 3 : Especificação: (a) Destilado = 200 mol/h e  $XD = 0.99$ ) Especificação: (b) Destilado = 200 mol/h e  $RR = 2.0$ )

#### VI.4.5 Condições de operação não ótimas

O comportamento da eficiência, baseada na correlação desenvolvida, foi avaliada considerando o processo não otimizado (com excessivo número de estágios e posição de alimentação aleatória) e a posição de alimentação otimizada mediante minimização da carga térmica. A comparação dos perfis da eficiência oriundos da simulação de uma coluna otimizada e não otimizada estão presentes na Figura VI.18-a, na qual se constata estabilidade e sobreposição nos valores da eficiência na região de esgotamento, ocorrendo crescimento acentuado acima de alimentação. O crescimento é mais significativo quando a coluna é otimizada, o que leva a concluir-se que colunas otimizadas se tornam mais eficientes nos processos de separação por destilação. A diferença é muito significativa. A eficiência dos componentes assume valores diferentes entre si, sendo a eficiência do componente mais volátil maior no topo da coluna quando os seus valores são comparados com a eficiência dos demais componentes. Os dois componentes com menor volatilidade

apresentam comportamento similar da eficiência ao longo da coluna de destilação. Ambos apresentam valores maiores da eficiência no fundo da coluna quando comparados com os valores da eficiência do componente mais volátil. Os valores da eficiência do prato situam-se entre os valores das eficiências constituintes do sistema (Figura VI.18-a).

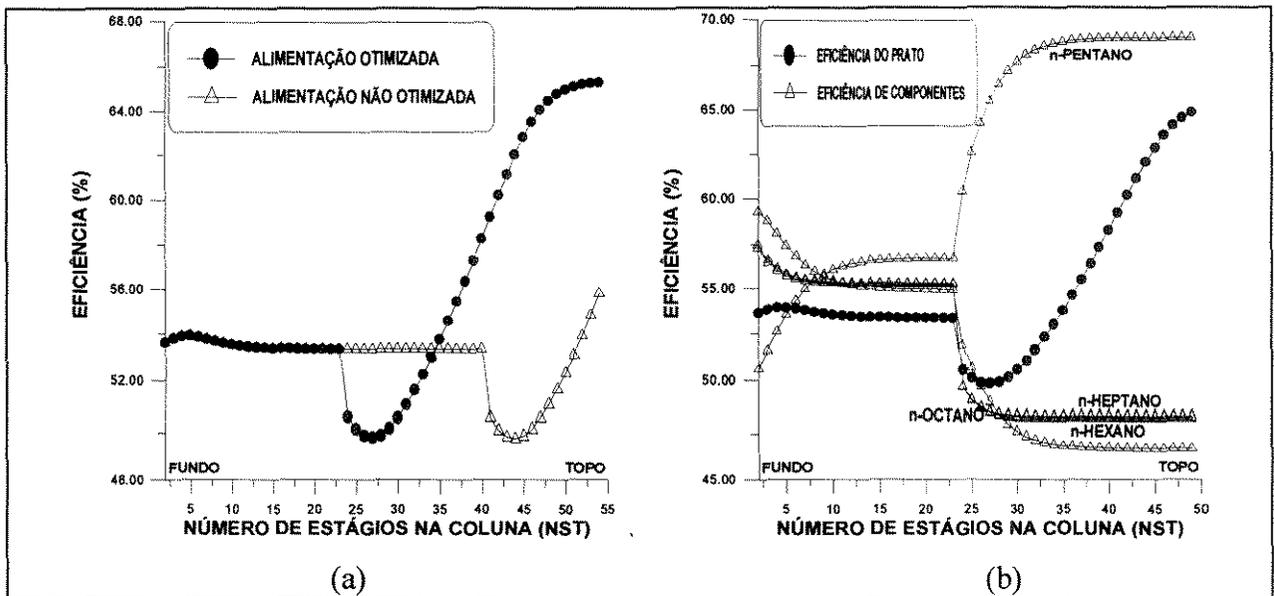


FIGURA VI.18 Perfil da eficiência do prato na coluna baseado na correlação de Barros & Wolf (Sistema 4: Especificação: Destilado = 200 mol/h e  $RR = 2.4$ )

Para o sistema 1, a eficiência dos componentes assume comportamentos diferentes entre si, sendo a eficiência do componente mais volátil maior no topo da coluna quando comparado com os valores dos demais componentes. Os dois componentes com menor volatilidade apresentam comportamento similar da eficiência ao longo da coluna de destilação. Ambos apresentam valores maiores da eficiência no fundo da coluna quando comparados com os valores da eficiência do componente mais volátil. Os valores da eficiência do prato situam-se entre os valores das eficiências dos componentes constituintes do sistema (Figura VI.19-a).

A perturbação nas condições térmicas de alimentação proporcionam afastamento nos perfis da eficiência ao longo da coluna de destilação devido às perturbações nos perfis da temperatura na coluna de destilação, parâmetro usado na correlação desenvolvida para o cálculo da capacidade calorífica da mistura e das condutividades térmicas (Figura VI.19-b).

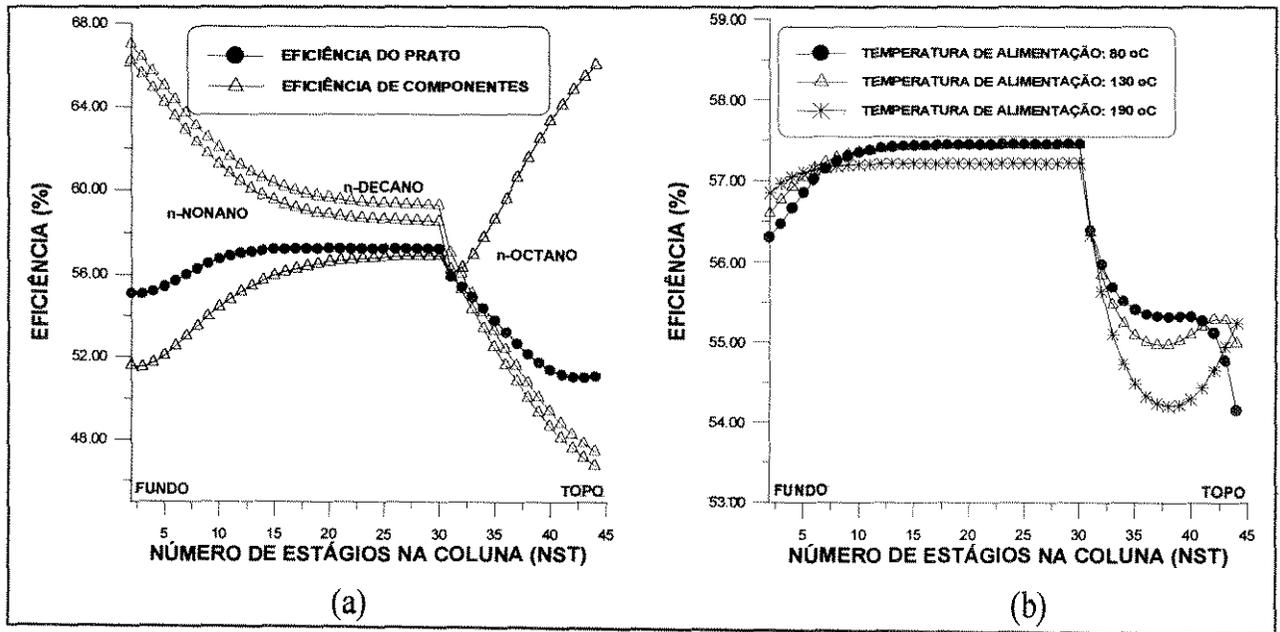


FIGURA VI.19 Perfil da eficiência do prato e de componentes na coluna baseado na correlação de Barros & Wolf (Sistema 1: Especificação:  $RR = 2.6$  e  $PF = 1100 \text{ mol/h}$ )

## **VI.5 Comparação dos perfis das correlações com os do modelo de não equilíbrio: Validação da correlação de Barros & Wolf**

Os perfis oriundos dos programas desenvolvidos (não equilíbrio e Barros & Wolf) foram traçados de forma a comparar os resultados .

Como o modelo dos estágios de não equilíbrio representa muito mais de perto o comportamento real de uma coluna de destilação, este foi utilizado para a convalidação da correlação desenvolvida e, assim, todos os perfis nos trabalhos subsequentes serão comparados com os da modelagem de não equilíbrio, permitindo uma avaliação qualitativa e quantitativa dos dados obtidos.

Trabalhou-se com sistemas ideais e não ideais, como referenciado no Capítulo IV, Tabela IV.1, usando diversas especificações de forma a identificar os desvios decorrentes.

### **VI.5.1 Uso da correlação desenvolvida**

#### **VI.5.1.1 SISTEMA 3**

O sistema 3 é um sistema ternário e ideal, simulado nas condições ótimas de operação da coluna, com especificações rigorosas. Os resultados obtidos estão presentes nas Figuras VI.20 - (a, b, c e d), onde se observa uma boa concordância entre os perfis dos dois modelos com ligeiro afastamento acima da alimentação. Dadas às especificações usadas, os perfis sobrepõem-se no topo da coluna.

Para investigar a precisão observada, fez-se a análise estatística dos dados obtidos, através de uma relação linear dos perfis de temperatura, tendo-se constatado um desvio de 0.0358%.

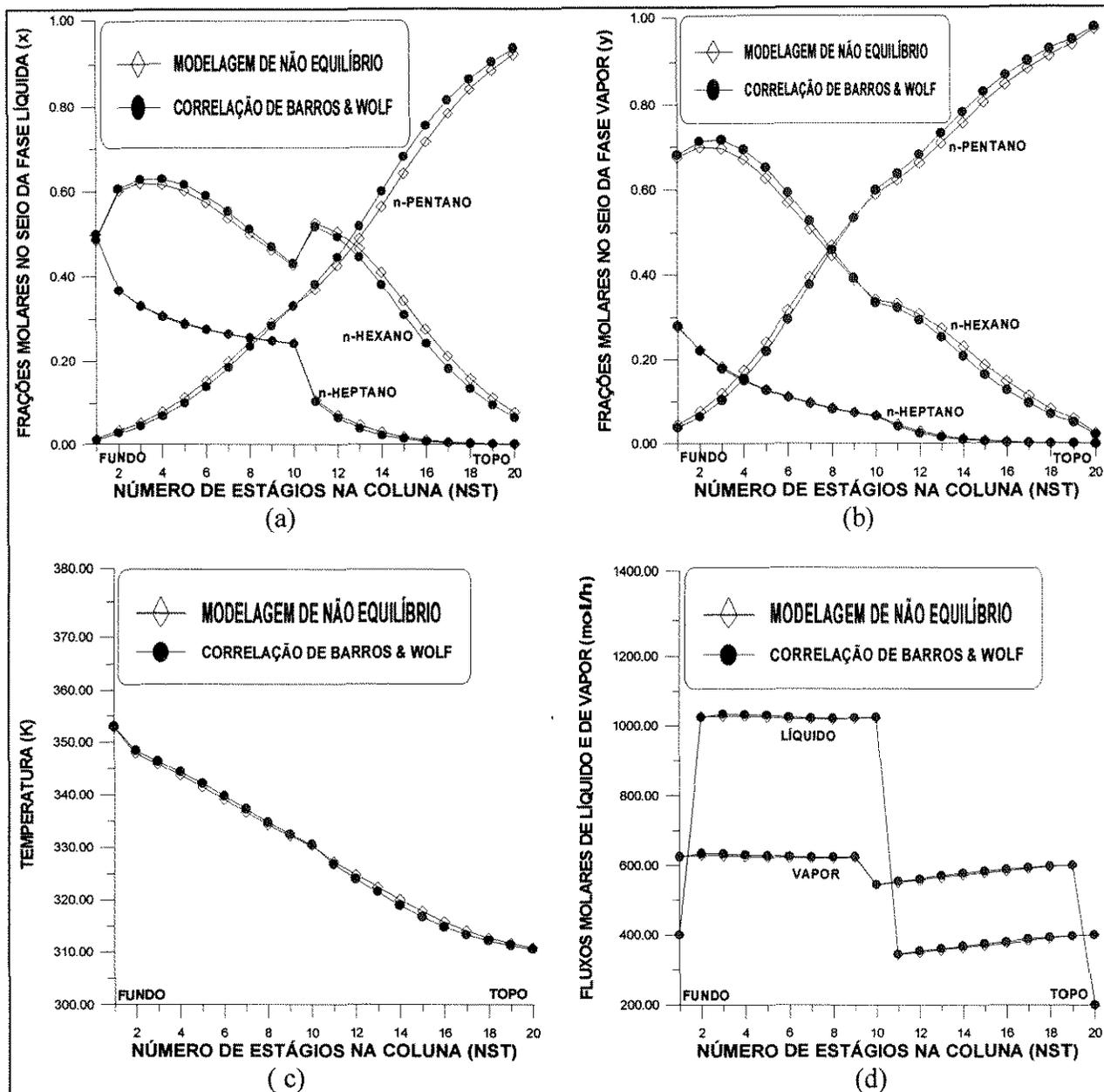


FIGURA VI.20 Comparação entre os perfis da modelagem de estágios de não equilíbrio com os da modelagem de equilíbrio usando-se a correlação desenvolvida (Barros & Wolf) (Sistema 3: Especificação: Destilado = 200. mol/h e RR = 2.0)

### VI.5.1.2 SISTEMA 6

O sistema 6 é um sistema ternário, altamente não ideal, cujas condições ótimas de operação presentes na Tabela IV.1 deste trabalho, foram usados para simular a modelagem de não equilíbrio e a modelagem de equilíbrio implementada com a correlação desenvolvida. Os resultados da simulação entre os dois modelos foram comparados e descritos nas Figuras VI.21 (a, b, c e d) na qual se observa um afastamento mais acentuado das frações molares acima da posição de alimentação. O comportamento

dos fluxos molares apresenta-se sobreposto entre os dados dos dois modelos. Os perfis de temperatura (Figura VI.21-d) aproximam-se entre si ao longo da coluna de destilação tanto para a interface vapor como para a interface líquida.

Os perfis das frações molares do componente mais volátil foram usados para a avaliação estatística dos dados obtidos com um desvio médio de 0.02442%.

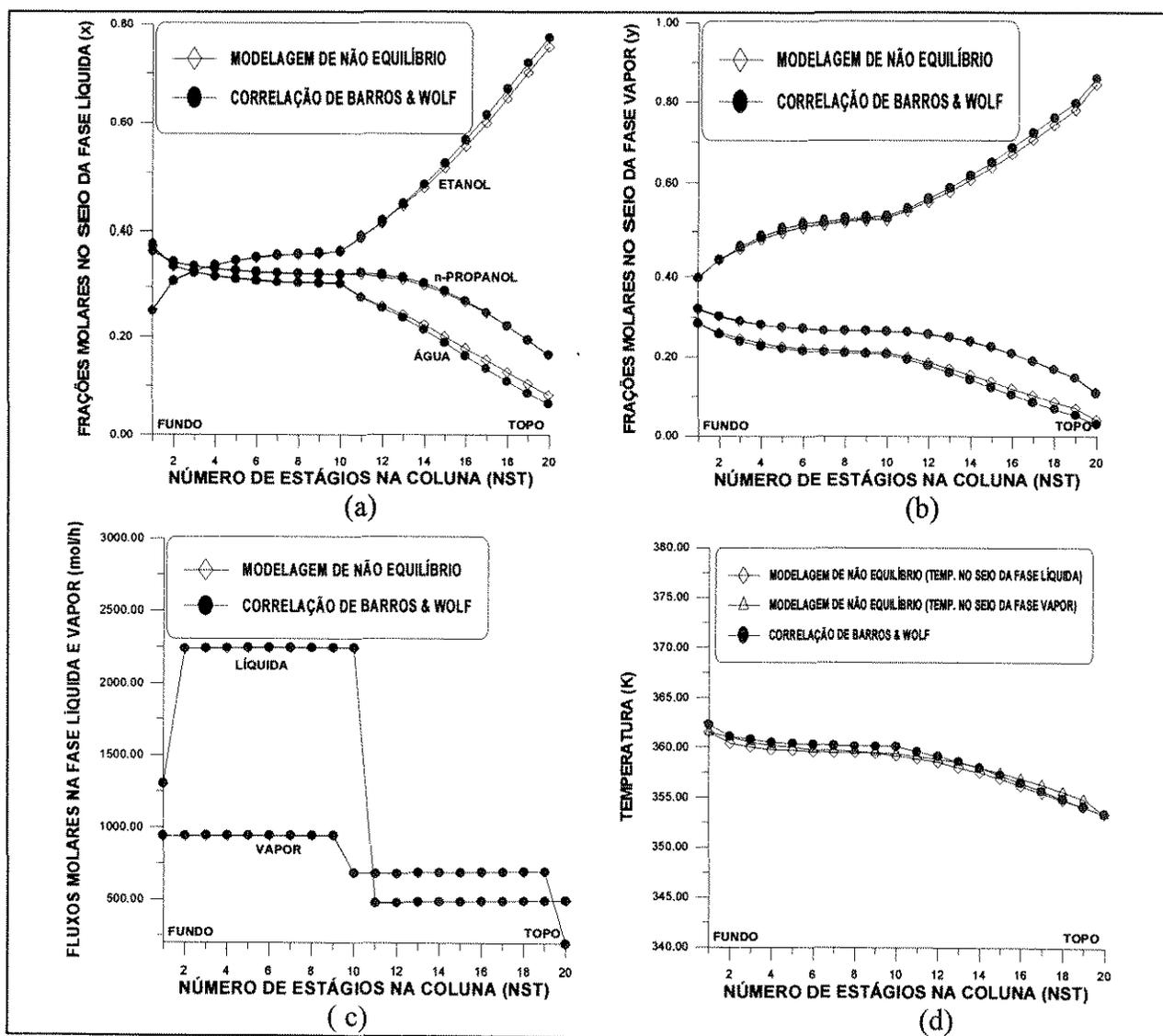


FIGURA VI.21 Comparação entre os perfis da modelagem de estágios de não equilíbrio com os da modelagem de equilíbrio usando-se a correlação desenvolvida (Barros & Wolf) (Sistema 6: Especificação: Destilado = 200. mol/h e RR = 2.5)

## VI.5.1.3 SISTEMA 4

O sistema 4 é um sistema quaternário e ideal com as condições ótimas de operação descritas no Capítulos IV deste trabalho. Os dados obtidos da simulação foram comparados e os resultados descritos nas Figuras VI.22 (a, b, c e d) indicam boa concordância ao longo da coluna tanto para as frações molares como para os perfis de temperatura, com um resíduo de 99,9893% o que representa um erro de 0.0107%, quando os dados da temperatura são comparados e avaliados estatisticamente. Os dados da temperatura na fase vapor se afastam dos obtidos da fase líquida que, conseqüentemente, sobrepõem-se com os dados dos perfis na fase líquida, como se pode ver na Figura VI.22-c.

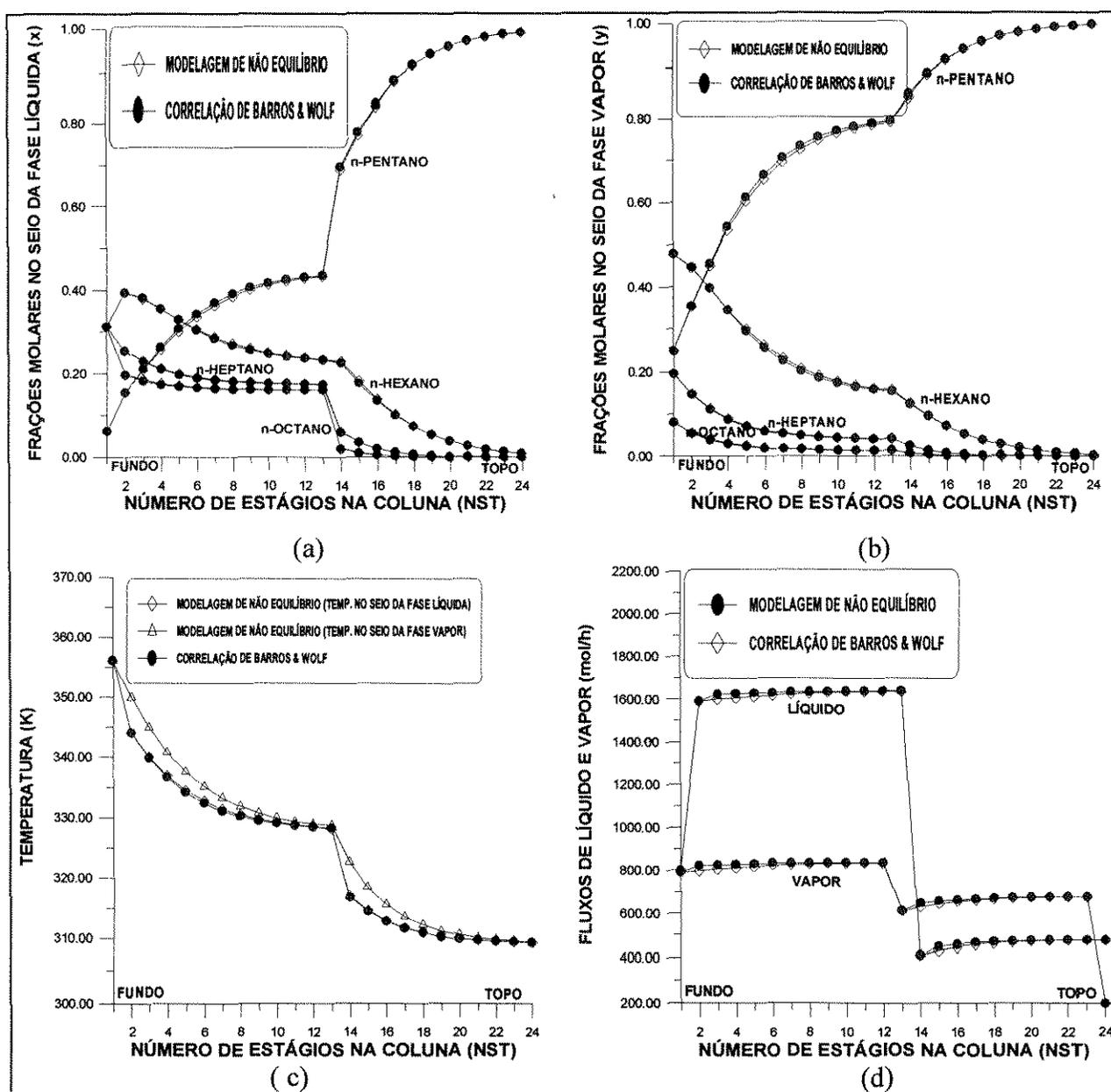


FIGURA VI.22 Comparação entre os perfis da modelagem de estágios de não equilíbrio com os da modelagem de equilíbrio usando-se a correlação desenvolvida (Barros & Wolf) (Sistema 4: Especificação: Destilado = 200. mol/h e  $XD = 0.99$ )

## VI.5.1.4 SISTEMA 1

O sistema 1 foi também analisado e os perfis da modelagem de não equilíbrio foram comparados com os da correlação desenvolvida, cujos resultados presentes nas Figuras VI.23-(a,b,c e d) indicam boa concordância entre si ao longo da coluna com ligeiro afastamento no perfil da temperatura na posição de alimentação, como se observa na Figura VI.23-c.

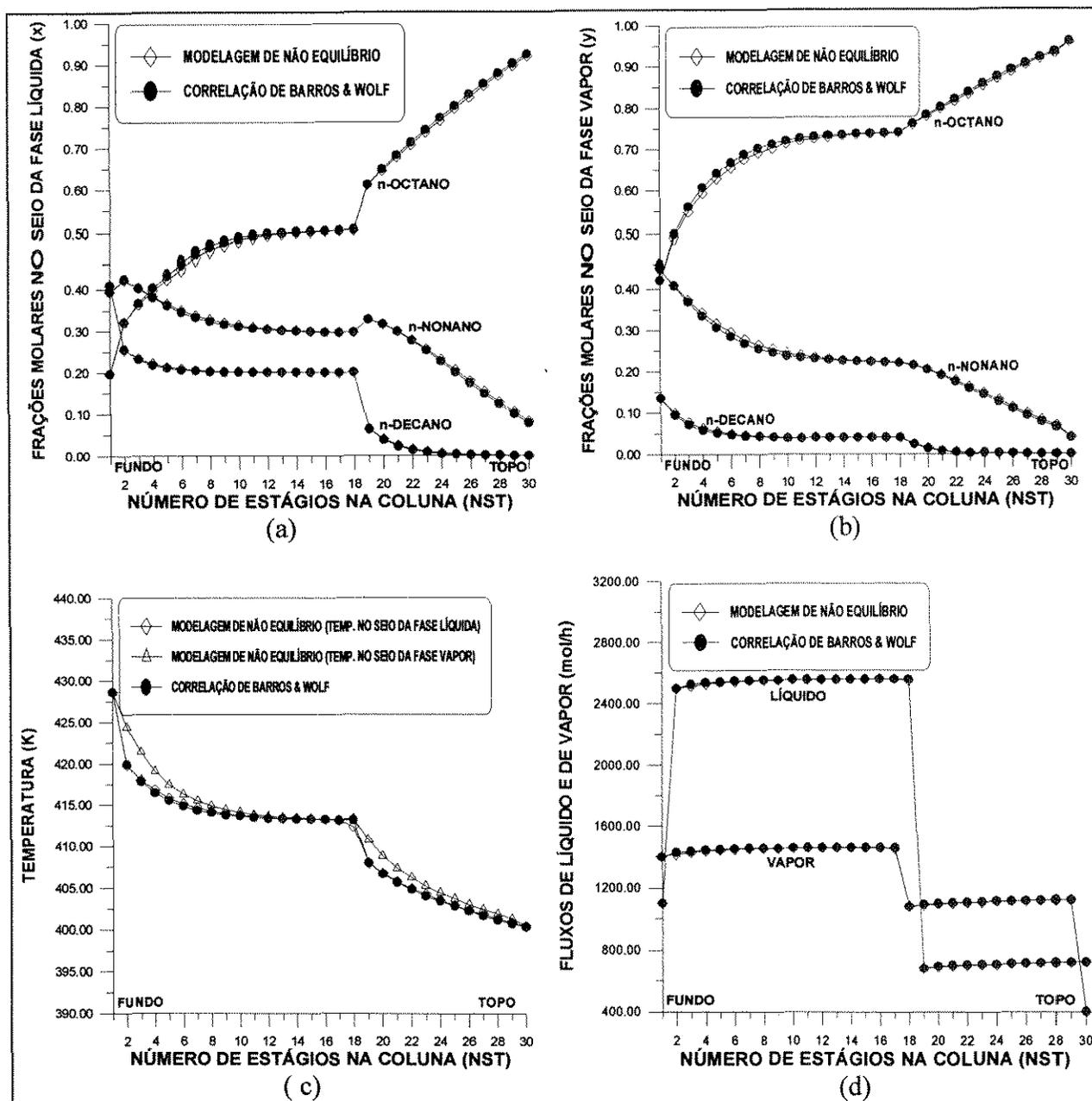


FIGURA VI.23 Comparação entre os perfis da modelagem de estágios de não equilíbrio com os da modelagem de equilíbrio usando-se a correlação desenvolvida (Barros & Wolf) (Sistema 1: Especificação: Destilado = 400. mol/h e RR = 1.8)

## VI.5.1.5 SISTEMA 8

O sistema Etanol/Água, um sistema binário e não ideal, foi também usado para o estudo comparativo entre os perfis dos dois modelos e os resultados são descritos nas Figuras VI.24-(a, b, c e d). A avaliação estatística deste sistema revela uma precisão de 99,9227% quando comparado com o modelo de não equilíbrio. Para este estudo, foram linearizados os perfis das frações molares do componente mais volátil.

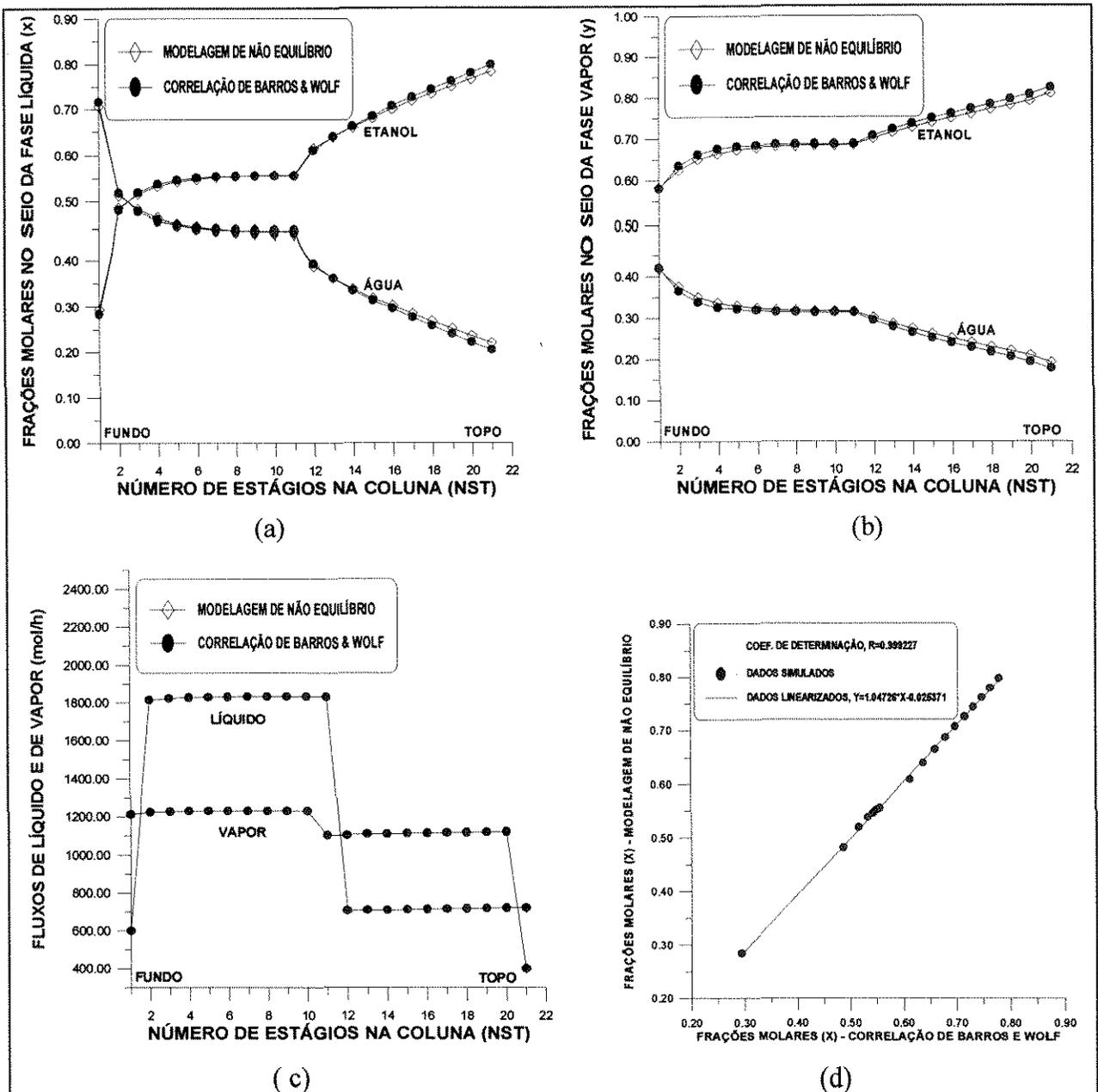


FIGURA VI.24 Comparação entre os perfis da modelagem de estágios de não equilíbrio com os da modelagem de equilíbrio usando-se a correlação desenvolvida (Barros & Wolf) (Sistema 8: Especificação: Destilado = 400. mol/h e RR = 1.8)

## **VI.5.2 Análise de resultados obtidos usando a eficiência de componentes**

Foram feitas simulações visando avaliar a “performance” dos perfis das frações molares e dos fluxos de líquido e vapor através do uso da eficiência de componentes constituintes do sistema simulado e comparados com a modelagem dos estágios de não equilíbrio. Para isto, serão descritas nestas análises o comportamento da eficiência de cada componente e os respectivos perfis obtidos das simulações oriundos da eficiência de componentes e da eficiência de pratos usando a correlação de Barros & Wolf.

### **VI.6.2.1 Sistema 2**

O sistema 2 é um sistema ternário e não ideal com as condições ótimas de operação descritas no Capítulos IV deste trabalho. Os dados obtidos da simulação com as eficiências de componentes e o perfil da eficiência de pratos foram comparados com os dados da modelagem de não equilíbrio e os resultados descritos nas Figuras VI.25-(a, b, c e d) indicam perfeita concordância ao longo da coluna tanto para as frações molares como para os perfis dos fluxos de líquido e vapor. Para este estudo, os perfis da eficiência de componentes usados para a simulação foram traçados, não mostrando quaisquer desvios entre os perfis dos dois tipos da eficiência (componente e de pratos) usados nesta análise.

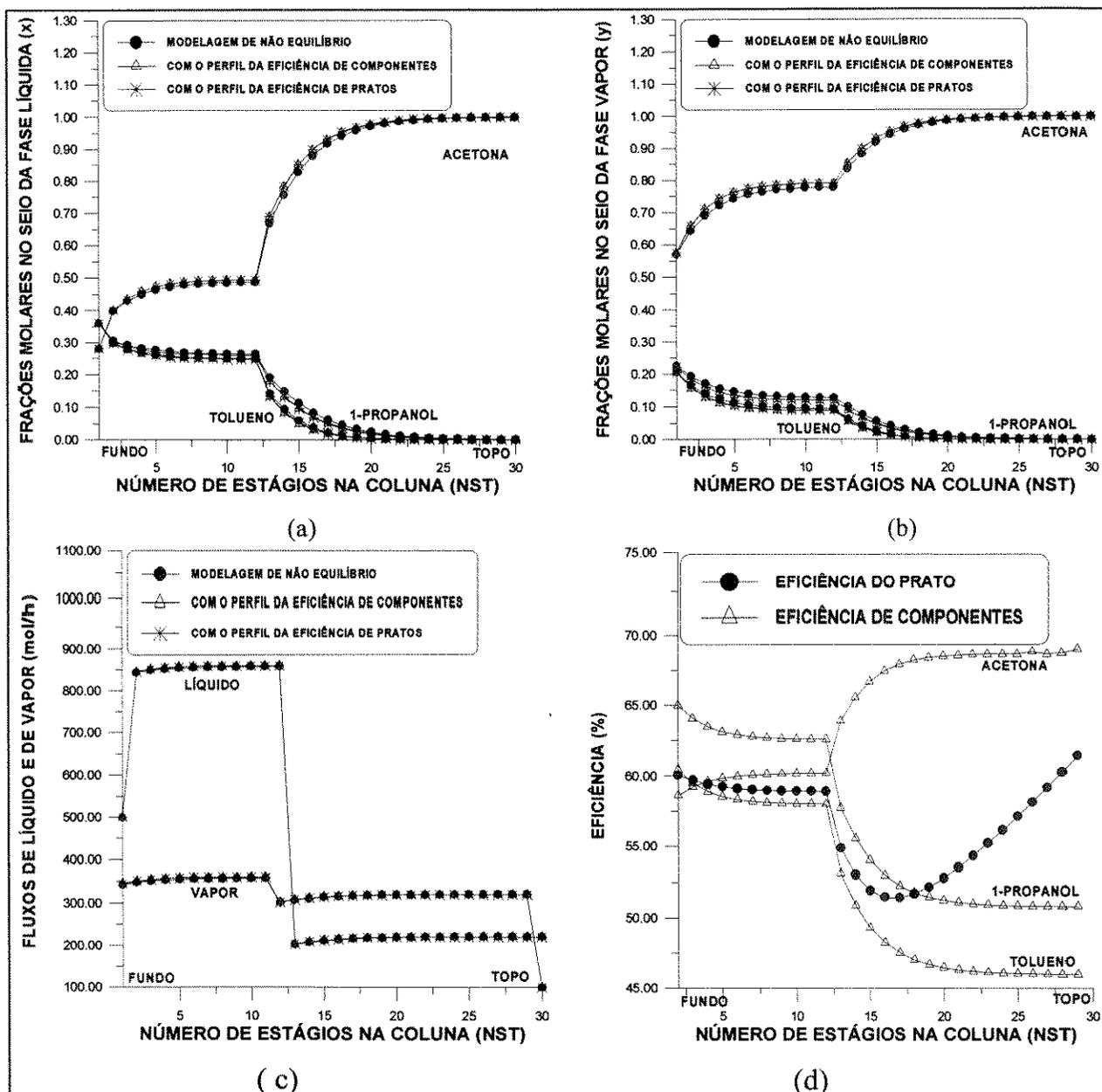


FIGURA VI.25 Comparação entre os perfis da modelagem de estágios de não equilíbrio com os da modelagem de equilíbrio usando-se a correlação desenvolvida (Barros & Wolf) (Sistema 2: Especificação: Destilado = 100. mol/h e RR = 2.2)

### VI.5.2.2 Sistema 3

Para este sistema, análises similares foram feitas visando identificar a influência da eficiência de componente sobre o comportamento dos diversos perfis ao longo da coluna e os resultados comparados com os da modelagem de não equilíbrio e os obtidos com o perfil da eficiência do prato, como mostrado nas Figuras VI.26, na qual se constata uma boa concordância entre os perfis traçados.

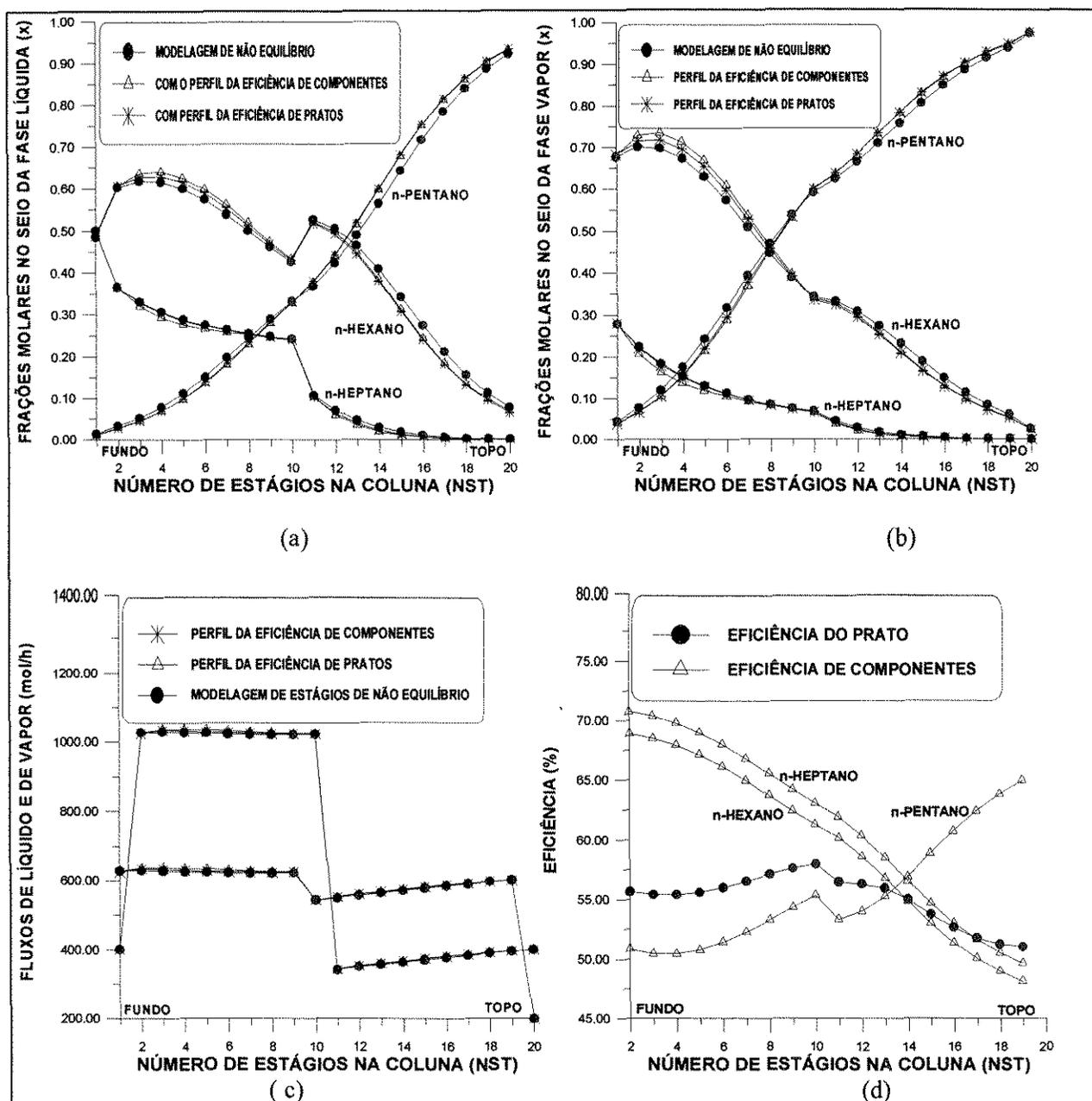


FIGURA VI.26 Comparação entre os perfis da modelagem de estágios de não equilíbrio com os da modelagem de equilíbrio usando-se a correlação desenvolvida (Barros & Wolf) (Sistema 3: Especificação: Destilado = 200. mol/h e RR = 2.0)

### VI.5.2.3 Sistema 4

O sistema quaternário e ideal foi simulado e os resultados presentes na Figura VI.27-(a, b, c e d). Pode-se observar na Figura VI.27-d que para este sistema existe a predominância da eficiência de componentes menos voláteis no comportamento da eficiência de prato ao longo da coluna de destilação.

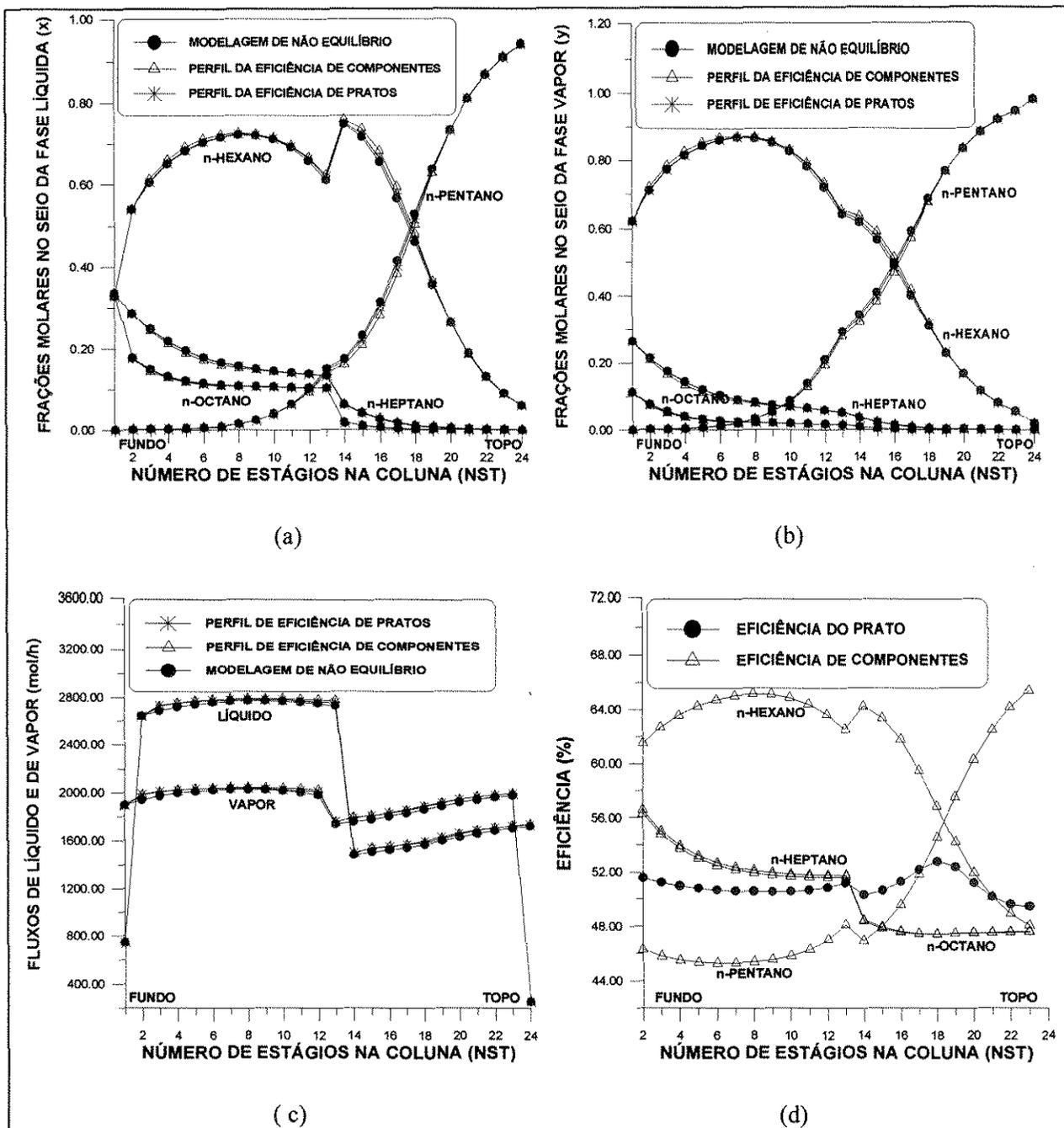


FIGURA VI.27 Comparação entre os perfis da modelagem de estágios de não equilíbrio com os da modelagem de equilíbrio usando-se a correlação desenvolvida (Barros & Wolf) (Sistema 4: Especificação:  $QR = .6E8$  J/h e  $XD = 0.98$ )

## VI.6 Avaliação do tempo computacional para aplicação da equação em problemas de controle “On Line” das colunas de destilação

O tempo computacional, fator determinante na simulação de processos químicos, foi avaliado para o modelo dos estágios de não equilíbrio, correlação de O’Connell modificada e Correlação de Barros & Wolf. As simulações dos diversos sistemas foram feitas através de um micro computador 486 DX4 100 Mhz e 16 Mbytes de memória RAM, e os resultados obtidos estão descritos na Tabela VI.1.

TABELA VI.1: Avaliação do tempo computacional

SISTEMA	Número de iterações (NI), Tempo computacional (t) e Tempo por iteração (TI)								
	Não equilíbrio			Estágio de Equilíbrio					
				O’Connell modificada			Barros & Wolf		
	NI	t (s)	TI (s)	NI	t (s)	TI (s)	NI	t (s)	TI (s)
2	3	36	12,00	19	23	1,20	21	26	1,24
4	3	33	11,00	13	17	1,30	15	18	1,20
3	3	16	5,33	15	11	0,73	18	13	0,72
8	3	10	3,30	14	8	0,57	14	7	0,50
11	2	10	5,00	14	9	0,64	14	9	0,64

Nesta tabela, são apresentados o tempo computacional para cada iteração, número total de iterações e o correspondente tempo para a convergência de cada sistema. Para todos os casos avaliados, o tempo computacional da modelagem de não equilíbrio para cada iteração foi 5.8 a 10 vezes maior que o tempo computacional da modelagem dos estágios de equilíbrio operada com a “performance” da eficiência definida.

Foi possível concluir que o tempo computacional depende da complexidade do sistema e da não idealidade. Sistemas ideais e binários facilmente convergem, reduzindo significativamente o tempo computacional. Aumentando-se o número de componentes, aumenta o grau de complexidade do sistema e, conseqüentemente o tempo computacional.

Para as duas correlações da eficiência usadas, o tempo computacional por iteração foi similar. Quanto ao tempo de convergência, devido à complexidade dos parâmetros

envolvidos na correlação da eficiência de Barros & Wolf, o tempo computacional foi maior que o tempo da correlação de O'Connell.

## VI.7 Conclusões

Baseado nos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

- a) Quando as colunas de destilação são simuladas usando a eficiência de componentes da correlação de Barros & Wolf, foi possível observar que os perfis oriundos deste têm perfeita concordância com os perfis da modelagem de não equilíbrio e com os perfis da eficiência do prato.
- b) A correlação desenvolvida é um potencial recurso para avaliação do comportamento real das colunas de destilação.
- c) A eficiência é maior nas regiões de alta concentração do componente menos volátil, região de maior viscosidade dos componentes na coluna, altas temperaturas, baixa densidade, baixa condutividade térmica, altas capacidades caloríficas e altos gradientes de concentração. Assim, a eficiência aumenta ou diminui do topo para o fundo da coluna dependendo das especificações usadas.
- d) Nos sistemas multicomponentes, os componentes com a volatilidade intermediária exercem funções preponderantes na avaliação dos perfis da eficiência. Quando o componente mais volátil é totalmente esgotado no fundo da coluna, a eficiência passa a ser função dos gradientes das frações molares do componente de volatilidade intermediária.
- e) O perfil da eficiência nas colunas depende fortemente das especificações usadas e da proporção das frações molares dos componentes na coluna de destilação.
- f) A variação da composição de alimentação nas colunas de destilação geram fortes distúrbios nos valores da eficiência.

- g) Nas regiões de maior concentração do componente menos volátil, ocorre o aumento da eficiência devido à alta viscosidade nesta região e valores elevados da condutividade térmica. Quando as proporções das frações molares entre os diversos componentes são iguais, uma forte estabilidade de eficiência é observada.
- h) Os valores das frações molares e de temperatura obtidos do modelo de estágios de não equilíbrio aproximam-se e sobrepõem-se com os valores do modelo de estágios de equilíbrio oriundos da correlação de Barros & Wolf.
- i) Todos os parâmetros investigados, tais como o tipo do condensador, condições térmicas de alimentação, frações molares de alimentação e tipo de alimentação influenciam no comportamento da eficiência na coluna.
- j) É fundamental analisar a eficiência em termos dos coeficientes de transferência de massa e calor.
- k) A eficiência nas colunas de destilação não é constante e, a sua variação situa-se entre 30 e 80% e é altamente dependente das condições de operação da coluna e do sistema usado.
- l) O tempo computacional da modelagem de não equilíbrio por iteração é 5.8 a 10 vezes maior que o da modelagem de equilíbrio operado com as eficiências avaliadas.

# CAPÍTULO VII

# **VII Desenvolvimento e Análise de Eficiência para o Processo de Destilação Extrativa**

## **VII.1 Considerações gerais**

A separação de misturas azeotrópicas nos seus componentes puros é comum nas indústrias químicas e petroquímicas. A destilação azeotrópica refere-se aos processos em que um componente é adicionado a um sistema para formar um azeótropo heterogêneo com um ou mais componentes iniciais, e este azeótropo é removido como produto de topo ou como produto de fundo, dependendo do tipo de azeótropo original (de mínimo ou de máximo). O componente adicionado é o solvente e atua como componente de arraste. O processo pode ser usado para separar componentes que formam entre si um azeótropo ou que possuem pontos de ebulição próximos, o que propociona a separação mediante destilação convencional (caso dos azeótropos) ou exija um grande número de pratos (se os componentes possuírem pontos de ebulição próximos).

A destilação extrativa é o processo no qual um solvente de ponto de ebulição elevado é adicionado ao sistema de modo a alterar as volatilidades relativas dos componentes em virtude das semelhanças nas pressões de vapor dos componentes da alimentação inicial ou formação de azeótropos. Neste caso, o solvente não deve formar azeótropos. A ausência de azeótropos heterogêneos e o fato da fácil recuperação do solvente mediante destilação fracionada, torna a destilação extrativa um processo mais simples que a destilação azeotrópica.

Os procedimentos básicos de cálculos no projeto de uma coluna de destilação extrativa são os mesmos que na destilação convencional. O ponto de introdução do solvente fica sempre à alguns pratos próximos do topo da coluna. A taxa do solvente, a taxa de refluxo e as condições térmicas de alimentação são escolhidas de modo a se obter os produtos puros. A concentração do solvente ao longo da coluna deve provocar uma diferença satisfatória entre as volatilidades relativas dos componentes chaves, mas deve evitar a formação de duas fases líquidas em qualquer prato ao mesmo tempo que devem ser levados em conta os dispêndios energéticos.

O resultado final da ação conjunta de todos esses fatores se manifesta na eficiência de transferência de massa dos processos de destilação extrativa. Gerster (1969) e Weiss e Arlt (1987) afirmam que as eficiências observadas em colunas de destilação extrativa são geralmente inferiores àquelas observadas em operações de destilação convencional. Gerster justifica a menor eficiência considerando que as altas taxas de escoamento do líquido diminuem o tempo de contato entre as fases em cada estágio da coluna. Weiss e Arlt atribuem a redução da eficiência à diminuição da área interfacial efetiva causada pela presença do agente extrativo.

A grande vantagem apresentada pela destilação extrativa sobre a destilação azeotrópica, segundo Meirelles et alii (1988), é a flexibilidade e simplicidade de operação. As duas colunas necessárias ao processo são largamente independentes uma da outra. Além disso, devido à baixa pressão de vapor do solvente é bastante rara a contaminação do destilado pelo mesmo. Brito (1997) mostrou que a estabilidade do processo de destilação extrativa é muito boa e Maciel e Brito (1995a, 1995b) mostraram nova configuração do processo de destilação extrativa a qual utiliza apenas uma coluna para a obtenção dos três componentes puros. Este processo sem dúvida substituirá a destilação azeotrópica.

A ausência de dados experimentais disponíveis na literatura sobre a eficiência nas colunas de destilação extrativa motivou o desenvolvimento deste trabalho. O objetivo deste capítulo é o estudo do desempenho da eficiência nas colunas de destilação extrativa através de correlação apropriada desenvolvida neste trabalho. Os perfis das frações molares, da temperatura e os dos fluxos totais são comparados com os dados experimentais, da literatura e com os do modelo dos estágios de não equilíbrio para avaliar a nova correlação desenvolvida.

## **VII.2 Correlação desenvolvida para a destilação extrativa**

Foram desenvolvidos mais dois programas para a simulação de colunas usando a modelagem de estágios de não-equilíbrio e de equilíbrio.

Desenvolveu-se, também, uma nova correlação empírica da eficiência aplicada à destilação extrativa baseado nas técnicas de planejamento fatorial, como detalhado no Capítulo V deste trabalho.

### VII.2.1 Técnica empregada

Com o objetivo de obter uma descrição mais detalhada do processo, isto é, obter modelos mais adequados, empregou-se o software “Statistica” para construir um modelo mediante equação proposta, através da determinação dos seus coeficientes.

Foi avaliada a adequação da equação obtida à situação que se pretendia descrever (perfil da eficiência), permitindo extrair as conclusões preliminares mediante análise estatística.

A equação desenvolvida neste estudo, denominada de Correlação de BARROS & WOLF para a destilação extrativa, está descrita abaixo e o perfil da eficiência oriunda do ajuste está presente na Figura VII.1.

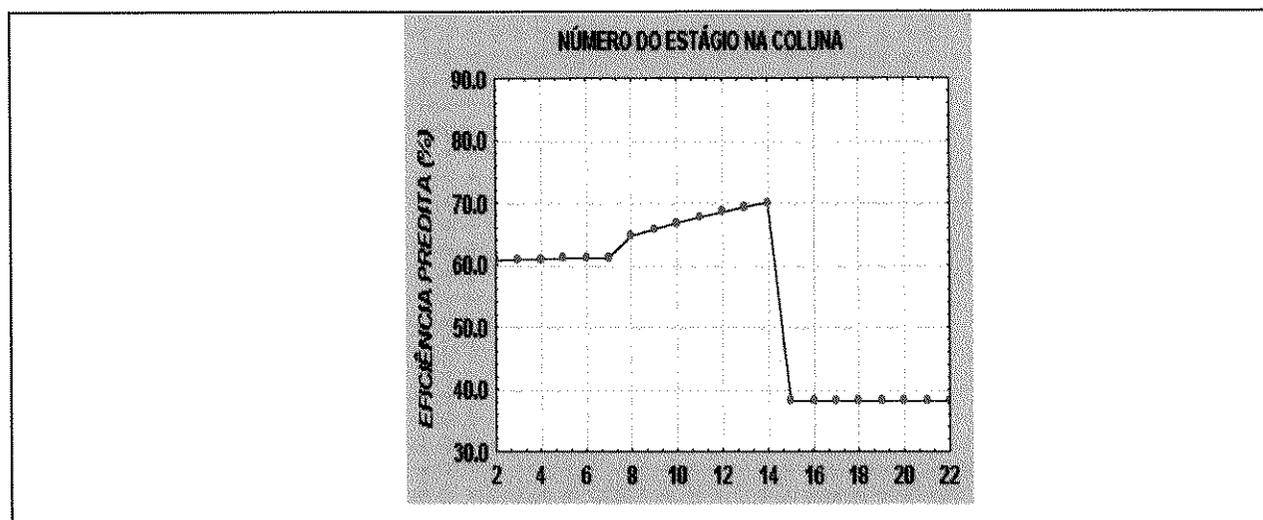


FIGURA VII.1. Comportamento da eficiência baseado em técnicas estatísticas (sistema 13)

A equação (VII.1) é a equação obtida baseada nas técnicas de planejamento fatorial, dependente das propriedades de mistura.

$$Ef(i) = 19.37272 \left( \frac{klm(i) * dlm(i) * diflm(i) * pmm(i)}{cplm(i) * mlm(i)^2} \right)^{-0.109588} \quad (VII.1)$$

O método de estimativas usado gerou um resíduo de 0.72111345 oriundo do quadrado da diferença entre os valores observados e preditos. Este desvio pode ser considerado satisfatório visto o grande número de dados empregados nesta análise.

Como critério da convergência, o desvio máximo estabelecido foi de 0.00010, com a convergência obtida depois de 46 iterações, usando o método de estimativas não linear Quasi-Newton.

Para a determinação do perfil da eficiência dos componentes, usou-se a mesma correlação, em função, desta vez, de parâmetros de componentes puros:

$$Eff(i, j) = 19.37272 \left( \frac{kll(i, j) * dll(i, j) * difl(i, j, k) * pm(j)}{cpll(i, j) * mll(i, j)^2} \right)^{-0.109588} \quad (VII.2)$$

### VII.3 Resultados obtidos

Para avaliação das equações (VII.1) e (VII.2), foram desenvolvidos sub-programas acoplados ao programa de destilação extrativa denominado "EXTRAI" (as demais equações usadas neste procedimento são descritas no Capítulo III deste trabalho).

Empregou-se para este estudo os sistemas Etanol/Água e Acetona/Metanol tendo como solventes o Etileno-Glicol e a Água, respectivamente, e as condições de operação otimizadas descritas na Tabela IV.1 deste trabalho.

#### VII.3.1 Perfil da eficiência na coluna

Diferentemente do que ocorre nas análises efetuadas no Capítulo V deste trabalho, o comportamento da eficiência dos componentes constituintes do sistema diferenciou-se do usualmente descrito, pois a baixa volatilidade do solvente em relação aos componentes constituintes do sistema original altera a volatilidade dos demais componentes, devido aos seus efeitos sobre a fase líquida. Como se observa na Figura VII.1, para o sistema

13, a eficiência do solvente é maior que a eficiência dos demais componentes pois possui altas viscosidades ao longo da coluna e por estar presente principalmente na fase líquida, na primeira coluna (extrativa propriamente dita). A posição de alimentação do solvente (estágio 17) não produz alta concentração deste no topo, devido à sua baixa volatilidade. Na seqüência das análises, observa-se que a eficiência dos demais componentes segue a lógica observada nas avaliações anteriores, onde a eficiência do componente mais volátil do sistema original é maior que a do componente menos volátil. São expressivas as diferenças entre as eficiências estudadas neste item.

Para o sistema 14, a água introduzida como solvente modifica acentuadamente a volatilidade relativa do metanol (moderadamente polar), proporcionando altos valores da eficiência quando comparada com a eficiência dos demais componentes.

Para o sistema 13, a eficiência do prato sobrepõe-se com a eficiência do componente mais volátil. Genericamente, a eficiência do prato aumenta do topo para o fundo da coluna com perturbação nas regiões de carga (alimentação do solvente e alimentação principal). O perfil da eficiência do prato possui pontos de máximo, situados na posição de alimentação do solvente.

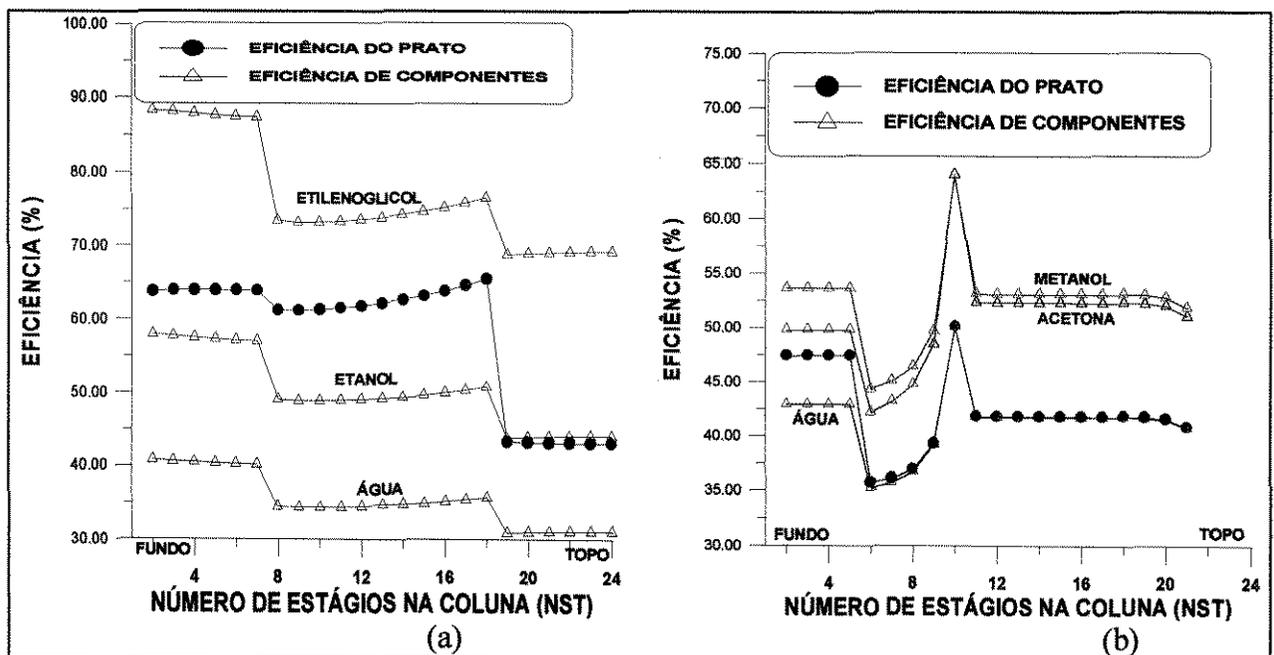


FIGURA VII.2 Perfil da eficiência do prato e dos componentes baseados na correlação de Barros & Wolf para a destilação extrativa (Sistema 13(a): Especificação: Destilado = 50 mol/h e RR = 2.0; Sistema 14 (b): Especificação: Destilado=85 mol/h e RR=2.0)

### VII.3.2 Influência das especificações

Avaliou-se a influência das especificações mediante variação da razão de refluxo (RR) como parâmetro especificado, pois proporciona alta pureza do componente mais volátil, tendo-se observado fortes perturbações da eficiência do prato ao longo da coluna. Com o aumento da RR especificada, aumentam os valores da eficiência causada pela variação crescente das frações molares do componente mais volátil ao longo da coluna e pela diminuição das frações dos demais componentes. A eficiência diminui acentuadamente na posição de alimentação do solvente e cresce em direção ao topo não alcançando os valores obtidos na região de esgotamento (Figura VII.3-a). O aumento da RR proporciona incremento da intensidade de mistura entre as fases na coluna de destilação, fator que aumenta os valores da eficiência, como se observa na Figura VII.3-a, para o sistema 13. O comportamento presente mostra que as eficiências nas colunas de destilação são maiores na região de alta viscosidade da mistura e qualquer perturbação altera os valores deste parâmetro, proporcionando assim valores diferentes da eficiência, para cada especificação usada. Para o sistema 14, há também perturbação forte da eficiência em toda a coluna, como se observa na Figura VII.3-b, na qual os valores deste parâmetro aumentam com o aumento da RR especificada e com picos mais acentuados na região de alimentação do solvente quando as especificações dos valores da RR.

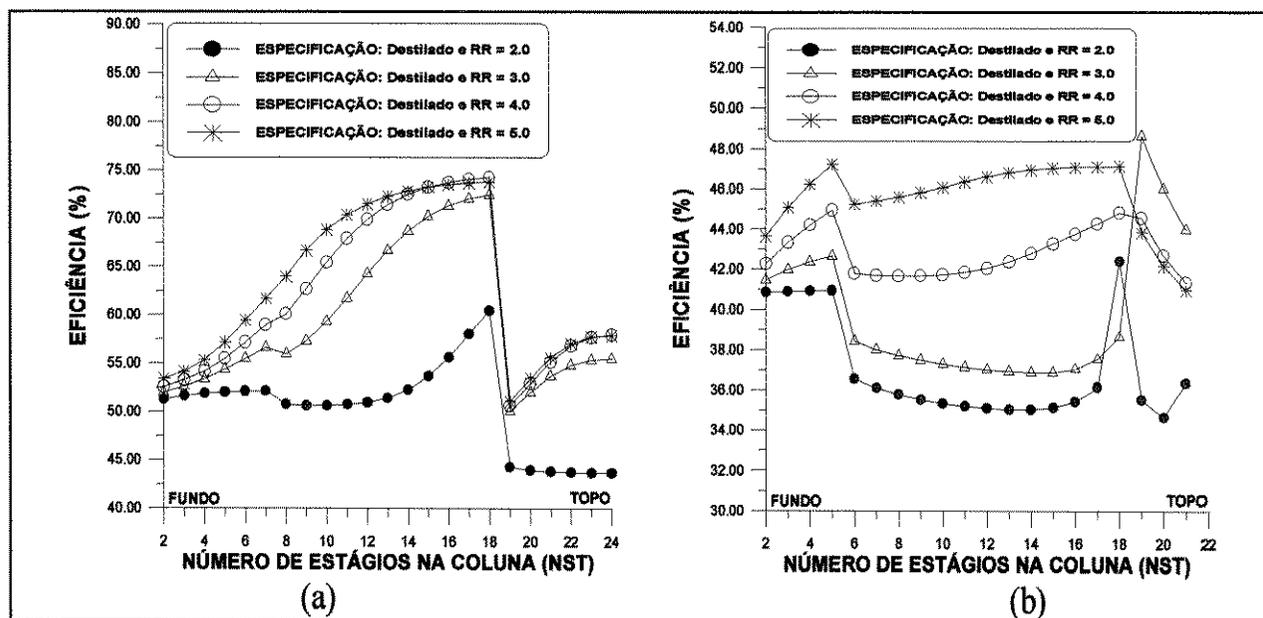


FIGURA VII.3 Perfil da eficiência do prato e dos componentes baseados na correlação de Barros & Wolf para a destilação extrativa (Sistema 13 (a): Especificação: Destilado = 50 mol/h e RR; Sistema 14 (b): Especificação: Destilado = 85 mol/h e RR)

### VII.3.3 Influência do fluxo do solvente

O perfil de concentração do solvente na coluna é controlado pela manipulação das taxas de entrada na alimentação do sistema binário inicial e das correntes de refluxo. A combinação ótima destas variáveis é encontrada minimizando-se a quantidade de energia da coluna extrativa.

Para este caso estudo, avaliou-se a influência do fluxo do solvente na alimentação sobre o valor da eficiência ao longo da coluna, como se observa nas Figuras VII.4-(a,b). Na Figura VII.b, com o aumento deste parâmetro, diminuem os valores da eficiência no fundo da coluna.

Este fato mostra que altos fluxos de alimentação do solvente tornam-se inadequados ao processo de separação por destilação extrativa por gerarem baixos valores da eficiência. Assim, para melhorar a “performance” da operação, uma boa relação solvente/alimentação principal deve ser estabelecida.

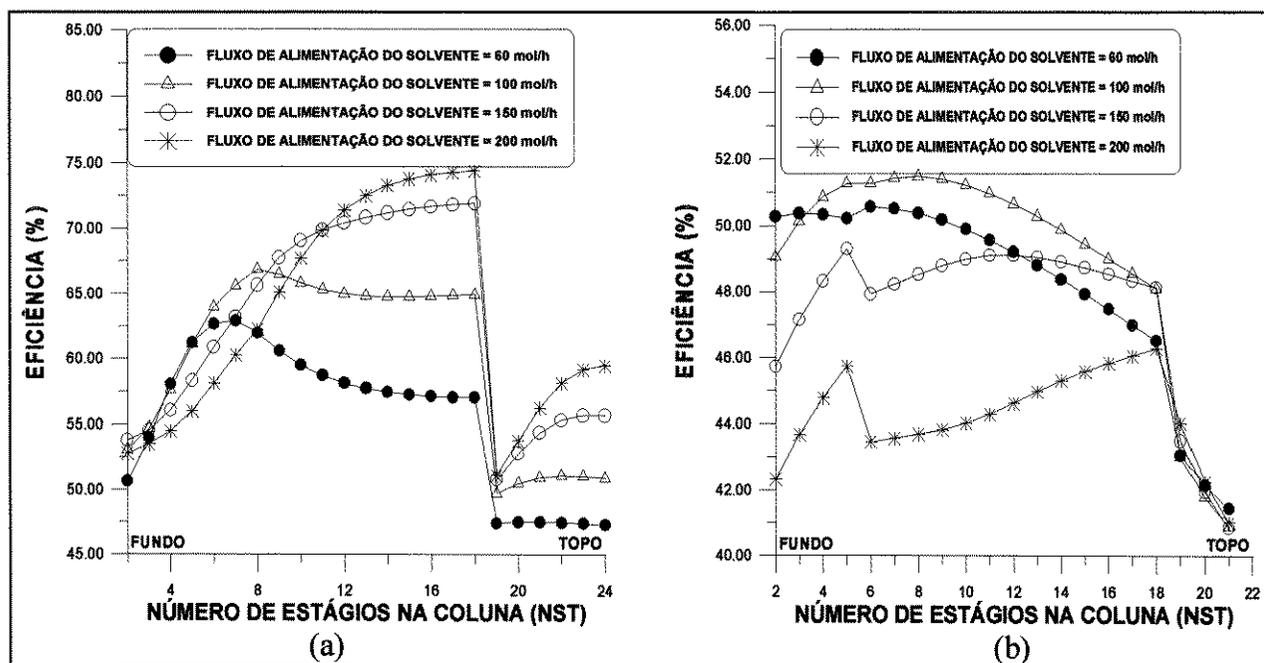


FIGURA VII.4 Perfil da eficiência do prato e dos componentes baseados na correlação de Barros & Wolf para a destilação extrativa (Sistema 13 (a): Especificação: Destilado (mol/h) e  $RR = 2.0$ ; Sistema 14 (b): Especificação: Destilado (mol/h) e  $RR = 2.0$ )

### VII.3.4 Influência da temperatura do solvente na alimentação

O efeito da temperatura de alimentação do solvente foi analisado. Para os dois sistemas estudados, constatou-se a influência deste parâmetro sobre a eficiência nas colunas de destilação extrativa. Para maiores valores de temperatura de alimentação do solvente, menores os valores da eficiência, para o sistema 13, e a proporção desta variação é altamente dependente do sistema estudado e das especificações usadas. Para o sistema 14, a variação é mais acentuada nos pratos acima da posição de alimentação do solvente, enquanto que para o sistema 13 esta variação ocorre em toda a coluna, como se vê na Figura VII.5-a. Para valores maiores e menores das temperaturas usadas e presentes na Figura VII.5 não ocorreu a convergência. Isto mostra que a temperatura de alimentação do solvente na destilação extrativa influencia no processo de separação em estudo e, conseqüentemente, a eficiência.

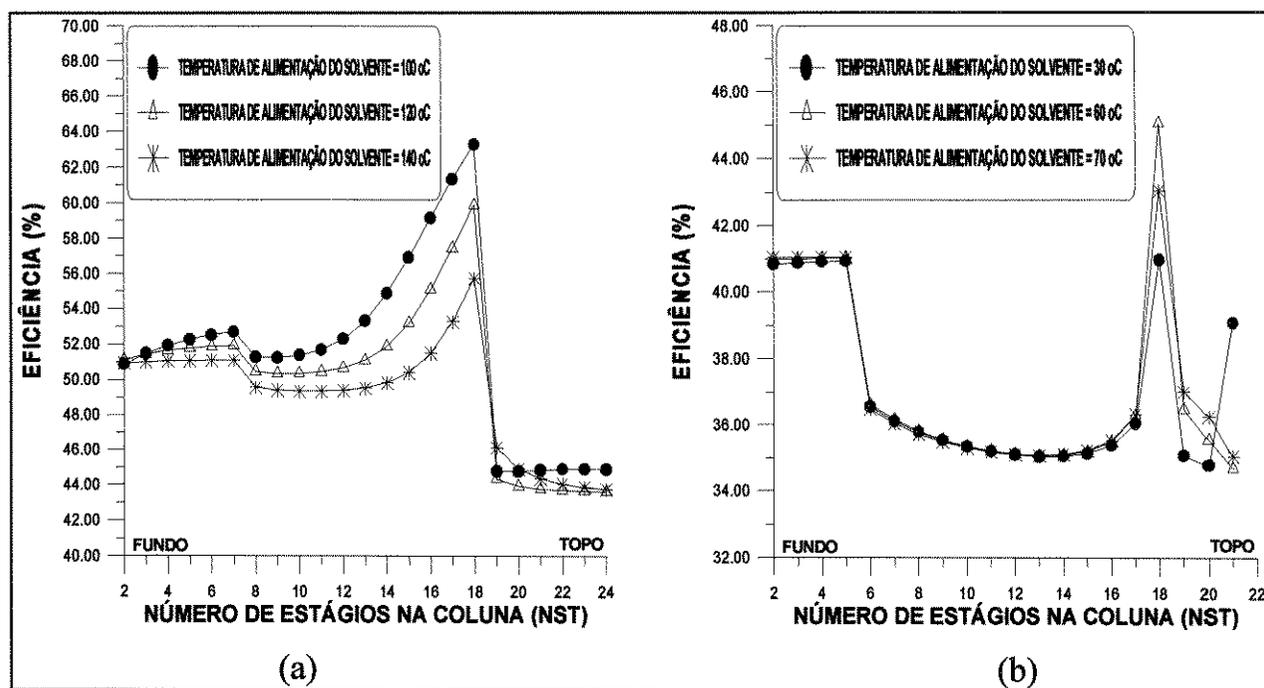


FIGURA VII.5 Perfil da eficiência do prato e dos componentes baseados na correlação de Barros & Wolf para a destilação extrativa (Sistema 13 (a): Especificação: Destilado= 50 mol/h e RR=2.0; Sistema 14 (b): Especificação: Destilado=85 mol/h e RR= 2.0)

### VII.3.5 Influência das frações molares na alimentação

A proporção das frações molares dos principais componentes na alimentação foi estudada para se avaliar o comportamento da eficiência, tendo-se constatado fortes perturbações nos valores da eficiência ao longo da coluna, o que justifica mudanças significativas nos valores dos coeficientes de transferência de massa decorrente da diminuição ou aumento das frações molares dos componentes ao longo da coluna. Constata-se na Figura VII.6 que quanto maiores as frações molares do componente mais volátil na alimentação, maiores são os valores da eficiência ao longo da coluna.

Este comportamento identifica a influência do solvente sobre o componente mais volátil, proporcionando “performances” diferenciadas da eficiência para os dois sistemas estudados.

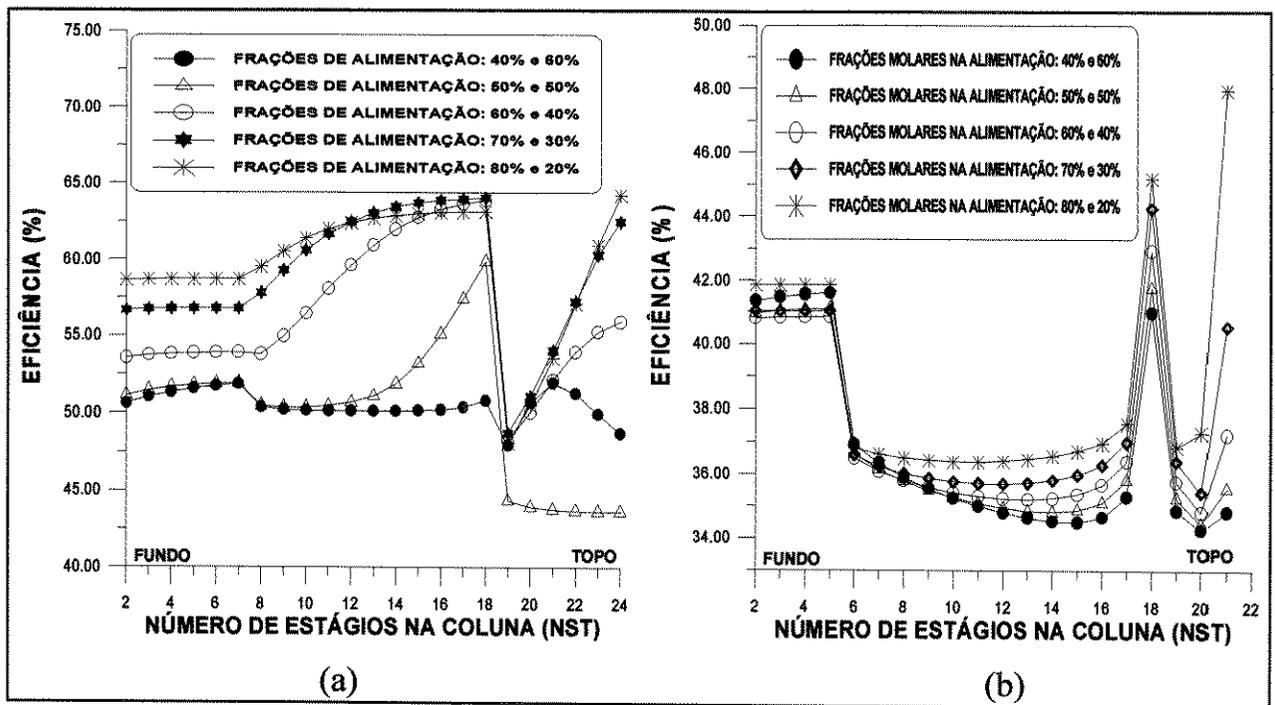


FIGURA VII.6 Perfil da eficiência do prato e dos componentes baseados na correlação de Barros & Wolf para a destilação extrativa (Sistema 13 (a): Especificação: RR=2.0 e PF = 200. mol/h; Sistema 14: Especificação: Destilado=85mol/h e RR = 2.)

Para os dois casos avaliados, a capacidade de separação foi maior para o sistema 13, quando comparada com o sistema 14, proporcionando os mais altos valores da eficiência do prato e de componentes, situando-se entre 25 e 70%, enquanto que a eficiência do sistema 14 situa-se entre 35 e 58%.

Os perfis da temperatura, fluxos e frações molares são agora comparados com os dados experimentais existentes na literatura e com os do modelo dos estágios de não equilíbrio.

#### **VII.4 Comparação com dados do modelo dos estágios de não equilíbrio**

Como descrito no Capítulo III deste trabalho, a modelagem dos estágios de não equilíbrio é um modelo realístico e complexo, pois nele estão envolvidos cálculos de propriedades físicas e térmicas do sistema bem como a dimensão do equipamento (coluna). As equações de conservação são escritas para cada fase independentemente e resolvidas juntamente com as equações de transporte que descrevem a transferência de massa e calor em sistemas multicomponentes.

Este modelo, portanto, é usado para avaliar a correlação desenvolvida para a destilação extrativa incluído no programa do modelo dos estágios de equilíbrio "EXTRAI" e do programa do modelo de estágio de não equilíbrio "EXTRA". São comparados os perfis de temperatura, frações molares e os fluxos de líquido e vapor na coluna de destilação dos dois sistemas estudados.

##### **VII.4.1 Caso estudo - Sistema 13**

O estudo comparativo dos diversos perfis nas colunas de destilação usando a correlação desenvolvida e a modelagem dos estágios de não equilíbrio estão presentes nas Figuras VII.7-(a, b, c, d) onde se observa a excelente concordância entre todos os casos avaliados.

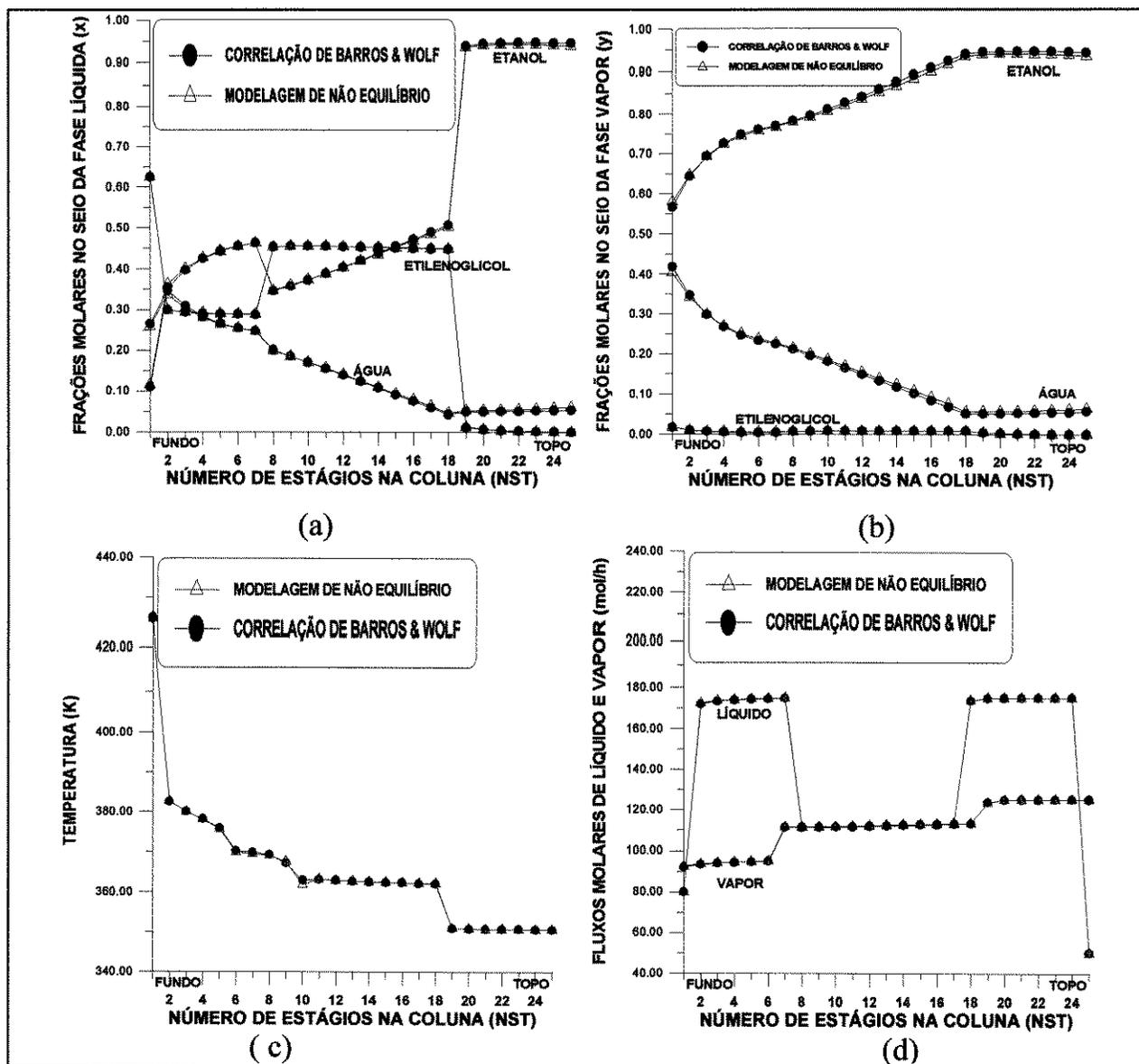


FIGURA VII.7: Comparação entre os perfis da modelagem de estágios de não equilíbrio com os da modelagem de equilíbrio usando-se a correlação desenvolvida (Barros & Wolf) (Sistema 13: Especificação: Destilado = 50.0 mol/h e RR = 2.6)

O erro obtido da diferença entre os diversos modelos usados, mostra a grande precisão da correlação desenvolvida, com um desvio médio de 0.002. Para isto, foram feitas as análises estatísticas mediante comparação dos perfis das frações molares do etanol na fase líquida.

#### VII.4.2 Caso Estudo - Sistema 14

Para este sistema, os fluxos de líquido ao longo da coluna são constantes, mas os fluxos de vapor crescem acentuadamente acima da alimentação do solvente e diminuem abaixo. Na região abaixo da alimentação do solvente, a diminuição do fluxo de vapor proporciona elevado tempo de contato entre o líquido e o vapor, região de altas

temperaturas e grandes gradientes de concentração, fatores que proporcionam grandes coeficientes de transferência de calor, como se observa na Figura VII.8-a. Nesta figura são observadas também perturbações nas posições de alimentação o que revela a grande influência das condições de alimentação sobre os coeficientes de transferência de calor e consequentemente sobre o perfil da eficiência de prato e de componentes.

Para os coeficientes binários de transferência de massa foi possível observar que a interação acetona-metanol proporciona maiores valores deste parâmetro abaixo da alimentação do solvente. Este comportamento mostra que este par é responsável pelos altos valores da eficiência na coluna de destilação, apesar dos altos valores dos coeficientes do par metanol-água acima de alimentação, que podem proporcionar altas perturbações nesta posição. Os coeficientes binários de transferência de massa do par acetona-água aumentam do topo para o fundo da coluna contribuindo fortemente no comportamento da eficiência na coluna de destilação. São observadas para todos os pares perturbações nas posições de alimentação, como se vê na Figura VII.8-b.

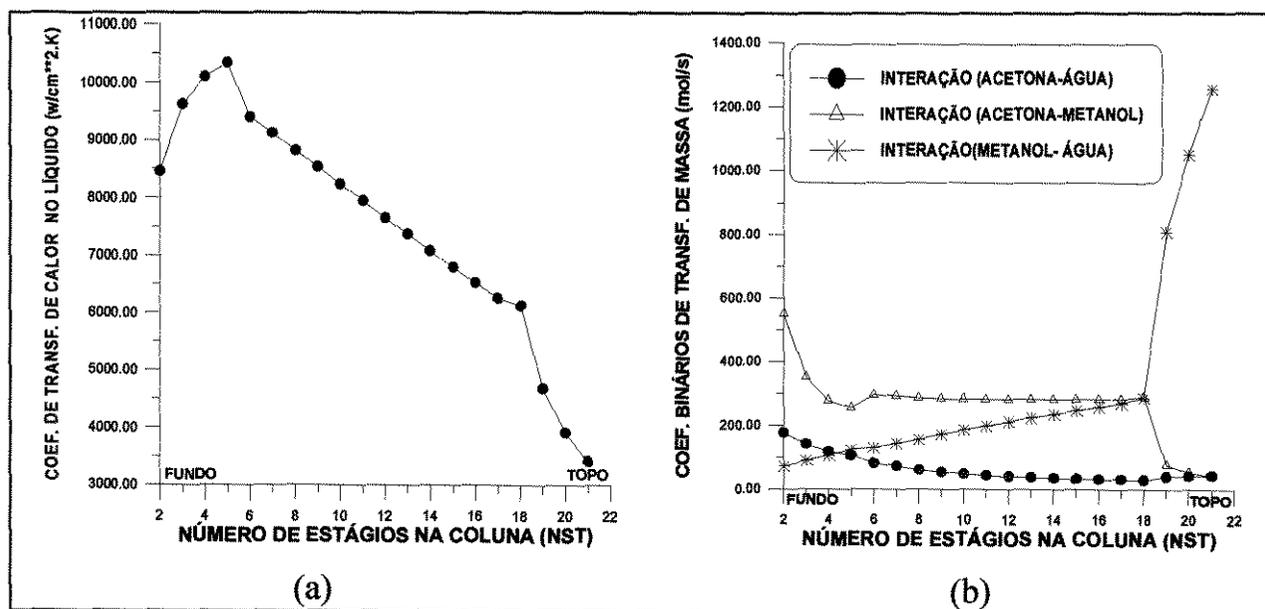


FIGURA VII.8: Comportamento dos coeficientes binários de transferência de massa e de transferência de calor (Sistema 14: Especificação:  $QR = .8E7$  J/h e  $PF = 221.0$  mol/h)

Nas Figuras VII.9, na parte intermediária da coluna (entre as duas alimentações), as proporções dos fluxos são próximas e fortes perturbações são observadas para os fluxos de vapor, dos perfis de temperatura e das frações molares, principalmente nas regiões de carga.

Acima de alimentação, região de alta concentração do componente mais volátil e de baixo gradiente de concentração dos componentes, o elevado fluxo de vapor proporciona forte interação entre os fluxos, fator que proporciona a diminuição dos coeficientes de transferência de massa dos pares binários acetona-água e acetona-metanol e conseqüente diminuição dos coeficientes de transferência de calor. O comportamento avaliado ilustra as características da eficiência na coluna de destilação para o sistema 14.

Praticamente, os perfis oriundos do modelo dos estágios de não equilíbrio sobrepõem-se com os da correlação de Barros & Wolf e com os perfis da eficiência constante de 50%.

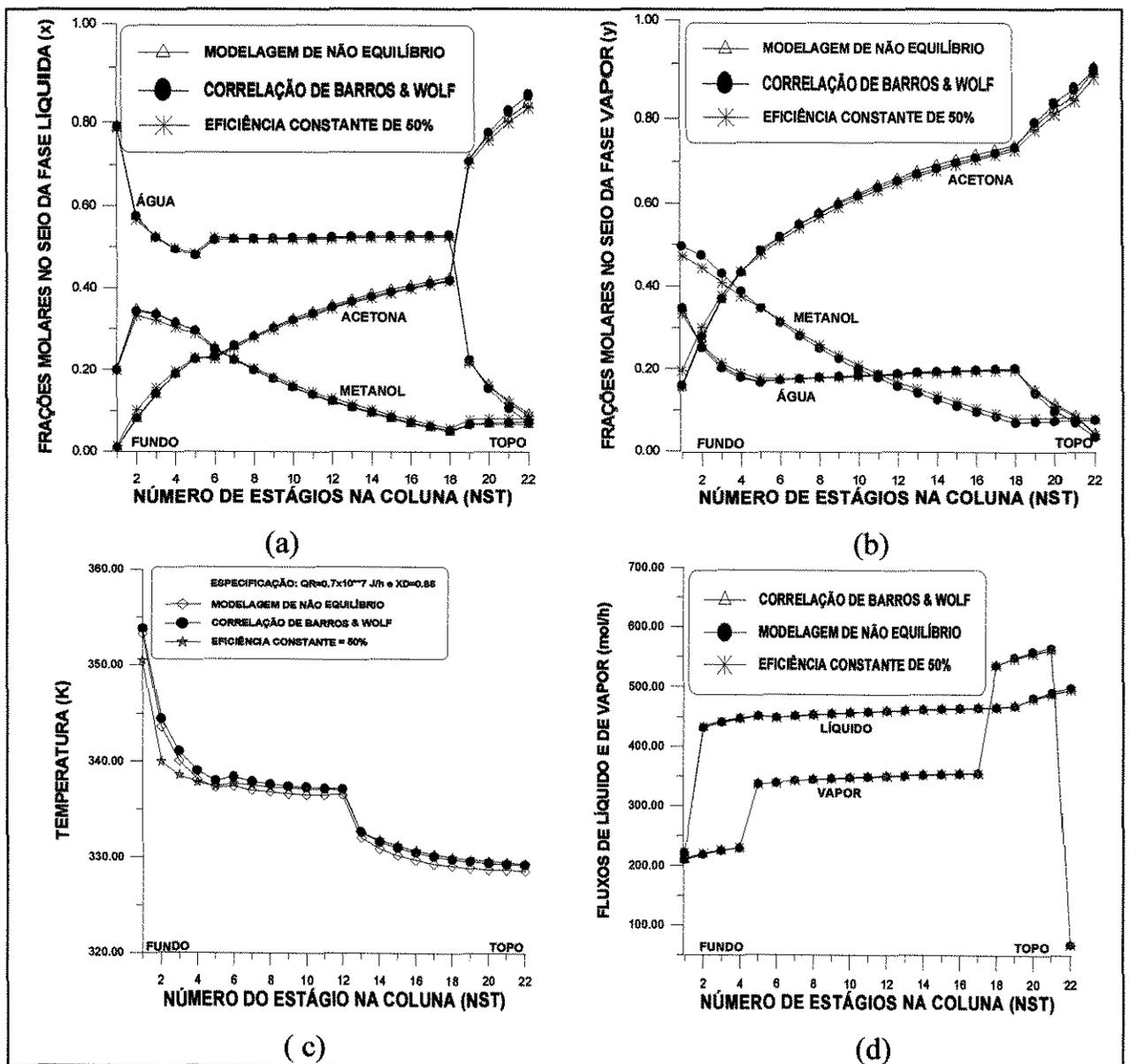


FIGURA VII.9 Comparação entre os perfis da modelagem de estágios de não equilíbrio com os da modelagem de equilíbrio usando-se a correlação desenvolvida (Barros & Wolf) (Sistema 14: Especificação:  $QR = 0.7E07$  J/h e  $PF = 221.0$  mol/h)

As análises estatísticas presentes na Figura VII.10-a mostram um erro de 0.01%, quando os dados da correlação são comparados com os do modelo dos estágios de não equilíbrio e um erro de 2% quando os dados obtidos com a eficiência constante são comparados com os da modelagem dos estágios de não equilíbrio (Figura VII.10-b).

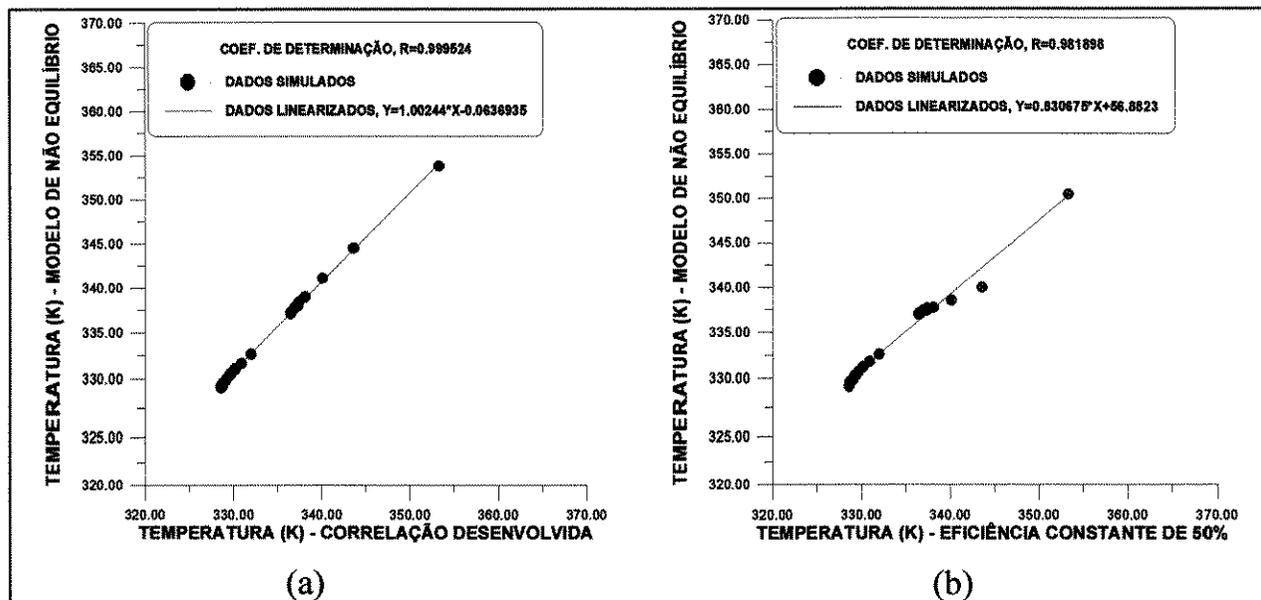


FIGURA VII.10: Estudo comparativo dos perfis da temperatura oriundos da modelagem de não equilíbrio, da correlação desenvolvida e da eficiência constante de 50% (Sistema 14: Especificação:  $QR = 0.7E07$  J/h e  $PF = 221.0$  mol/h)

## VII.5 Comparação com dados experimentais

### VII.5.1 Comparação com dados experimentais de Kumar et alii (1984)

Kumar, Wright e Taylor (1984) desenvolveram um estudo experimental para a recuperação de acetona do sistema binário acetona/metanol, usando a destilação extrativa, e como componente de arraste (solvente) a água. A água foi selecionada como solvente por razões de custo e ausência dos problemas de toxicidade. O experimento consistia de uma coluna com 15 cm de diâmetro interno e 15 estágios, incluídos o condensador total e o refeedor. O espaçamento entre os diversos pratos foi de 15 cm e operada com uma pressão constante de 1 atm, com as alimentações inseridas nos estágios 10 e 5, respectivamente.

Os autores avaliaram também o valor da eficiência dos componentes e constataram eficiências de 100% para água. Os valores da eficiência do metanol, obtidos pelos

autores, situaram-se entre os valores da eficiência de água e da acetona. Para o acetona, a eficiência calculada pelos autores foi de aproximadamente 89%. A maior variação nos valores da eficiência calculados situou-se na região entre as duas alimentações, principalmente para o acetona. Nas regiões fora desta, prevaleceu a eficiência constante para todos os componentes. O efeito da alta temperatura na alimentação do solvente foi também avaliado pelos autores.

Os resultados do perfil de temperatura obtidos deste experimento foram usados para comparar com os dados obtidos da correlação desenvolvida, nas condições de operação da coluna experimental, descritos na Tabela VII.1 deste trabalho, simulado usando o programa EXTRAI, e descritos na Figura VII.7-a.

Tabela VII.1: Dados experimentais obtidos por Kumar et alii (1984)

	<b>Alimentação</b>	<b>Solvente</b>	<b>Produto do topo</b>	<b>Produto do fundo</b>
Fluxo (mol/h)	111.2	177.8	73.8	221.9
Temperatura (° C)	40.5	60.4	54.89	0.00327
Acetona e Metanol (frações molares)	0.637; 0.363	0.00	0.8002; 0.1712	0.16533
Água (solvente) (frações molares)	0.00	1.00	0.02873	0.83233

Dervido à importância dos resultados obtidos, fez-se a avaliação estatística mediante linearização dos dados experimentais e simulados usando a correlação de Barros & Wolf tendo-se obtido um desvio de 7.3241%, como se observa na Figura VII.7-b.

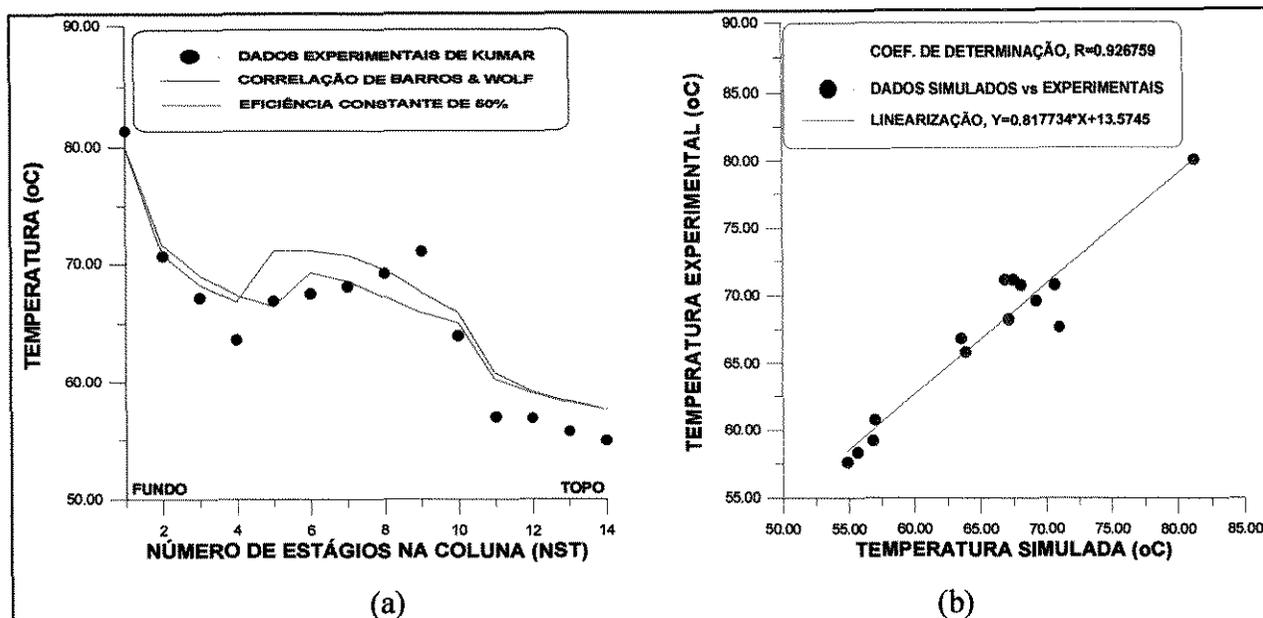


FIGURA VII.7: Estudo comparativo dos perfis da temperatura experimentais obtidos por Kumar et alii (1984) com os da correlação desenvolvida e da eficiência constante de 50% (sistemas 14)

### VII.5.3 Comparação com dados experimentais de Meirelles et alii (1992)

O solvente na destilação extrativa, praticamente não passa para a fase vapor, sendo totalmente recuperado a partir do produto do fundo da coluna. Também com o produto de fundo é retirado o componente da mistura original que apresenta menor volatilidade, enquanto que no topo da coluna, o outro componente é obtido com alto grau de pureza.

A forma mais utilizada de destilação extrativa é aquela em que o componente mais volátil é obtido como destilado e o de menor volatilidade é arrastado pelo solvente para o fundo da coluna. Porém, segundo Teles e Meirelles (1990), Brito (1997), existem casos em que a volatilidade é revertida, de modo que o componente obtido no topo do equipamento é o que apresenta menor pressão de vapor.

As características físicas apresentadas pelos compostos químicos adequados ao papel de agente extrativo têm algumas implicações na operação do sistema. Em primeiro lugar, segundo Teles e Meirelles (1990), o solvente possui uma pressão de vapor muito baixa, quando comparada à dos outros componentes da mistura. Essa propriedade, aliada ao fato de que o agente extrativo está presente na coluna, na maioria dos casos em altas pressões, faz com que as taxas de escoamento de líquido no interior da coluna tenham um

aumento acentuado sem um correspondente aumento nas taxas de escoamento de vapor. Em segundo lugar, a faixa de temperaturas de operação de uma coluna de destilação extrativa é significativamente inferior à temperatura de ebulição do solvente, fazendo com que a sua viscosidade se mantenha relativamente alta. Por fim, a presença do agente extrativo pode provocar alterações em outras propriedades físicas da fase líquida, tais como o coeficiente de difusão e a tensão superficial.

O resultado final da ação conjunta de todos estes fatores se manifesta na eficiência de transferência de massa dos processos de destilação extrativa. De fato, Gerster (1969) e Weiss e Arlt (1987) afirmaram que as eficiências observadas em colunas de destilação extrativa são geralmente inferiores àquelas observadas em operações de destilação convencional. Gerster (1969) justifica a menor eficiência considerando que as altas taxas de escoamento do líquido diminuem o tempo de contato entre as fases em cada estágio da coluna. Weiss e Arlt (1987) atribuem a redução da eficiência à diminuição da área efetiva causada pela presença do agente extrativo.

Meirelles et alii (1992) desenvolveram um estudo experimental usando uma coluna com 60 estágios com a alimentação da mistura azeotrópica (etanol-água) no estágio 31 e com a alimentação do solvente (etileno glicol) no prato 3 (contado do topo para o fundo da coluna), visando determinar o comportamento das frações molares dos componentes ao longo da coluna de destilação. Estes dados serão comparados com os da correlação desenvolvida neste trabalho para sua convalidação. As condições de operação de cada experimento estão descritas na Tabela VII.2.

TABELA VII.2 Condições de operação da coluna experimental (Meirelles et alii, 1992)

Experi- -mento *	Condições de Alimentação Principal	Fluxo de Alimentação Principal (mol/h)	Fluxo de Alimentação do Solvente (mool/h)	Fluxo do Destilado (mol/h)	Razão de Refluxo	Frações de Alimentação do solvente	Fração Molar no Topo (XD)
12	0.713; 0.287	69.31	64.28	48.50	1.81	0.994	0.998
13	0.876; 0.124	60.60	55.79	51.86	0.94	0.9968	0.997
14	0.885; 0.115	60.15	41.12	52.09	1.29	0.9882	0.995
15	0.862; 0.138	39.78	44.69	32.64	1.07	0.9930	0.996
16	0.850; 0.150	61.83	44.69	50.19	1.50	0.9958	0.995

\* Estes números se referem aos dados do artigo de Meirelles et alii (1992).

O solvente alimentado continha proporções variadas de água, que podem ser determinadas mediante equações da soma das frações molares na fase líquida, dado o conhecimento das frações de alimentação do solvente presentes na Tabela VII.2

### **VII.5.3.1 Análise dos resultados do experimento 15**

O experimento 15, cujas condições de operação estão descritas na Tabela VII.2, foi usado para simular a coluna de destilação usando a correlação de Barros & Wolf e avaliado o perfil da eficiência, coeficientes de transferência de massa binários e os coeficientes de transferência de calor. Os resultados obtidos desta avaliação estão presentes na Figura VII.12. Na comparação entre os dados experimentais e simulados, é possível observar uma intensa aproximação entre si ao longo da coluna de destilação, como se observa na Figura VII.12-a, tanto para os dados simulados usando a eficiência do prato quanto com os dados da eficiência de componentes.

O comportamento da eficiência descrito na Figura VII.12-b mostra fortes perturbações nas regiões de carga e genericamente aumenta do topo para o fundo da coluna, com pontos de máximos situados entre as duas alimentações. Abaixo da alimentação principal, a eficiência aumenta em direção ao fundo da coluna. Este comportamento é similar ao dos coeficientes binários de transferência de massa do par etanol-água e inverso ao do par etanol-etileno glicol (Figura VII.12-c). Existe também uma similaridade no comportamento da eficiência com o perfil dos coeficientes de transferência de calor presentes na Figura VII.12-d, o que justifica a influência de transferência de calor nos processos de separação difusionais e na eficiência de transferência de massa. Os dados experimentais e os da correlação desenvolvida apresentam grande concordância (Figura VII.12-a)

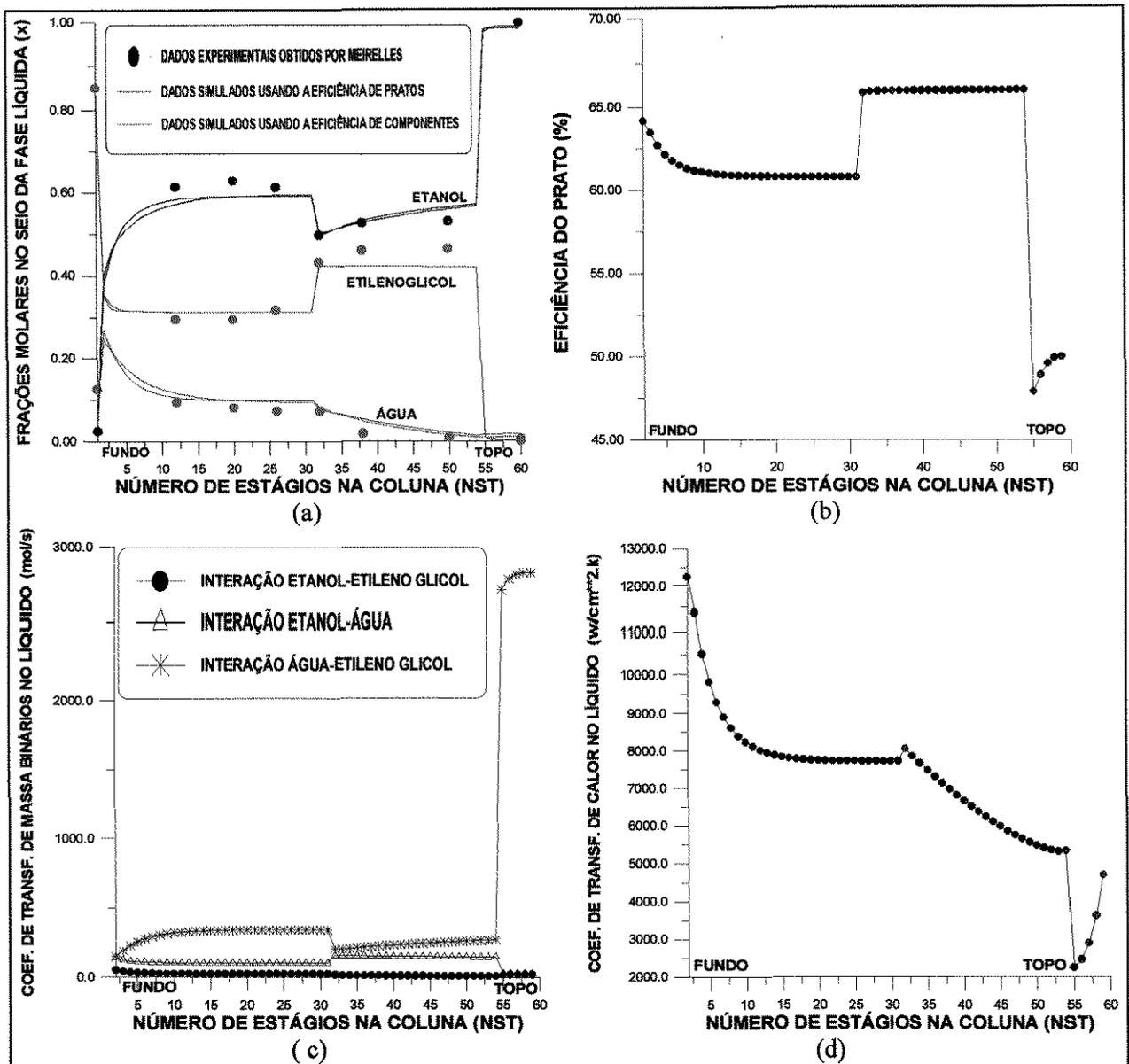


FIGURA VII.12: Estudo comparativo dos perfis das frações molares oriundos da correlação desenvolvida e de dados experimentais de Meirelles et alii (1992) (Sistema 13, Experimento 15: Especificação:  $QR = 0.367E07$  J/h e  $PF = 51.83$  mol/h)

### VII.5.3.2 Análise dos resultados do experimento 16

O comportamento observado nas análises dos resultados do experimento 16 foram similares aos resultados do experimento 16 tanto para dados oriundos da eficiência de componentes como da eficiência de pratos. O comportamento dos coeficientes de transferência de calor e de massa binários do par etanol-água apresentam “performances” semelhantes ao do comportamento da eficiência da coluna de destilação (Figura VII.13.c,d). A concordância dos dados neste caso também foi boa.

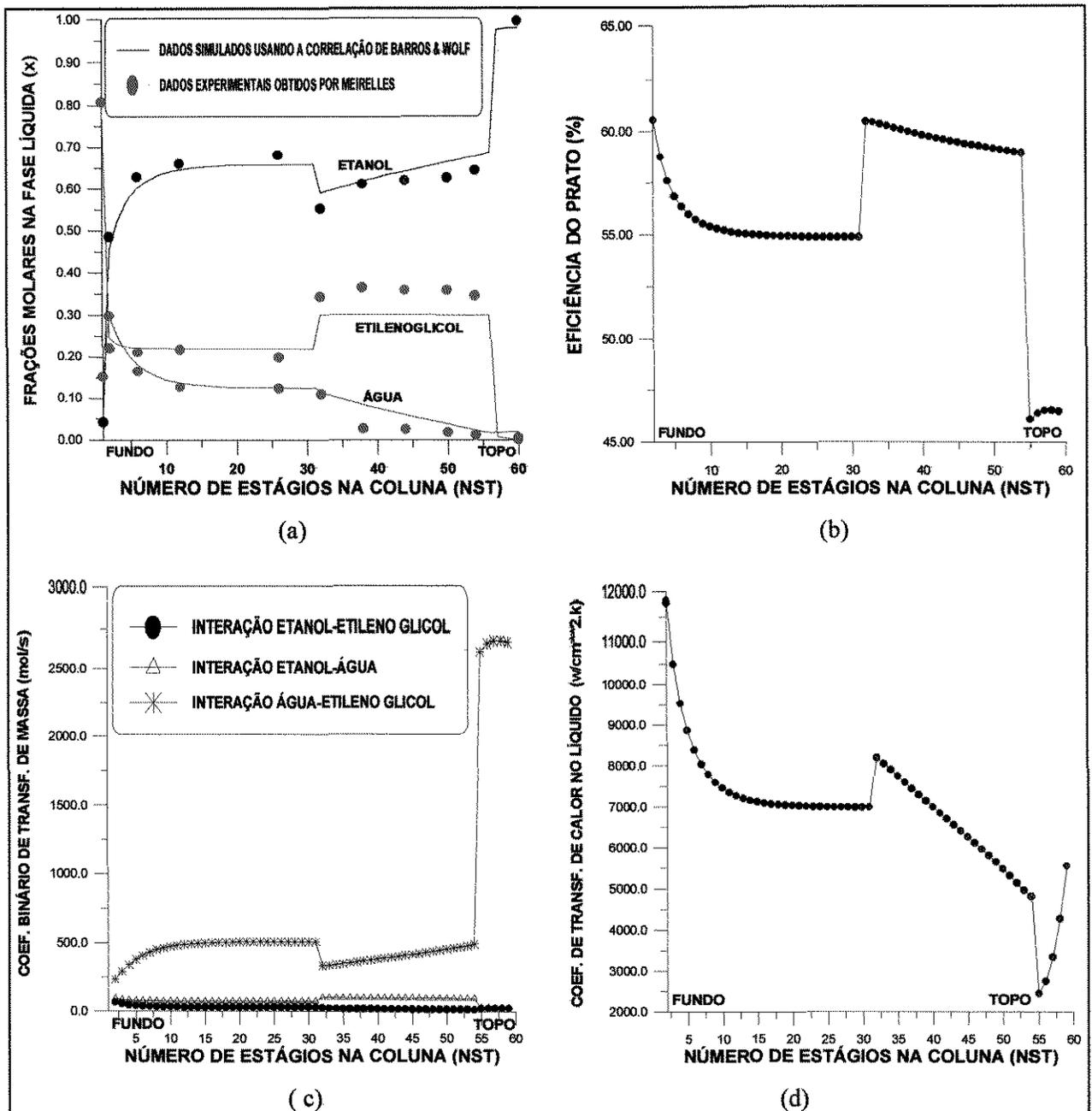


FIGURA VII.13: Estudo comparativo dos perfis das frações molares oriundos da correlação desenvolvida e de dados experimentais do Meirelles et alii (1992) (Sistema 13, Experimento 16: Especificação:  $QR = 0.58077E07$  J/h e  $PF = 56.33$  mol/h)

### VII.5.3.3 Análise dos resultados do experimento 14

Para o experimento 14, fez-se uso da especificação do fluxo do destilado e da razão de refluxo conforme dados experimentais presentes na Tabela VII.2. Os resultados simulados concordam mais uma vez com os dados experimentais, como se vê na Figura VII.14-a. O comportamento da eficiência do prato é diferente dos dois casos anteriores, mas continua similar ao respectivo comportamento dos coeficientes de transferência de calor e aos coeficientes binários de transferência de massa do par água-etileno glicol,

abaixo da posição de alimentação do solvente e inverso ao comportamento do par binário etanol-água.

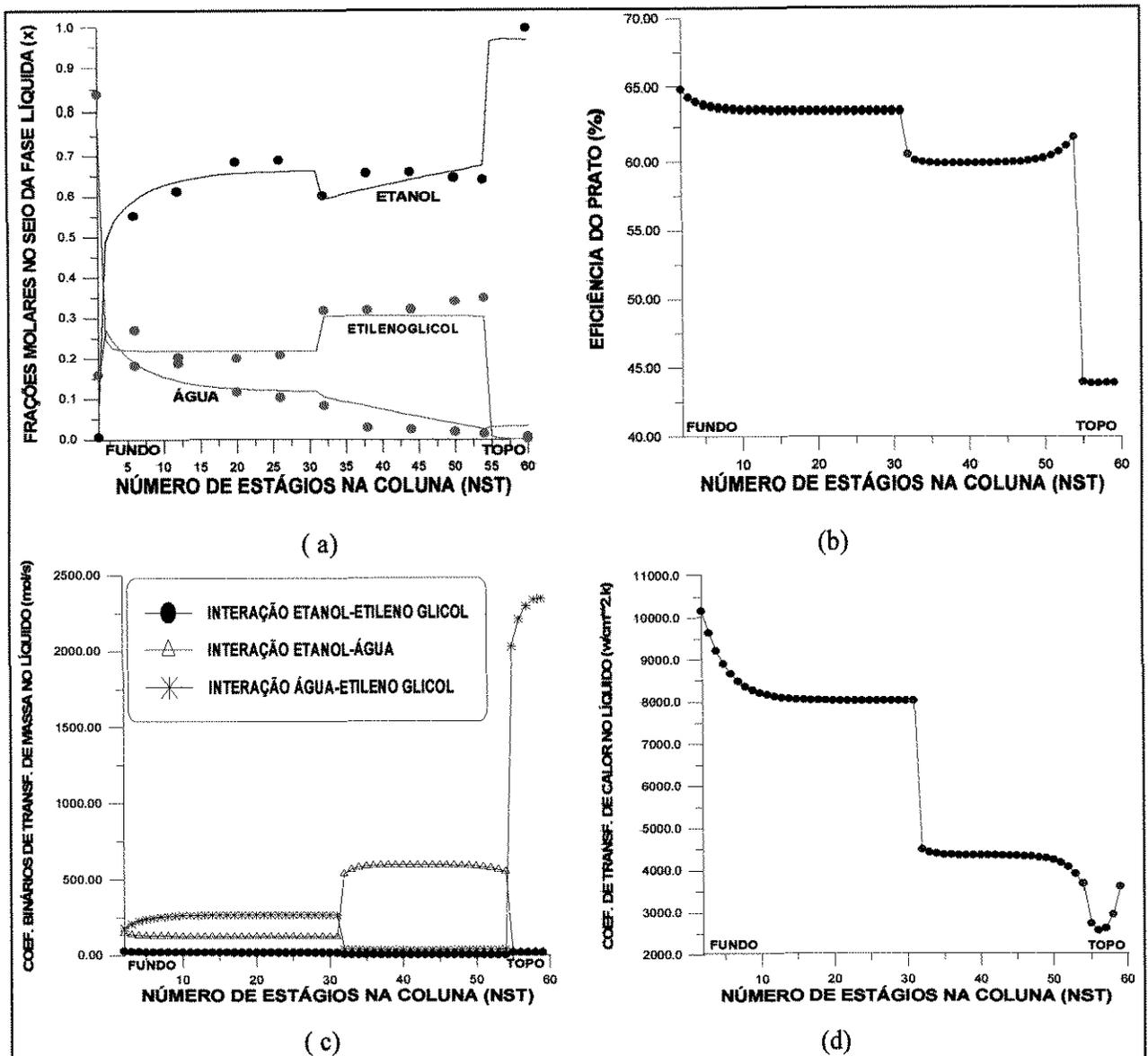


FIGURA VII.14: Estudo comparativo dos perfis das frações molares oriundos da correlação desenvolvida e de dados experimentais do Meirelles et alii (1992) (Sistema 13, Experimento 14: Especificação: Destilado = 52.09 mol/h e RR = 1.29)

#### VII.5.3.4 Análise dos resultados do experimento 13

Para o experimento 13 o comportamento é similar ao obtido quando da análise do experimento 15, tanto para os perfis das frações molares quanto para os da eficiência. O comportamento dos coeficientes de transferência de massa e calor se assemelham ao comportamento anteriormente analisado no experimento 15, constatando-se o aumento dos coeficientes de transferência de calor do topo para o fundo da coluna com perturbações nas posições de alimentação.

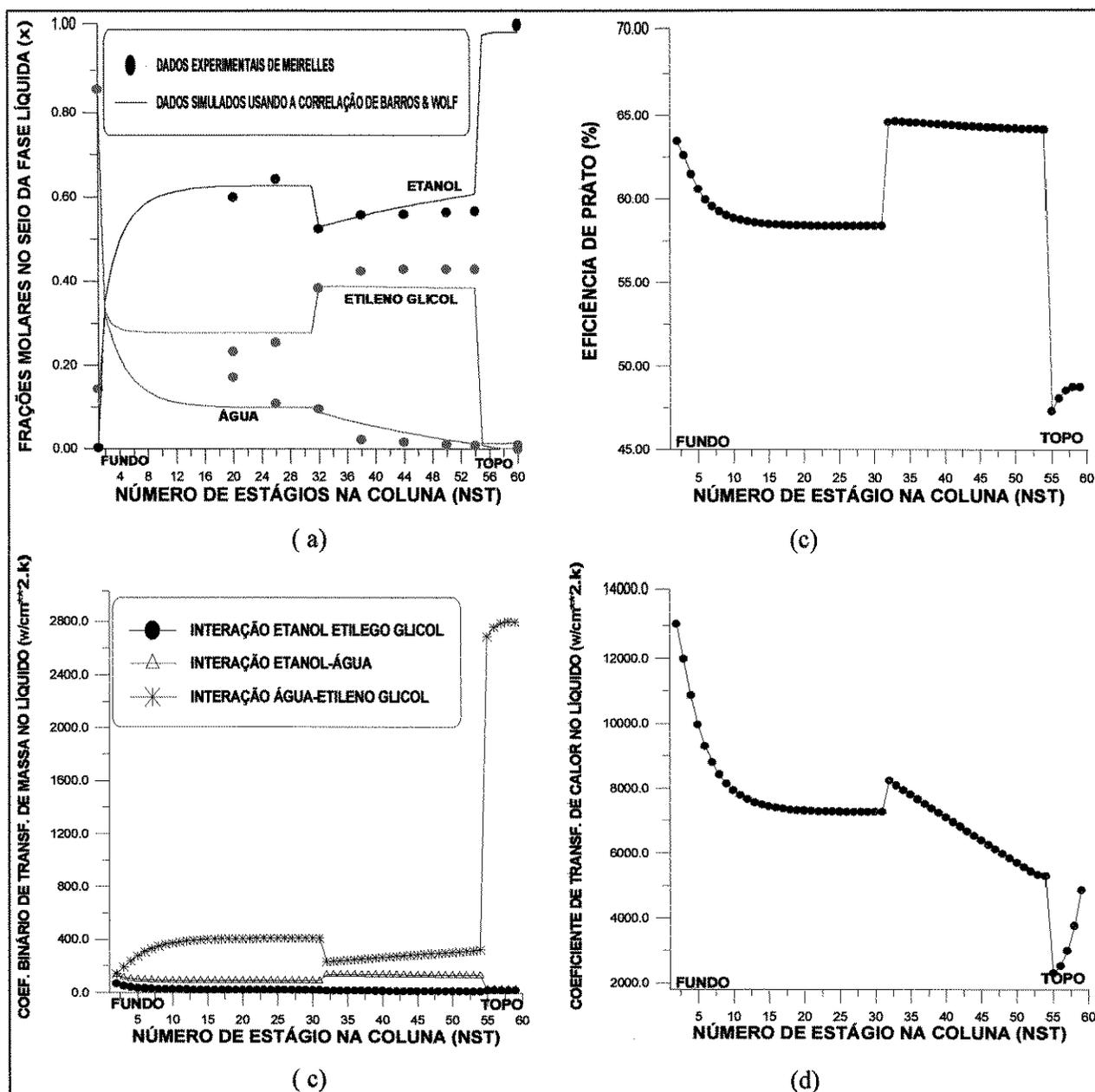


FIGURA VII.15: Estudo comparativo dos perfis das frações molares oriundos da correlação desenvolvida e de dados experimentais do Meirelles et alii (1992) (Sistema 13, Experimento 13: Especificação:  $QR = 0.5467E7$  J/h e  $PF = 64.53$  mol/h)

### VII.5.3.5 Análise dos resultados do experimento 12

Meirelles et alii (1992) avaliaram nos seus estudos a influência da composição das frações molares na posição de alimentação. Os resultados experimentais obtidos pelos autores constam no experimento 12 da Tabela VII.2 e a comparação com os dados da correlação de Barros & Wolf se adequam perfeitamente. Os perfis da eficiência e dos coeficientes de transferência de massa e calor se assemelham às análises anteriores feitas para os experimentos 15 e 16.

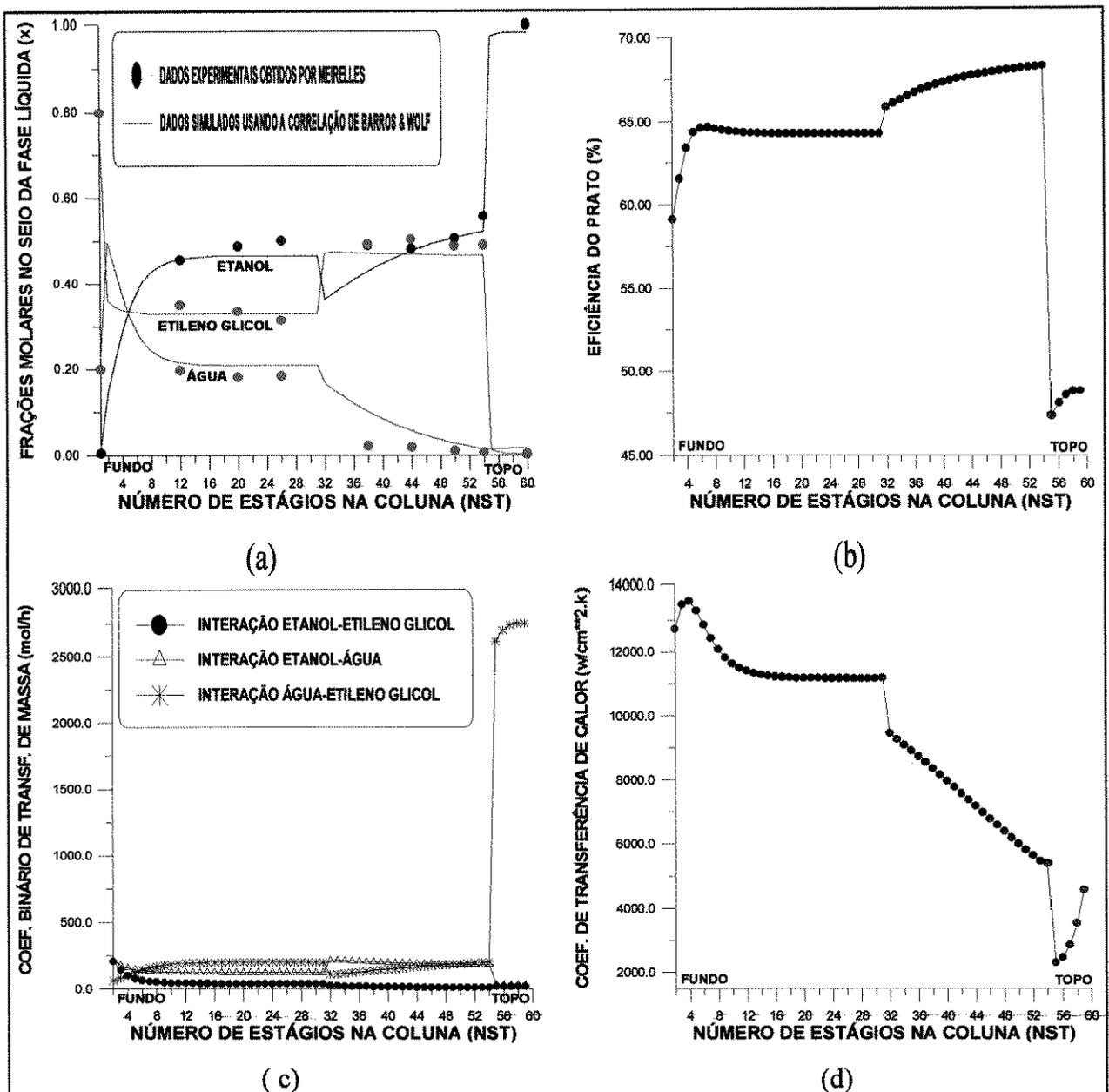


FIGURA VII.16: Estudo comparativo dos perfis das frações molares oriundos da correlação desenvolvida e de dados experimentais do Meirelles et alii (1992) (Sistema 13, Experimento 12: Especificação:  $QR = 0.44567E7$  J/h e  $PF = 85.09$  mol/h)

### VII.5.3.6 Avaliação estatística dos dados simulados

Os dados experimentais obtidos por Meirelles et alii (1992) foram comparados com os dados simulados usando a correlação de Barros & Wolf e as análises estatísticas obtidas estão representadas na Figura VII.17 para o experimento 12 e na Figura VII.18 para o experimento 16.

Para o experimento 12, o erro médio oriundo da linearização entre as frações molares dos dados simulados e experimentais para os três componentes foi de aproximadamente 2,072%. O maior desvio observado foi de 5,065% para a água e o menor desvio foi de 0.316% para o etileno glicol.

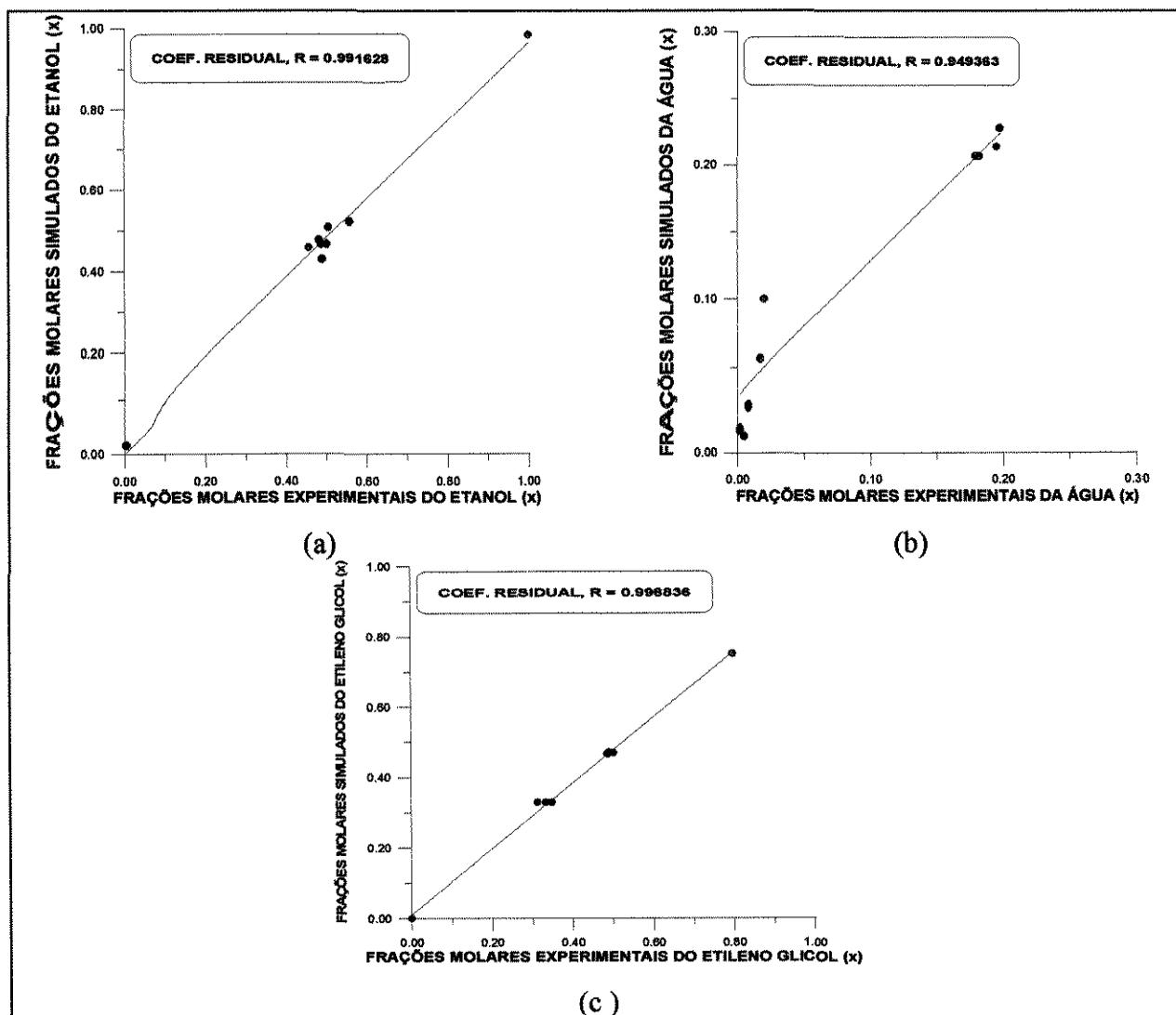


FIGURA VII.17: Estudo comparativo dos perfis das frações molares oriundos da correlação desenvolvida e de dados experimentais do Meirelles et alii (1992) (Sistema 13, Experimento 12: Especificação:  $QR = 0.44567E7$  J/h e  $PF = 85.09$  mol/h)

Para o experimento 16, o erro médio oriundo da linearização entre as frações molares dos dados simulados e experimentais de Meirelles et alii (1992) para os três componentes foi de aproximadamente 2,355%. O maior desvio observado foi de 3,165% para a água e o menor desvio foi de 1.345% para o etanol. Para este experimento os dados obtidos mostraram-se mais uniformes.

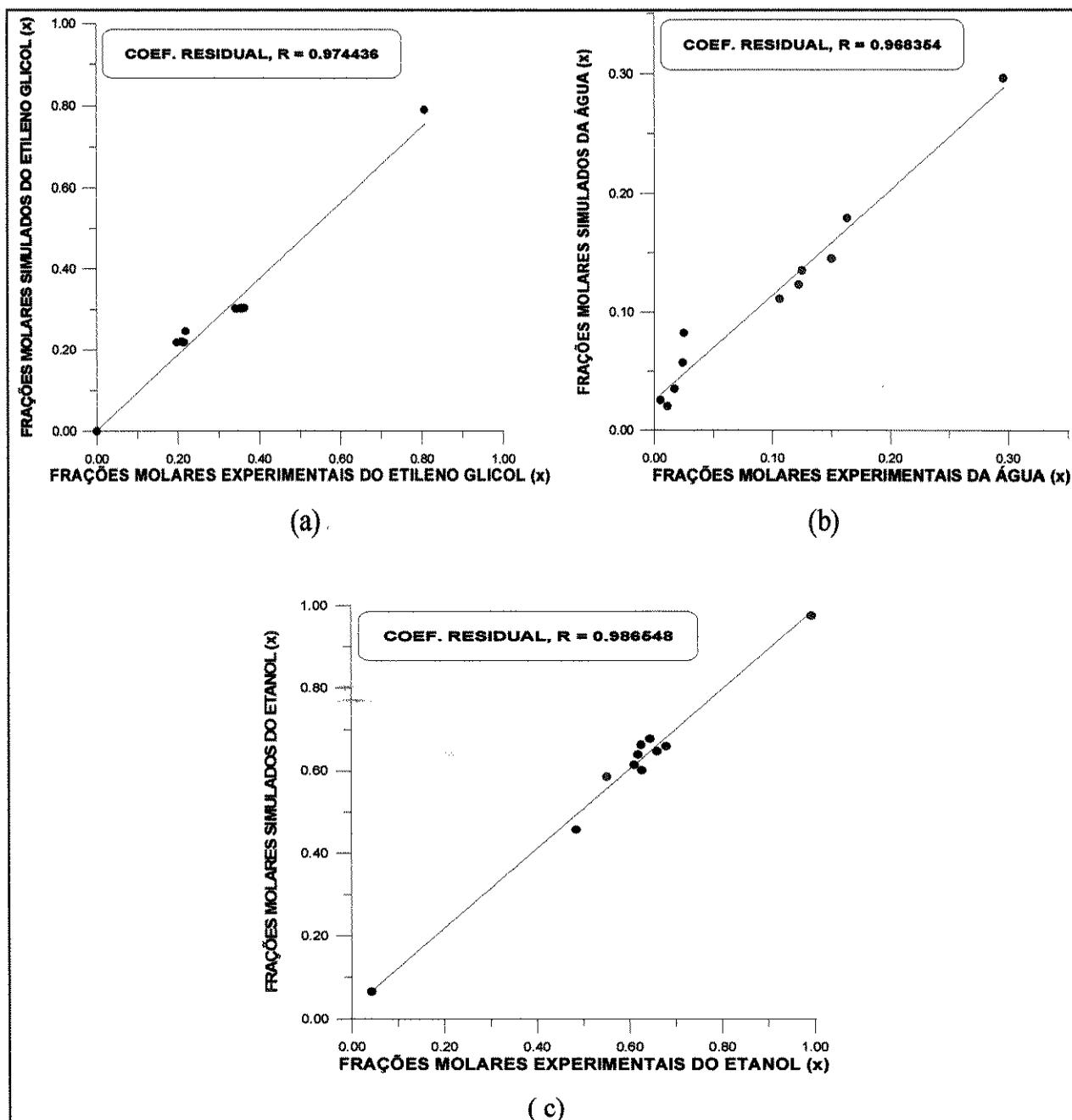


FIGURA VII.18: Estudo comparativo dos perfis das frações molares oriundos da correlação desenvolvida e de dados experimentais do Meirelles et alii (1992) (Sistema 13, Experimento 16: Especificação:  $QR = 0.58077E07$  J/h e  $PF = 56.33$  mol/h)

Com esta avaliação é possível observar a precisão da correlação desenvolvida e o seu grande desempenho no estudo dos processos de separação por destilação difusional e a sua relação com os coeficientes de transferência de massa e calor. Os dados da carga térmica usados nestas simulações foram obtidos de simulações preliminares, nas condições de operação experimentais descritas na Tabela VII.2,

usando o simulador comercial Process Provision disponível no Departamento de Engenharia Química da Universidade Regional de Blumenau.

#### VII.5.4 Conclusões

Baseado na correlação desenvolvida nestes estudos e em conformidade com as análises feitas sobre o comportamento da eficiência na coluna de destilação, é possível concluir que:

a) A comparação dos dados da correlação desenvolvida com dados experimentais de Meirelles mostra um erro médio de 2,5%, valor altamente compatível em função de erros oriundos das equações das propriedades físicas e térmicas usadas nesta correlação. Erros maiores e menores foram observados para componentes diferentes e para experimentos diferentes.

b) Se comparados os dados da correlação com a modelagem de não equilíbrio, o erro obtido foi em média inferior a 0.002%, mostrando alta precisão da correlação desenvolvida.

c) O comportamento da eficiência na coluna de destilação se assemelha ao comportamento do coeficiente de transferência de calor e dos coeficientes binários de transferência de massa do par etanol-água dependentes da especificação usada.

d) As especificações usadas na simulação de colunas de destilação extrativa influenciam no comportamento da eficiência. Genericamente, fortes perturbações são observadas nas regiões de carga.

e) As condições de alimentação do sistema influenciam no comportamento da eficiência ao longo da coluna de destilação.

f) É possível analisar o comportamento do perfil da eficiência em termos dos coeficientes de transferência de massa e calor, pois estes parâmetros são os mais influentes no comportamento da eficiência, dependentes das características físicas do sistema envolvido no processo, do tempo de contato líquido vapor e das suas respectivas interações.

# **CAPÍTULO VIII**

# VIII COLUNAS COMPLEXAS DE DESTILAÇÃO FRACIONADA

## VIII.1 Considerações gerais

Numa destilação de multicomponentes, é prática comum retirar-se uma ou mais correntes de produtos adicionais em posições intermediárias da coluna. As correntes laterais têm necessariamente a mesma composição do líquido ou vapor no prato. Neste capítulo é feita uma avaliação da influência das perturbações nas saídas laterais, mediante retiradas de correntes de líquido, sobre o comportamento da eficiência e os resultados obtidos da modelagem de não equilíbrio são comparados com os resultados das correlações estudadas neste trabalho.

## VIII.2 Avaliação da coluna com uma saída lateral (fase líquida)

### VIII.2.1 Uso da correlação desenvolvida (Barros & Wolf)

#### VIII.2.1.1 Valores da eficiência do prato e de componentes

Nesta avaliação, foi possível observar que a ausência do componente mais volátil no fundo da coluna proporciona a redução da eficiência deste componente e aumento da eficiência dos demais componentes nesta região. O aumento das frações molares do componente mais volátil acima da alimentação, aumenta a eficiência deste componente e diminui a eficiência dos demais componentes (Figura VIII.1-(a), (b)).

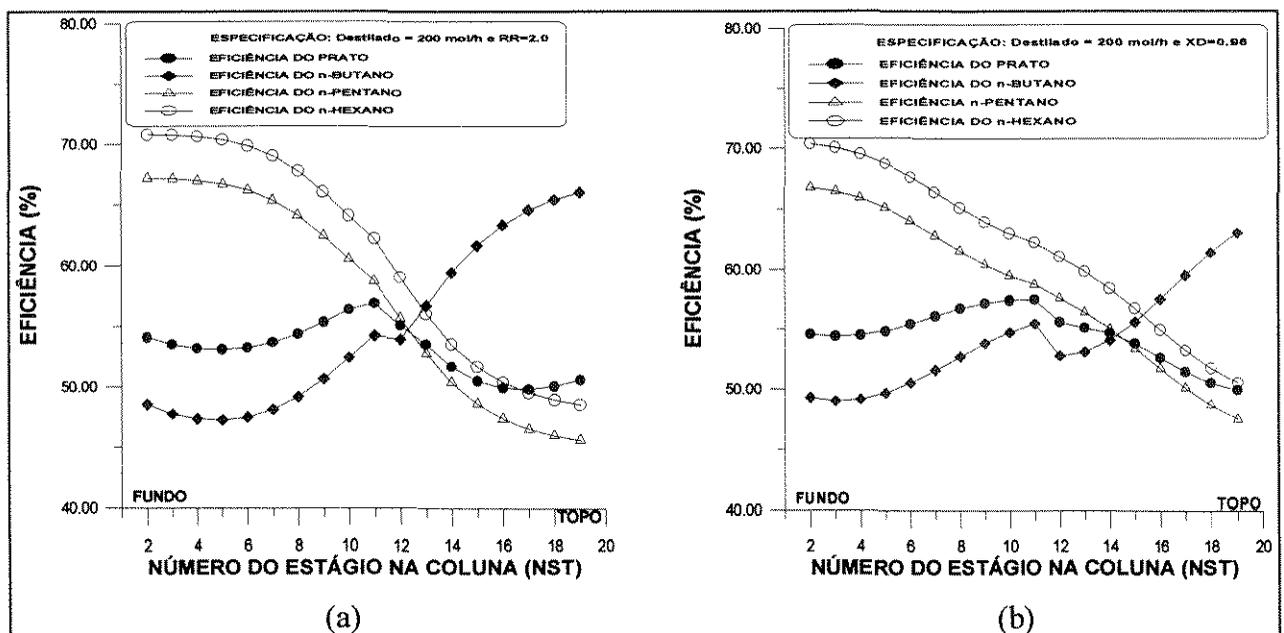


FIGURA VIII.1: Perfil da eficiência do prato e de componentes na coluna complexa com a saída lateral no prato cinco (50 mol/h) (sistema 11) - Correlação de Barros & Wolf

Para a avaliação do sistema 4, o comportamento citado na análise anterior foi observado, destacando-se as fortes perturbações observadas na posição de alimentação e o incremento da eficiência do componente mais volátil acima de alimentação. A eficiência do prato situou-se entre os valores da eficiência dos componentes (Figura VIII.2-(a), (b)).

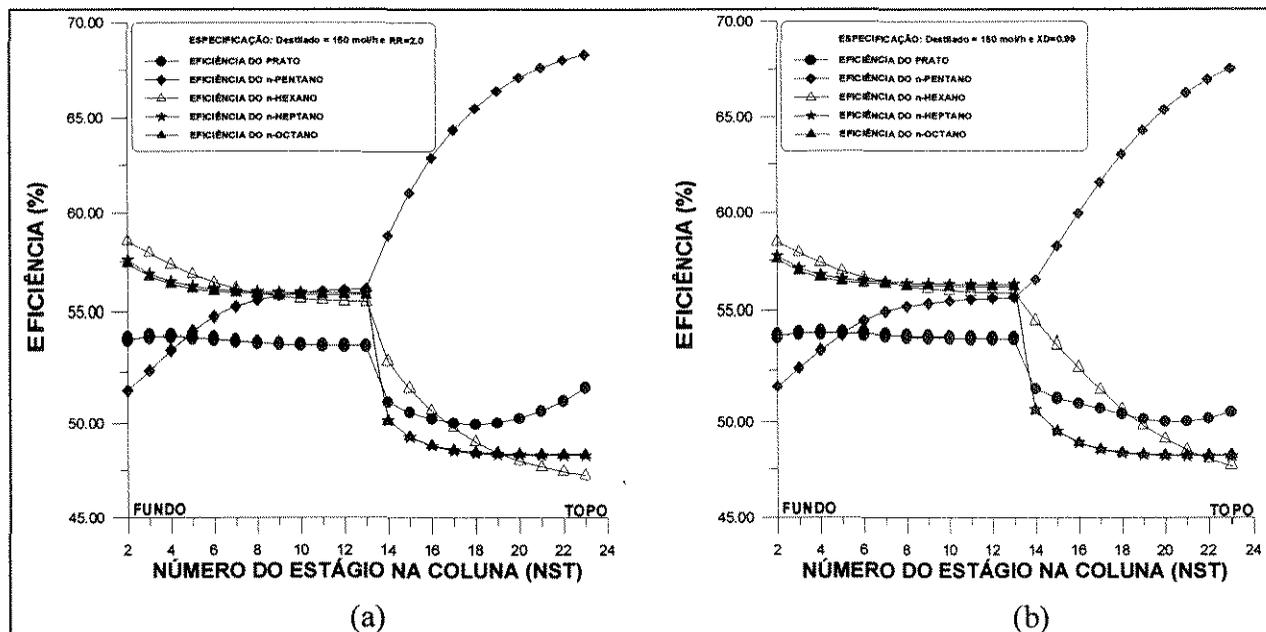


FIGURA VIII.2: Perfil da eficiência do prato na coluna complexa com a saída lateral no prato sete (sistema 4) - Correlação de Barros & Wolf

### VIII.2.1.2 Influência da intensidade dos fluxos laterais

Para duas especificações diferentes, avaliou-se o comportamento da eficiência do prato na coluna mediante incremento dos fluxos de líquido na saída lateral, tendo-se constatado fortes perturbações, em ambos os casos (Figuras VIII.3-a e b). Estas perturbações são devido à diminuição da quantidade de líquido no prato, fator que reduz o tempo de contato líquido-vapor e, como consequência, a diminuição dos coeficientes de transferência de massa e calor.

Devido à especificação usada, os valores da eficiência sobrepõem-se no topo e no fundo da coluna (Figura VIII.3-a). Para a Figura VIII.3-b, a intensidade do afastamento é menor e não ocorre a sobreposição dos valores da eficiência no topo e no fundo da coluna, como observado na análise anterior.

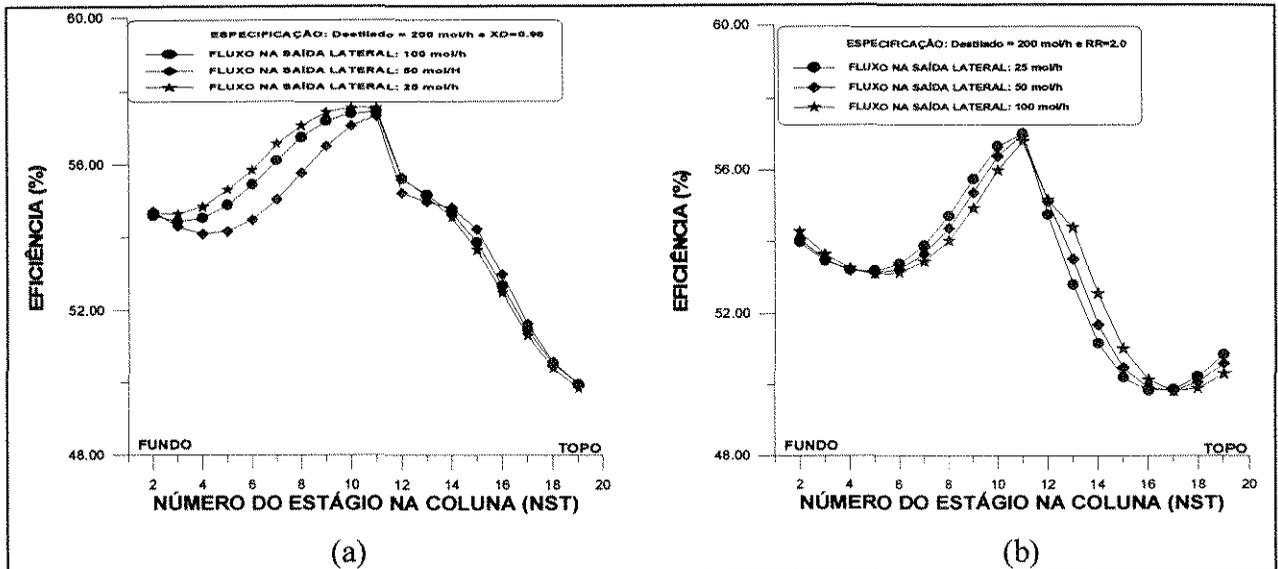


FIGURA VIII.3: Perfil da eficiência do prato na coluna complexa com a saída lateral no prato cinco (sistema 11) - Correlação de Barros & Wolf

A avaliação do sistema 11, descrita na Figura VIII.3, foi repetida para o mesmo sistema modificando-se a posição da saída lateral, isto é, fixando-a acima da posição de alimentação (Figura VIII.4) na condição de operação otimizada e não otimizada, usando-se as mesmas especificações.

Pode-se observar que o comportamento da eficiência para a coluna otimizada é diferente em valores e no perfil em relação a coluna não otimizada (Figura VIII.4-b).

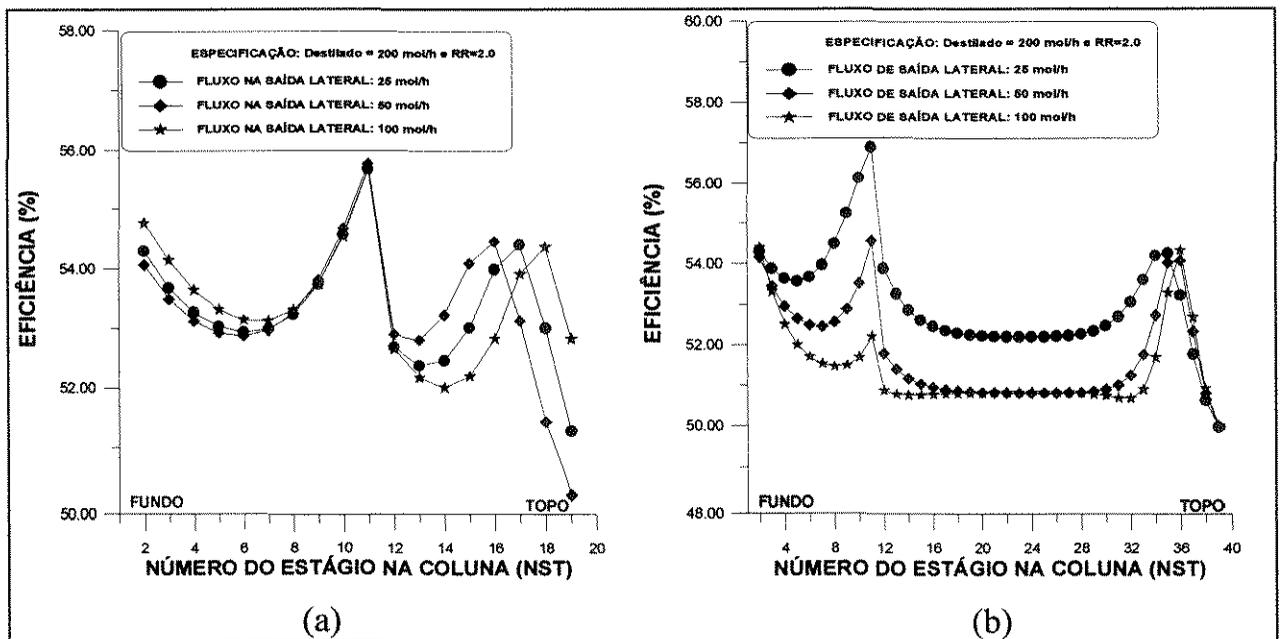


FIGURA VIII.4: Perfil da eficiência do prato na coluna complexa com a saída lateral no prato quinze (a) e trinta (b) (sistema 11) - Correlação de Barros & Wolf

As avaliações acima citadas foram feitas também para o sistema 4, desta vez nas suas condições ótimas de operação, com as saídas laterais localizadas abaixo (Figura VIII.5-a) e acima (Figura VIII.5-b) da alimentação.

É possível constatar que a perturbação decorrente da retirada lateral acima da posição de alimentação proporciona fortes distúrbios no comportamento da eficiência ao longo da coluna, causados pela redução dos fluxos internos de líquido (Figura VIII.5-b).

O excessivo líquido que flui abaixo da posição de alimentação permite a não ocorrência de fortes distúrbios nos valores da eficiência quando as retiradas laterais do líquido são feitas nesta região e em quantidades insignificantes comparadas às correntes internas de líquido (Figura VIII.5-a).

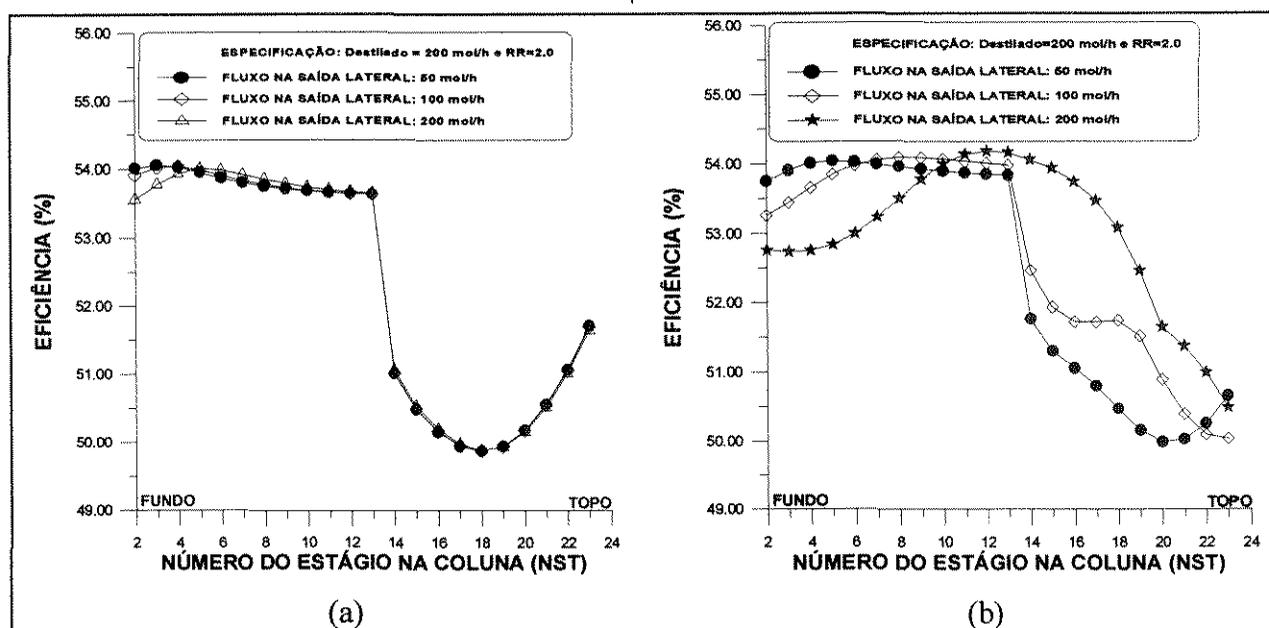


FIGURA VIII.5: Perfil da eficiência do prato na coluna complexa com uma saída lateral no prato sete (a) e vinte (b) (sistema 4) - Correlação de Barros & Wolf

A retirada do líquido acima da posição de alimentação pode caracterizar-se pela ausência de interação líquido-vapor na coluna, fator que demanda fortes perturbações nos valores da eficiência (Figura VIII.6-a). Como se vê na Figura VIII.6-a, a perturbação referenciada não é significativa abaixo da posição de alimentação.

Quando o líquido é retirado abaixo da posição de alimentação, a perturbação não é significativa nesta região mesmo para grandes vazões de líquido nesta posição (Figura VIII.6-b).

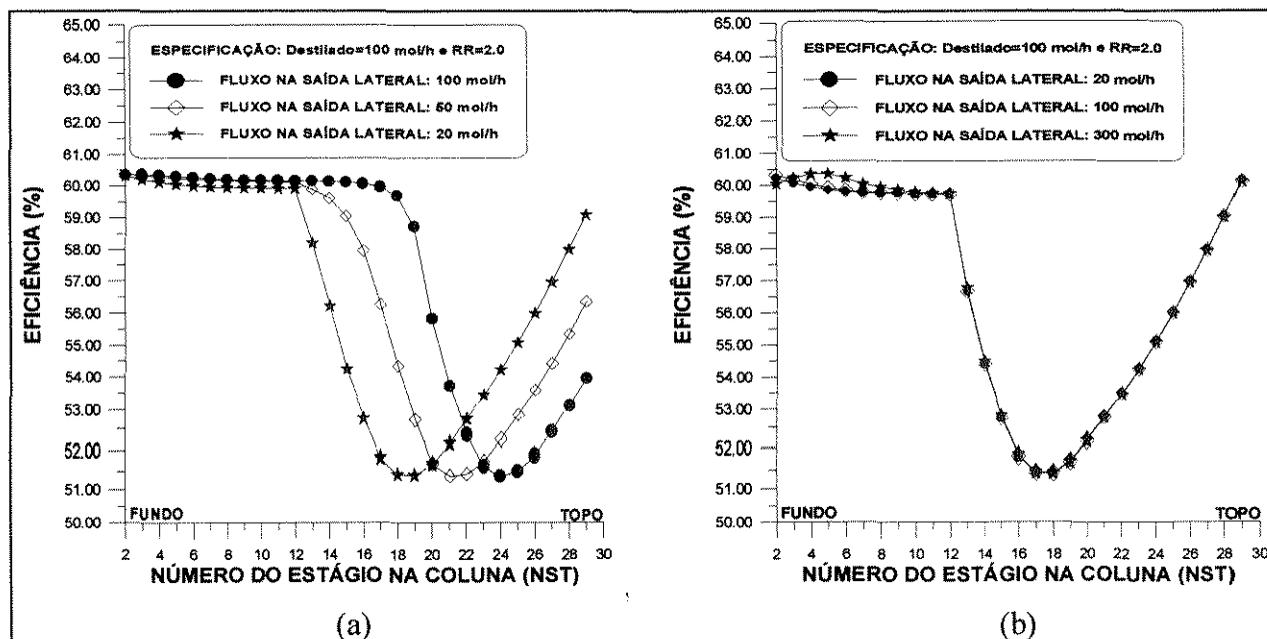


FIGURA VIII.6: Perfil da eficiência do prato na coluna complexa com uma saída lateral no prato vinte (a) e sete (b) (sistema 2) - Correlação de Barros & Wolf

## VIII.2.2 Uso da correlação de O'Connell modificada

### VIII.2.2.1 Influência da intensidade dos fluxos laterais

Usando-se a correlação de O'Connell modificada, investigou-se a influência dos fluxos de saídas laterais acima da posição de alimentação, para duas especificações distintas. Na Figura VIII.7, é patente a influência do tipo de especificação sobre a performance da eficiência nas colunas de destilação. Como avaliado no Capítulo V deste trabalho, quanto mais rigorosa a especificação, maiores são as perturbações nas regiões de carga (Figura VIII.7-b) e dependendo do parâmetro especificado, a eficiência pode aumentar ou diminuir do fundo para o topo da coluna.

Como avaliado anteriormente, a retirada lateral proporciona a redução da quantidade de líquido naquela posição, gerando reduções bruscas no valor da eficiência e, quanto maior o líquido retirado, menores são as intensidades (picos decrescentes). Este comportamento só foi possível para uma dada especificação (Figura VIII.7). Para a outra

especificação avaliada, a perturbação é mais intensa na região central da coluna, onde se observa a diminuição nos valores da eficiência com o aumento dos fluxos na saída lateral (Figura VIII.7-b).

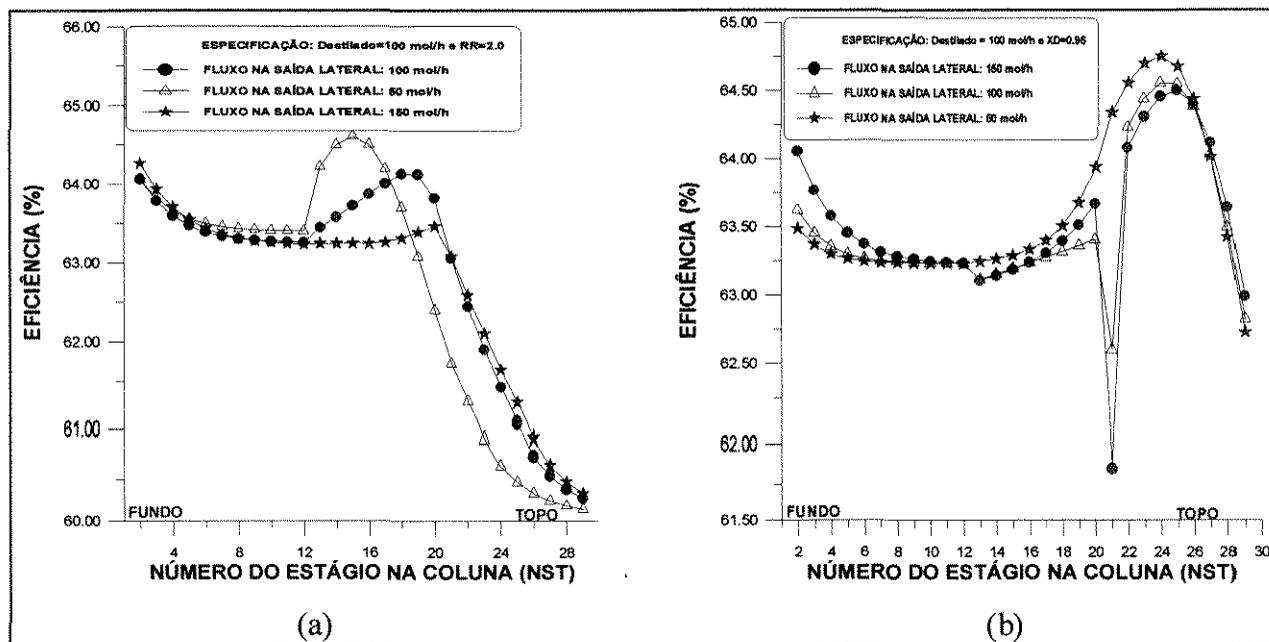


FIGURA VIII.7: Perfil da eficiência do prato na coluna complexa com uma saída lateral no prato 21 (sistema 2) - Correlação de O'Connell modificada

As condições ótimas e não ótimas de operação foram simultaneamente avaliadas usando o sistema 4, para idênticas especificações, cujos resultados presentes na Figuras VIII.8 (a e b) indicam similaridade no comportamento da eficiência para as duas condições de operação avaliadas. A relevância presente neste estudo é a sobreposição nos valores da eficiência no topo e no fundo da coluna quando excessivo número de estágios é usado.

Para os fluxos definidos na saída lateral, as perturbações presentes indicam que com a retirada do líquido acima da alimentação, diminuem os valores da eficiência, com intensidades maiores quando o fluxo de saída é alto. Este aspecto é justificado pela ausência do líquido no prato e altos fluxos de vapor, fator que proporciona redução dos coeficientes de transferência de massa e calor.

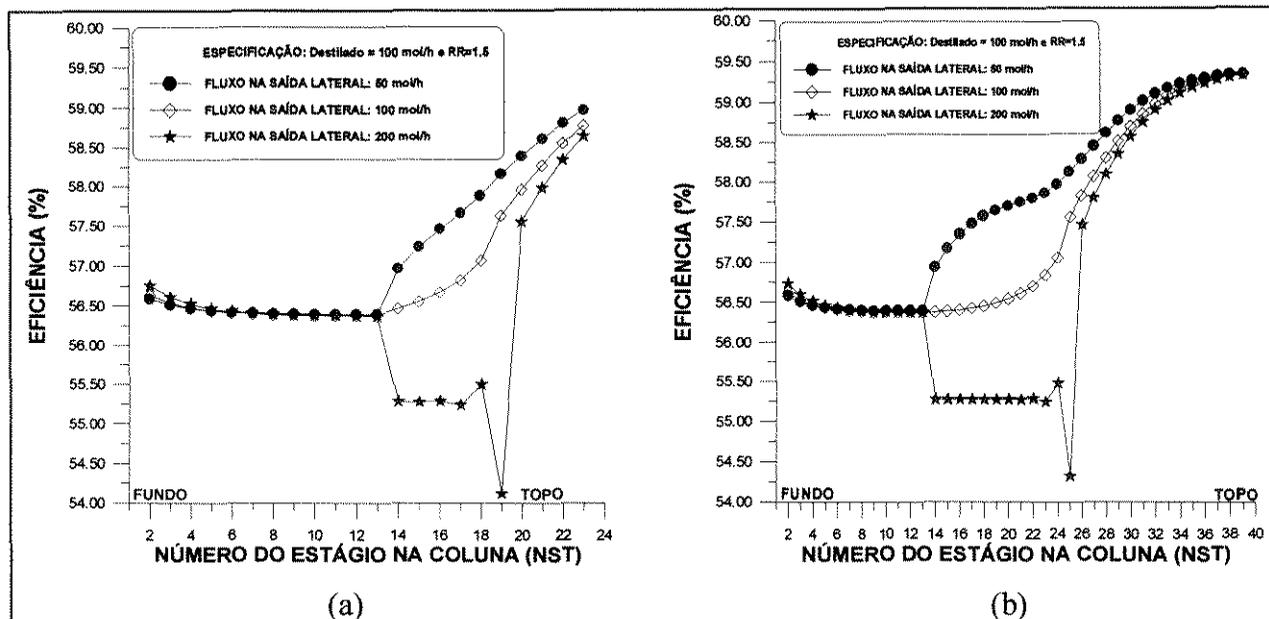


FIGURA VIII.8: Perfil da eficiência do prato na coluna complexa com uma saída lateral no prato 19 (a) e 25 (b) (sistema 4) - Correlação de O'Connell modificada

### VIII.3 Avaliação de Colunas com Duas Saídas Laterais (fase líquida)

#### VIII.3.1 Uso da correlação desenvolvida (Barros & Wolf)

Trabalhou-se também com colunas de destilação com duas saídas laterais, visando averiguar o comportamento da eficiência na coluna. Nesta avaliação, a quantidade de líquido retirado nas duas posições foi igual.

Para o sistema 4, avaliado na Figura VIII.9, para duas especificações diferentes, foi possível observar as perturbações decorrentes do tipo de especificação e da intensidade de retiradas laterais. Na Figura VIII.9-a, o aumento dos fluxos nas saídas laterais diminuem os valores da eficiência no fundo da coluna quando comparados com as eficiências obtidas com valores menores dos fluxos nas saídas laterais. Comportamento inverso é observado acima de alimentação, fato decorrente das RR especificadas.

Quando da especificação de XD, não foi possível a convergência para as retiradas definidas na Figura VIII.9-a. Para o efeito, trabalhou-se com fluxos menores nas saídas laterais, tendo-se constatado perturbações nas posição de retiradas laterais do líquido (Figura VIII.9-b).

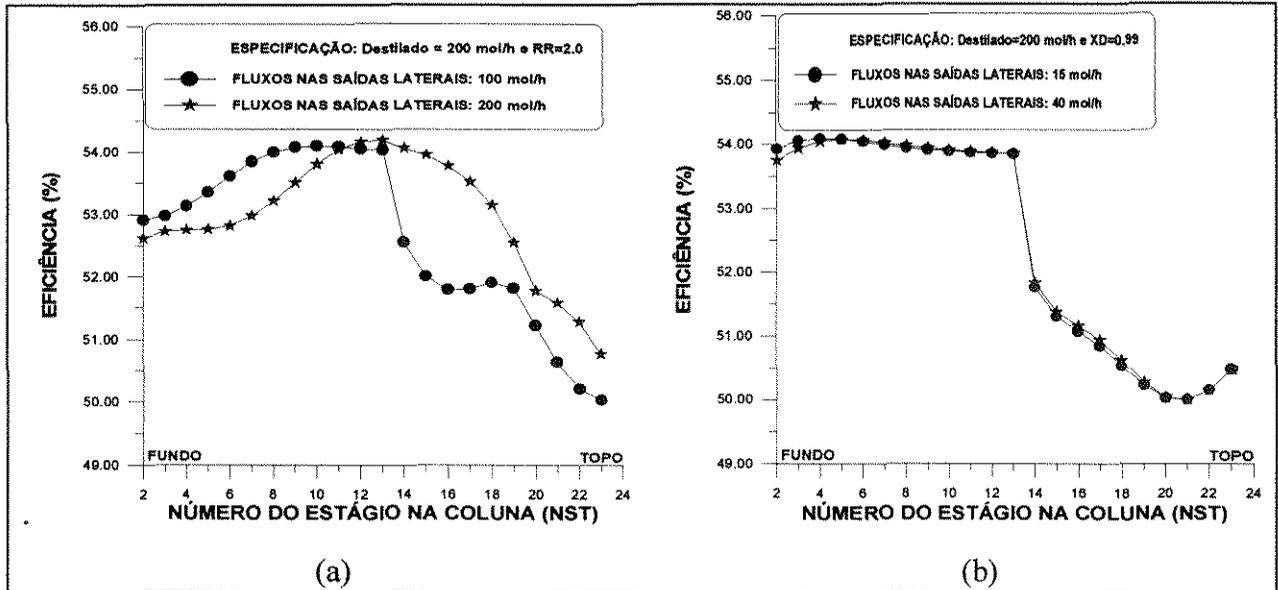


FIGURA VIII.9: Perfil da eficiência do prato na coluna complexa com as saídas laterais nos pratos 7 e 20 (sistema 4) - Correlação de Barros & Wolf

Para o sistema 2, as perturbações nos valores da eficiência foram mais intensas quando as razões de refluxo foram especificadas e esta aumenta com o aumento dos valores dos fluxos nas saídas laterais, como se observa na Figura VIII.10-a.

Para a especificação mais rigorosa (XD), a perturbação foi somente observada quando dos altos fluxos nas saídas laterais e os valores da eficiência sobrepõem-se tanto no topo como no fundo da coluna. Com isto é possível afirmar que as frações molares especificadas têm grande influência sobre os valores da eficiência no topo da coluna (Figura VIII.10-b).

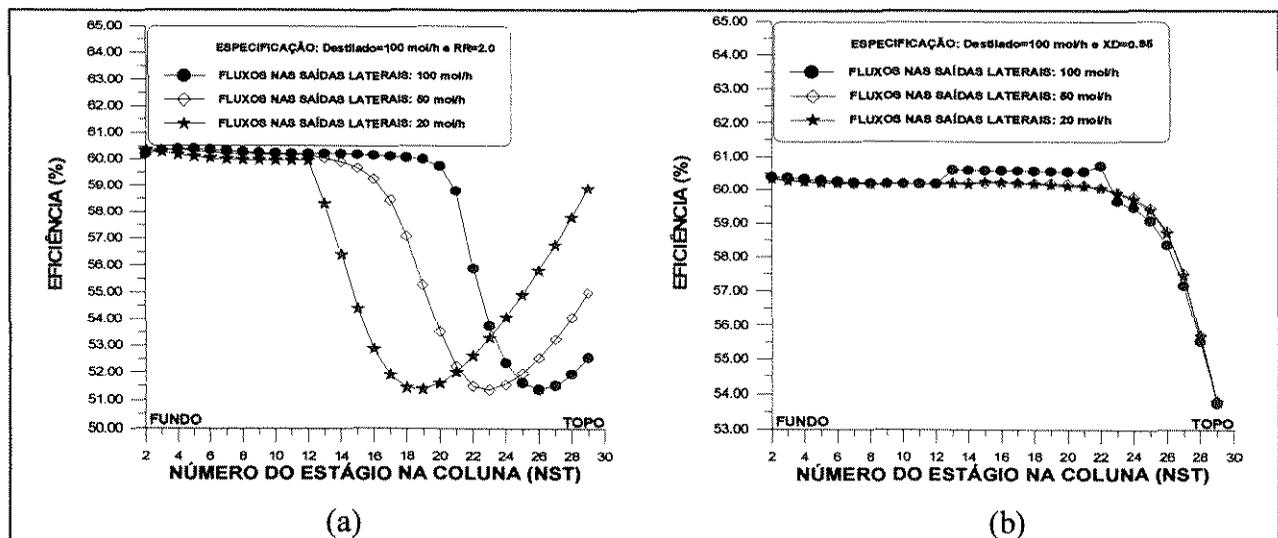


FIGURA VIII.10: Perfil da eficiência do prato na coluna complexa com as saídas laterais nos pratos 8 e 22 (sistema 2) - Correlação de Barros & Wolf

### VIII.3.2 Uso da correlação de O'Connell modificada

O procedimento usado para investigar o comportamento do perfil da eficiência usando a correlação de Barros & Wolf foi também usado para avaliar a correlação de O'Connell modificada, tendo-se constatado, como indicado nas Figuras VIII.11 (a e b), a alta dependência da especificação com a eficiência e com os fluxos definidos. Nas saídas laterais, as perturbações estão presentes no fundo e no topo da coluna com maior intensidade acima de alimentação.

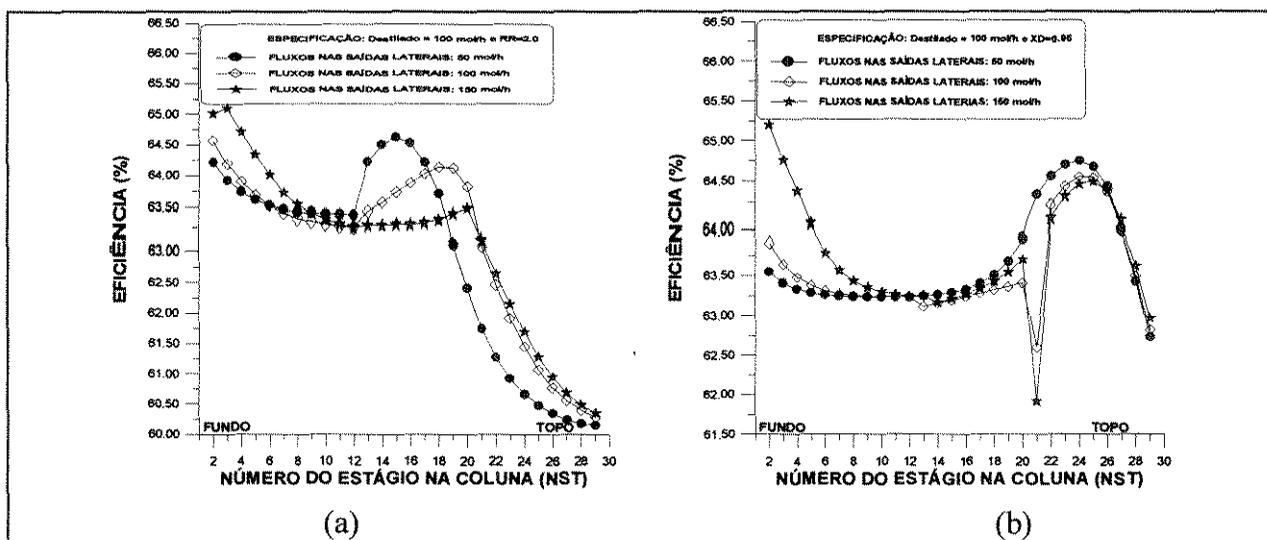


FIGURA VIII.11: Perfil da eficiência do prato na coluna complexa com as saída laterais nos pratos 7 e 21 (sistema 2) - Correlação de O'Connell

Para o sistema 4, avaliou-se a complexidade da coluna mediante projeto otimizado e não otimizado, com duas saídas laterais, como se observa nas Figuras VIII.12 (a e b). O aumento dos valores da eficiência no fundo da coluna decorre da perturbação dos fluxos na saída lateral, pois aumenta a interação líquido-vapor devido ao aumento da velocidade de escoamento do vapor nesta região. Acima da alimentação, o comportamento foi similar ao observado quando da avaliação da eficiência para colunas com uma saída lateral.

Como se observa na Figura VIII.12, as simulações oriundas de coluna otimizada e não otimizada possuem perfis de eficiência similares ao longo da coluna de destilação. Para os diferentes fluxos usados, a maior diferença observada é a tendência da sobreposição nos valores da eficiência no topo da coluna de destilação quando da simulação da coluna não otimizada, devido ao grande numero de estágios. A faixa da variação dos valores da eficiência ao longo das duas colunas de destilação foi similar.

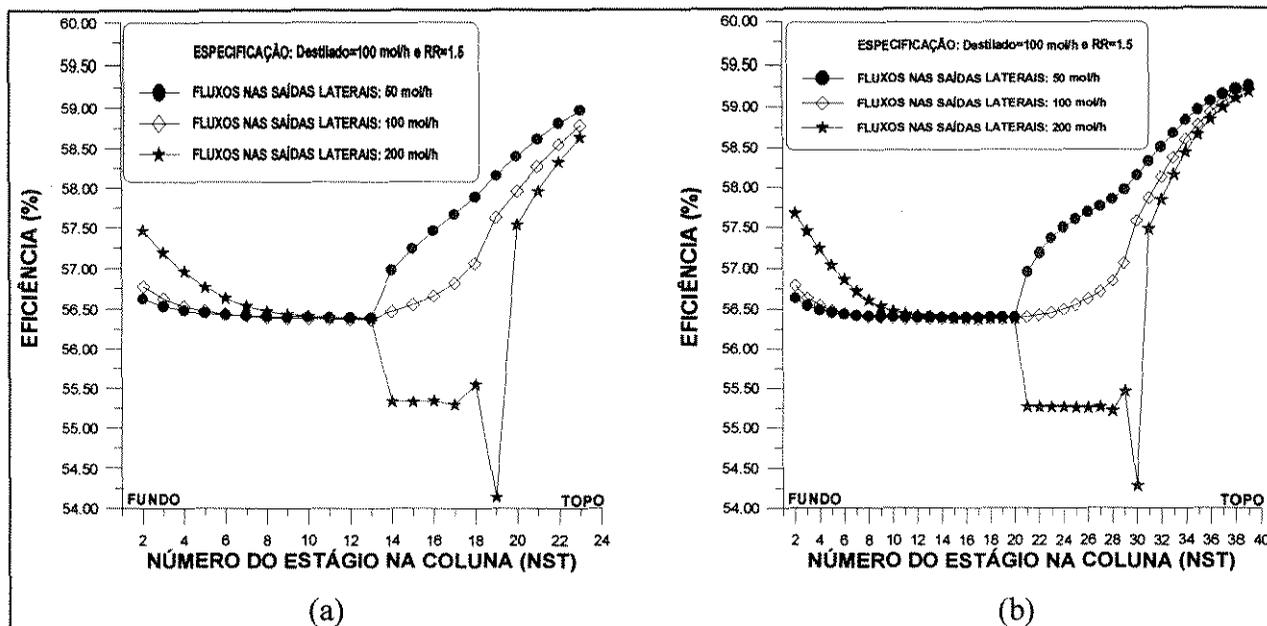


FIGURA VIII.12: Perfil da eficiência do prato na coluna complexa com as saídas laterais situadas nos pratos (7 e 19)-(a) e (10 e 30)-(b) (sistema 4) - Correlação de O'Connell

#### VIII.4 Avaliação da coluna com duas saída lateral (fase vapor)

##### VIII.4.1 Uso da correlação desenvolvida (Barros & Wolf)

###### VIII.4.1.1 Sistemas 4 e 3

As perturbações nos valores da eficiência decorrentes das retiradas laterais (abaixo e acima da posição de alimentação) das correntes de vapor foram analisadas para o sistema 4, cujos comportamento está descrito na Figura VIII.13-(a e b). Observa-se nesta Figura que com o aumento do fluxo das retiradas laterais o comportamento da eficiência do componente mais volátil é o mais afetado principalmente acima da posição de alimentação, diminuindo com isto os valores da eficiência deste componente nesta região. A eficiência n-hexano (2o. componente de maior volatilidade) é também fortemente afetado. O comportamento dos demais componentes e o da eficiência do prato é pouco afetado nesta avaliação.

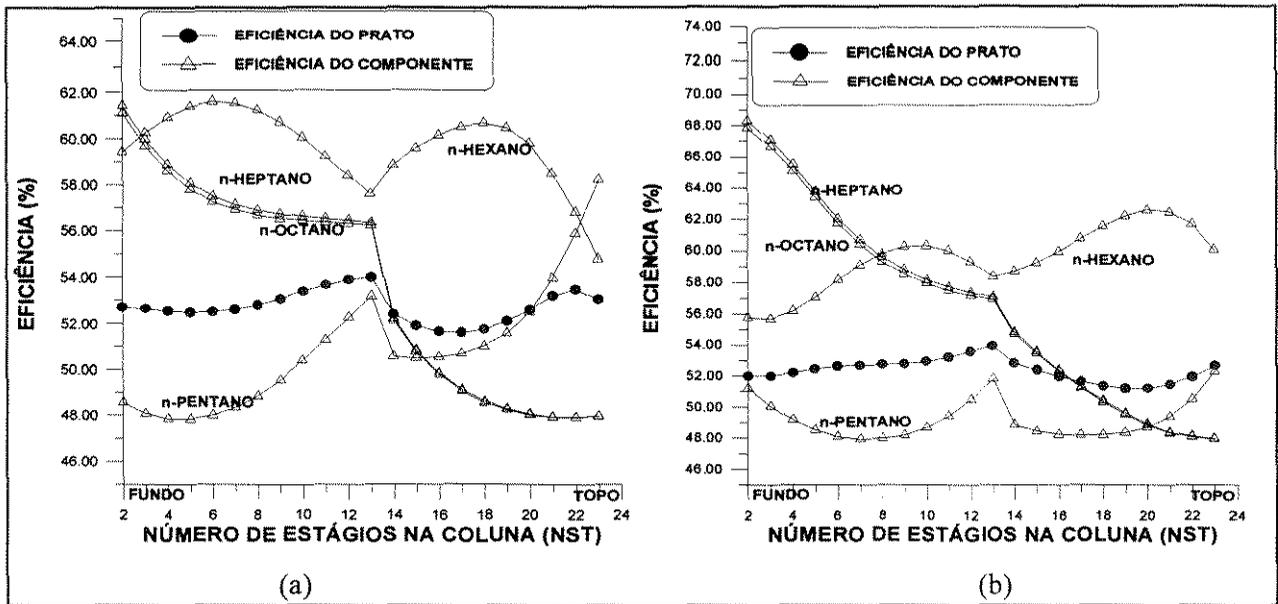


FIGURA VIII.13: Perfil da eficiência do prato e de componentes na coluna complexa com duas saídas laterais situadas nos pratos (5 e 20) (sistema 4) obtidos usando a correlação de desenvolvida: (a) 100 mol/h em cada saída e (b) 200 mol/h em cada saída. Especificação: RR=1.4 e PF = 800. mol/h

Para o sistema 3, o comportamento da eficiência do componente mais volátil sofre fortes perturbações com o aumento dos fluxos de retiradas laterais das correntes de vapor acima e abaixo da posição de alimentação. O comportamento da eficiência dos demais componentes não é afetado com a perturbação. Não ocorreu perturbações significativas nos valores da eficiência do prato ao longo da coluna.

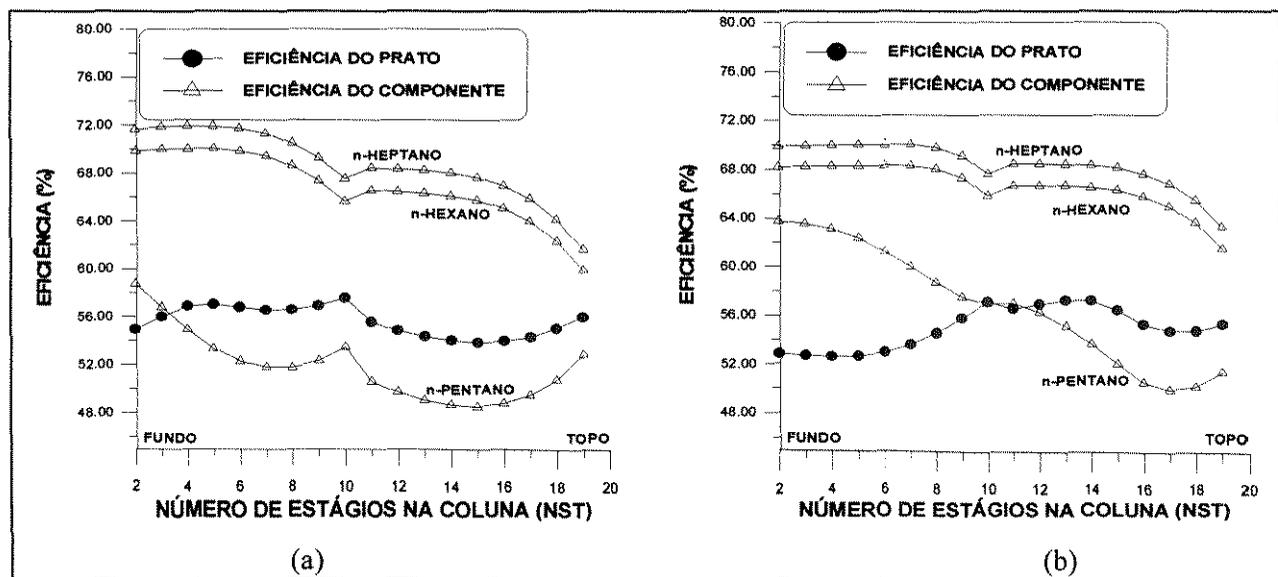


FIGURA VIII.14: Perfil da eficiência do prato e de componentes na coluna complexa com duas saídas laterais situadas nos pratos (5 e 15) (sistema 3) obtidos usando a correlação de desenvolvida: (a) 100 mol/h em cada saída e (b) 300 mol/h em cada saída. Especificação: RR=2.2 e PF = 200. mol/h

Fortes perturbações nos valores da eficiência do prato ocorrem ao longo da coluna com o aumento das retiradas laterais das correntes de vapor abaixo e acima da posição de alimentação, como se observa na Figura VIII.15-(a e b).

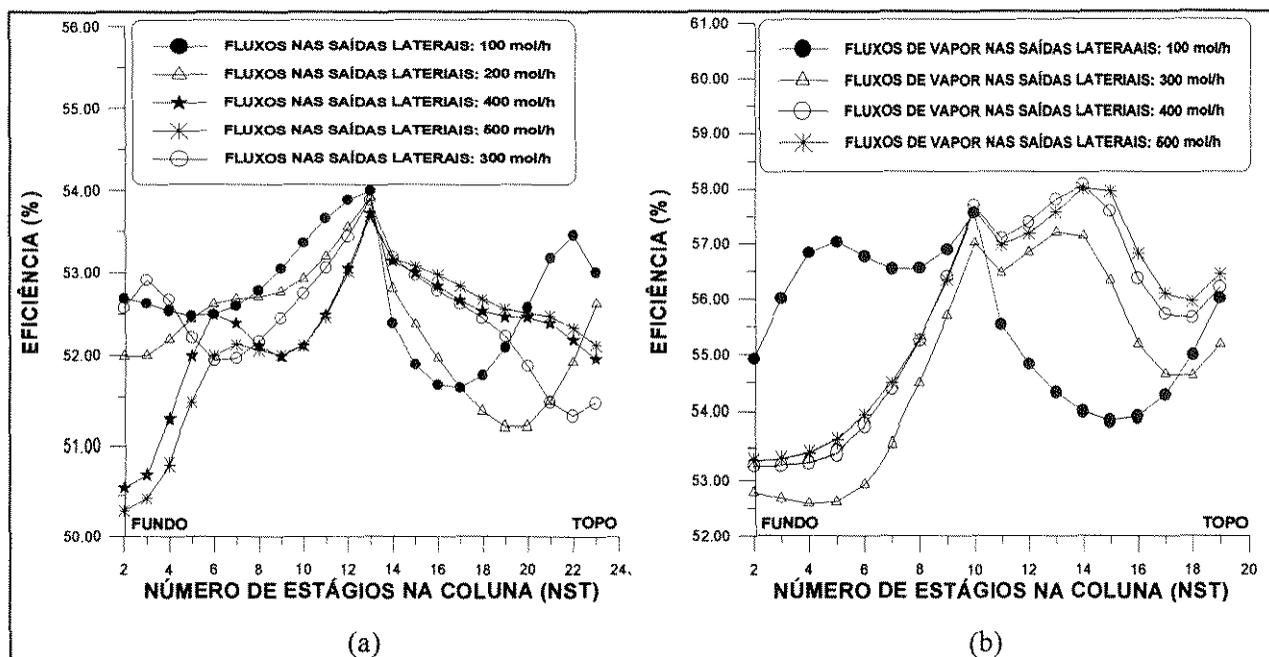


FIGURA VIII.15: Perfil da eficiência do prato e de componentes na coluna complexa com duas saídas laterais situadas nos pratos (5 e 20) (Sistema 4 (a) Especificação: RR=1.4 e PF = 800. mol/h e pratos (5 e 15) Sistemas 3 (b)) Especificação: RR=2.2 e PF = 200. mol/h obtidos usando a correlação de desenvolvida: Especificação: RR=1.4 e PF = 800. mol/h

### VIII.5 Comparação dos perfis das correlações com os de não equilíbrio

#### VIII.5.1 Uma saída lateral

##### VIII.5.1.1 Sistema 4

Neste caso, todos os perfis são praticamente coincidentes (modelagem de não equilíbrio, correlação de Barros & Wolf e correlação de O’Connell modificada 2).

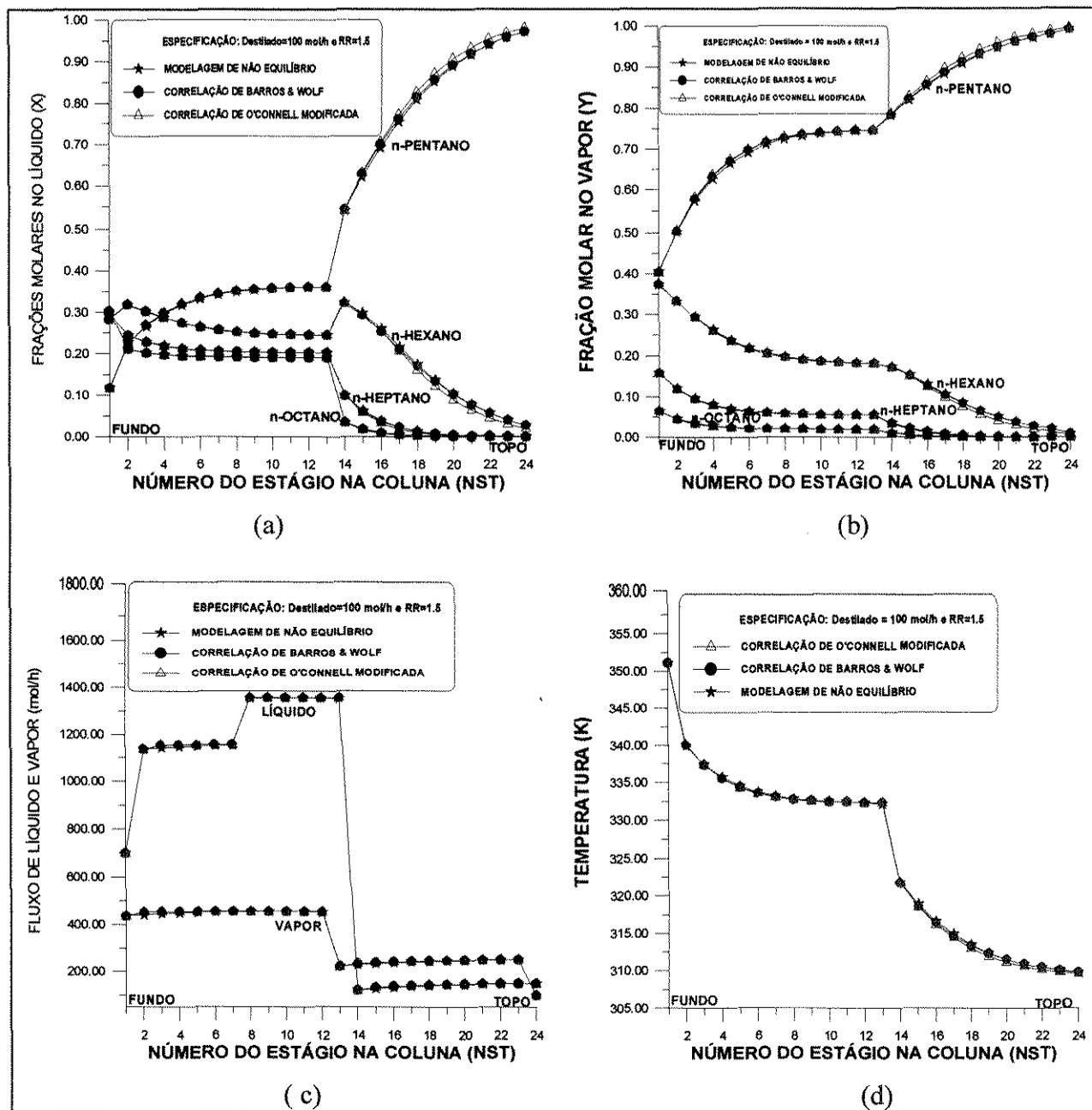


FIGURA VIII.16: comportamento da coluna complexa com a saída lateral no prato sete (100 mol/h) (sistema 4)

### VIII.5.1.2 Sistema 2

Para o sistema 2, os perfis obtidos da modelagem dos estágios de não equilíbrio apresentam um ligeiro afastamento acima da posição de alimentação com exceção dos perfis dos fluxos molares.

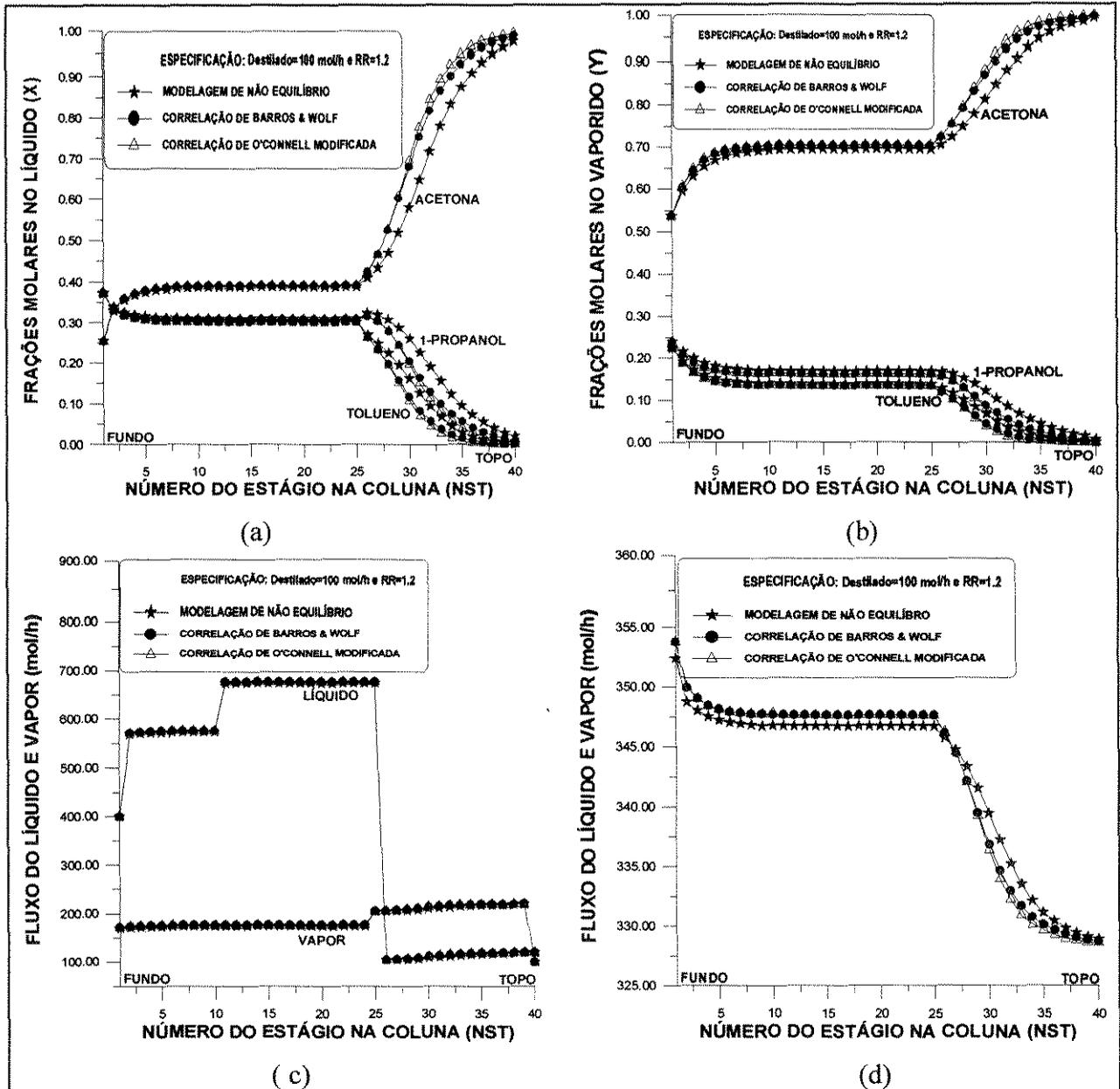


FIGURA VIII.17: comportamento da coluna complexa com a saída lateral no prato dez (100 mol/h) (sistema 2)

### VIII.5.2 Duas saídas laterais

#### VIII.5.2.1 Sistema 4

Não é observado qualquer desvio no comportamento dos diversos perfis analisados nas Figuras VIII.18 (a, b, c e d) quando os dados da modelagem dos estágios de não equilíbrio são comparados com os da modelagem de estágios de equilíbrio, simulados com a “performance” da eficiência das correlações de Barros & Wolf e de O’Connell modificada.

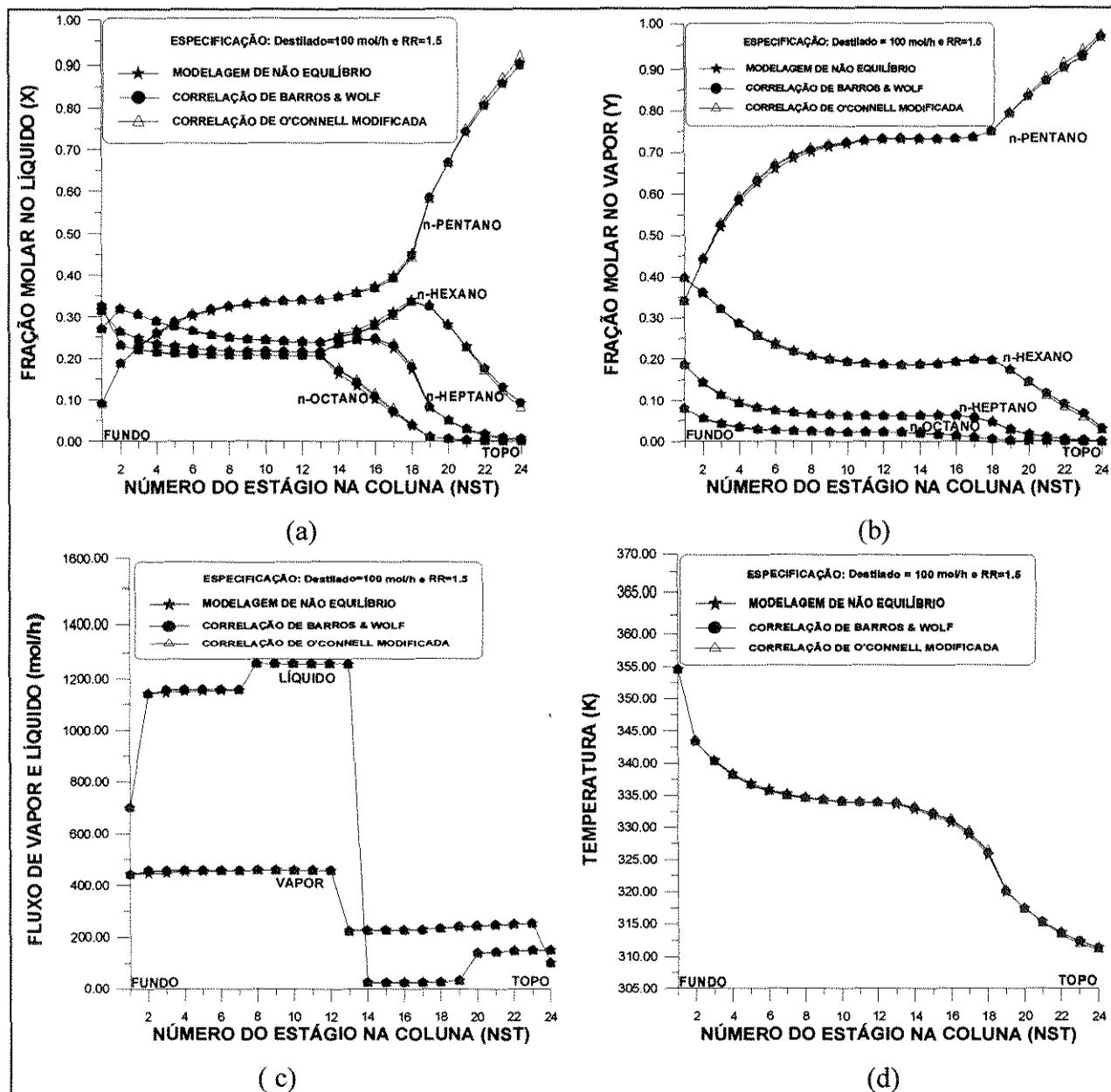


FIGURA VIII.18: comportamento da coluna complexa com as saídas laterais nos pratos sete e 19 (100 mol/h) (sistema 4)

### VIII.5.2.2 Sistema 2

Para este caso estudo, é observada perfeita concordância entre os perfis da modelagem dos estágios de não equilíbrio com os da modelagem dos estágios de equilíbrio simulados usando as correlações avaliadas neste trabalho (Figuras VIII.19-a, b, c e d)

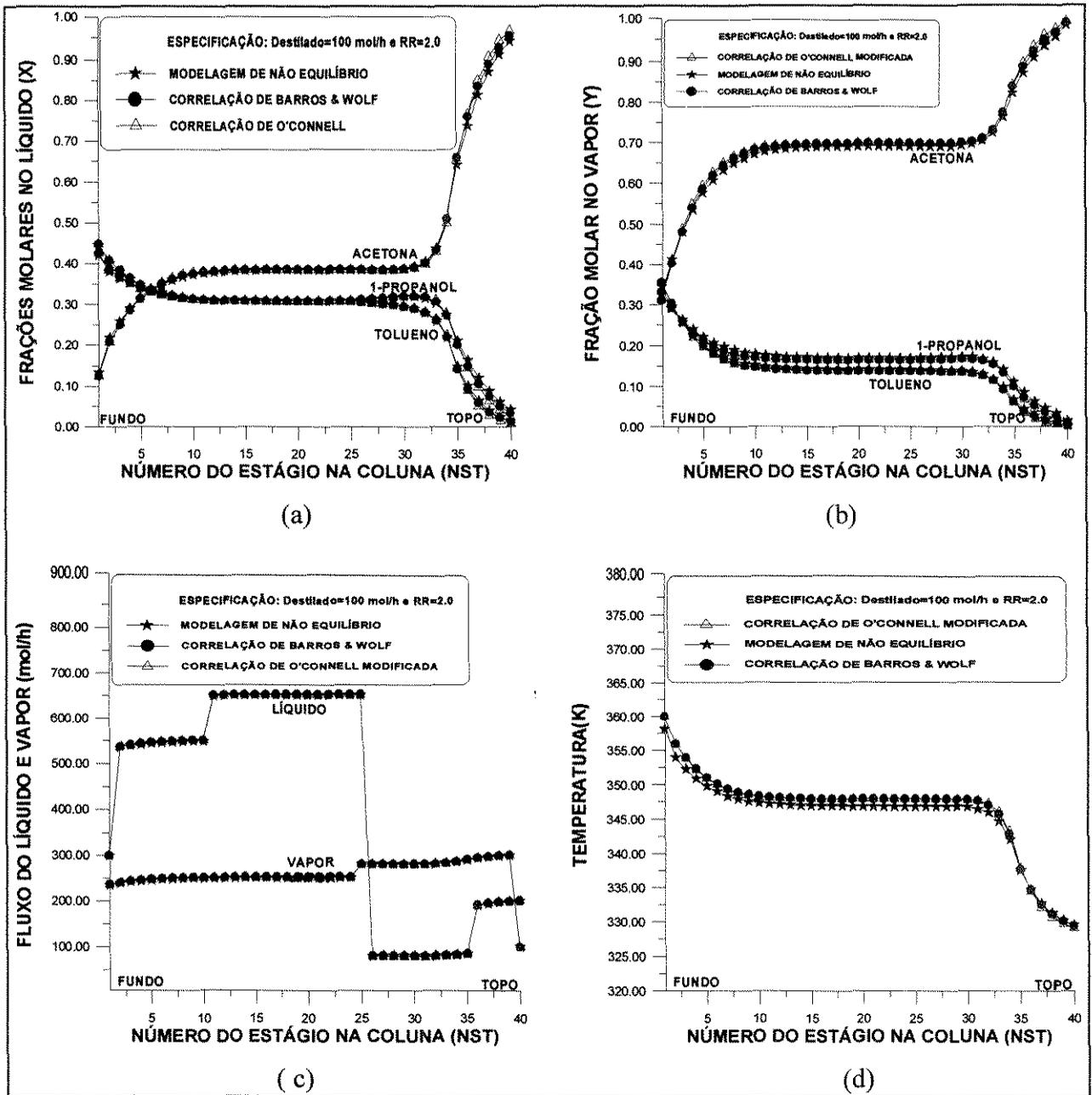


FIGURA VIII.19: comportamento da coluna complexa com a saída lateral no prato dez e 35 (100 mol/h) (sistema 2)

### VIII.6 Conclusões

Baseado nas análises efetuadas neste Capítulo, pode-se concluir que:

- a) Apesar das perturbações presentes nas saídas laterais, continua existindo perfeita concordância entre os perfis obtidos da modelagem dos estágios de não equilíbrio com os da correlação de Barros & Wolf e de O'Connell modificada.

- b) A presença de saídas laterais nas colunas de destilação afetam principalmente a performance dos perfis dos fluxos e das frações molares na fase líquida.
- c) O comportamento da eficiência é afetada pela presença de saídas laterais, principalmente, quando estas são localizadas na zona de retificação. A sua performance é altamente dependente da especificação usada e da intensidade dos fluxos na saída lateral.
- d) Quando é usada somente uma saída lateral e esta situar-se abaixo da alimentação, as perturbações nos valores da eficiência não são significantes.

# CAPÍTULO IX

## IX CONCLUSÕES E TRABALHOS EM ANDAMENTO

### 9.1 Conclusões

Com o desenvolvimento deste trabalho, procurou-se correlacionar as modelagens de equilíbrio, através do estudo da eficiência, com a de não equilíbrio através de parâmetros relacionados com os coeficientes de transferência de calor e massa e detalhes do equipamento de destilação. Este vasto estudo abre novos caminhos para interpretação, análise de influências globais e individuais e para busca de novas metodologias de estudo da eficiência de componentes e de pratos (na verdade, o  $\eta_{ij}$  ou seja, eficiência de Murphree de componente no prato). Isto é particularmente de interesse nos dias atuais, como já foi dito, uma vez que as preocupações a níveis ambientais e energéticas são cada vez maiores, e estas preocupações levam à necessidade de obtenção de produtos de alta pureza com custos mínimos.

Foi possível neste trabalho, visualizar o comportamento da eficiência de cada componente, identificar a influência de cada um no processo global, propor e validar correlações e envolver parâmetros de transporte no processo através da modelagem de não equilíbrio.

Baseado nos resultados obtidos e levando-se em consideração as diversas análises feitas, pode-se concluir que:

- a) A modelagem de não equilíbrio desenvolvida é robusta e o software DISNON desenvolvido é hoje uma ferramenta de trabalho extremamente importante. Este trabalho, considerando os diversos tipos de resultados, foi publicado nos mais conceituados Congressos Nacionais e Internacionais.
- b) As correlações de eficiência desenvolvidas para a destilação convencional e extrativa mostram bom desempenho e são hoje uma alternativa importante para cálculos mais realistas utilizando-se a modelagem de equilíbrio.

- c) Para alguns sistemas, foi verificado que a eficiência constante igual a um determinado valor (50%) reproduz bem os perfis segundo a modelagem de não equilíbrio e de equilíbrio usando-se a correlação de Barros & Wolf. Isto pode ser bem explorado e usado para estes casos possíveis.
- d) Não existe uma forma definida da variação da eficiência ao longo da coluna de destilação, fator altamente dependente do sistema usado, das condições de operação, das especificações, dos gradientes de concentração dos componentes, da viscosidade, etc, o que impõe a necessidade de uma equação real de eficiência na modelagem de estágios de equilíbrio.
- e) As Correlações desenvolvidas para a destilação convencional e extrativa são recursos potenciais na avaliação de colunas reais, principalmente, quando considerado o tempo computacional envolvido na simulação do modelo de não-equilíbrio.
- f) A eficiência nas colunas de destilação não é constante e resultados errôneos podem ser obtidos quando eficiências constantes são usadas.
- g) Os perfis das frações molares, de temperatura e dos fluxos de líquido e vapor, oriundos da correlação de O'Connell modificada se aproximam com os do modelo dos estágios de não equilíbrio.
- h) Para todos os casos avaliados, os perfis das frações molares, de temperatura e dos fluxos de líquido e vapor, oriundos da correlação desenvolvida e da eficiência constante de 50%, sobrepõem-se com os perfis do modelo de estágios de não-equilíbrio com desvio abaixo de 0.1%.
- i) A correlação desenvolvida para colunas de destilação fracionada e a correlação de O'Connell modificada não se adequaram para processos separação por destilação extrativa.

- j) As condições físicas e térmicas de alimentação e as retiradas laterais afetam o desempenho da eficiência na coluna de destilação.
- k) Nos processos de separação por destilação a fase vapor controla a transferência de massa e calor, pois a resistência devido à transferência de massa e calor na fase líquida é negligenciável, fator que proporcionou valores altos da eficiência quando a corrente de alimentação é vapor.
- l) O tempo computacional por iteração, na modelagem de não equilíbrio é 5.8 a 10 vezes maior do que o da modelagem de equilíbrio operada com as eficiências avaliadas. Esta conclusão mostra a pertinência no uso da modelagem de equilíbrio e, portanto, da correlação desenvolvida quando o controle “On-line” do processo é para ser empregado
- m) É possível definir quantitativamente o fluxo do solvente numa coluna de destilação extrativa mediante análise do comportamento da eficiência.
- n) É possível avaliar a performance da eficiência nas colunas de destilação extrativa em termos dos coeficientes de transferência de massa e calor, pois estes parâmetros são os mais influentes no comportamento da eficiência, dependentes das características fenomenológicas do processo e do tempo de contato líquido vapor. A correlação desenvolvida mostra esta possibilidade.
- o) A comparação dos dados experimentais de Meirelles et alii com dados da correlação desenvolvida mostra a grande concordância dos resultados com erros inferiores a 5%.
- p) Os perfis da correlação desenvolvida para a destilação extrativa concordam fortemente com os perfis da modelagem de não equilíbrio (desvio inferior a 1%). Este comportamento mostra o bom desempenho da correlação desenvolvida.

## 9.2 Trabalhos em andamento

Os trabalhos apresentados a seguir já estão sendo realizados ou passarão a ser, dando continuidade ao desenvolvimento desta tese de Doutorado. A modelagem de não equilíbrio desenvolvida, o Software DISNON desenvolvido, as correlações de eficiência propostas servirão ou serão a base para as seguintes teses:

- a) Modelagem dinâmica segundo o conceito de não equilíbrio.
- b) Aplicação do conceito de estágios de não equilíbrio a colunas de destilação com reação química.
- c) Aplicação do conceito de estágios de não equilíbrio a colunas de destilação azeotrópica a qual apresenta a problemática de três fases: líquido-líquido-vapor.
- d) Aplicação do conceito de estágios de não equilíbrio para processos de extração líquido-líquido.
- e) Aplicação do conceito de estágios de não equilíbrio para o processo de destilação em bateladas.
- f) Aplicação do conceito de não equilíbrio ao processo de adsorção.
- g) Aplicação do conceito de estágios de não equilíbrio para processo de absorção gasosa (estacionário, dinâmico e com reação química).
- h) Trabalhos experimentais para a determinação de área interfacial, coeficientes de transferência de calor e massa, para sistemas binários e multicomponentes, para aplicação em todos os processos descritos acima.
- i) Trabalhos experimentais para determinação do “Holdup” o qual influenciará na modelagem dinâmica e nos processos em bateladas.

- j) Determinar a influência e novas correlações de eficiência em todos os processos citados acima, tanto no estado estacionário como dinâmico.
- k) Avaliar o comportamento da eficiência no estado dinâmico para os processos de destilação estudados nesta tese.
- l) Avaliar dados experimentais de colunas que forem aparecendo e comparar os resultados obtidos com os das correlações desenvolvidas.
- m) Modificar os critérios de determinação da área de borbulhamento na modelagem de não equilíbrio.
- n) Tentar tirar as condições de equilíbrio na interface na modelagem de estágios de não equilíbrio.
- o) Fazer avaliação e propor novas correlações dos coeficientes de transferência de massa e calor e aplicá-las na modelagem dos estágios de não equilíbrio.
- p) Enfim, pretende-se continuar com esta linha de pesquisa não só contribuindo com novos itens como mencionado acima, mas fazer estudos cada vez mais sistemáticos para poder se ter conclusões cada vez mais definitivas a respeito dos balanços nos processos de destilação que foram estudados neste trabalho e nos outros processos de separação difusionais.
- c) Avaliar experimentalmente a eficiência das colunas de destilação e comparar os resultados obtidos com os da correlação desenvolvida.
- d) Aplicar a correlação desenvolvida para a otimização e controle de processos de separação por destilação.
- e) Modificar os critérios de determinação da área de borbulhamento na modelagem de não equilíbrio.

# X BIBLIOGRAFIAS

1. A.I.C.h.E., "Bubble-Tray Design Manual"; American Institute of Chemical Eng. New York, 1958
2. ALMEIDA, NEI HANSEN; "Determinação da Eficiência do Recheio Estruturado Mellapak 500Y na Destilação da Terebintina em Coluna Piloto", Tese de Doutorado; EPUSP, USP, 1994
3. AMUNDSON, N. R.. "Multicomponent distillation calculation on a large digital computer". Ind. Eng. Chem. 50(5): 730-36, 1958.
4. EERSON, H. ROBERT; GARRET, GAVIN; VAN WINKLE, M.. "Efficiency Comparison of Valve and Sieve Trays in Distillation Columns". Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., Vol. 15, n. 1, 96-100, 1976.
5. ARNOLD, D. S. et alii. Performance of perforated-plate distillation columns. Chem. Eng. Progress, 48 (12): 633 - 642, 1952.
6. BAKOWSKI, S. Efficiency of sieve tray columns. Brit. Chem. Engng., 14 (7): 945 - 9, 1969.
7. BARKER, P. E. e SELF, M. F.. "The evaluation of liquid mixing effects on a sieve plate using unsteady and steady state tracer techniques". Chem. Eng. Sci., 17; 541-553, 1962.
8. BARROS, A.A.C., FOSSY, M.F, MACIEL, M.R, "Estudo da Hidrodinâmica dos Pratos de Destilação e o seu Perfil Térmico", XII Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, Brasília, pag. 07-10, 1993.
9. BARROS, A.A.C., FOSSY, M.F, MACIEL, M.R, "Estudo da Hidrodinâmica dos Pratos de Destilação e o seu Perfil Térmico", X Congresso Brasileiro de Engenharia Química, São Paulo, Pag. 283-288, 1994.

10. BARROS, A.A.C., MACIEL, M.R, “Avaliação do Comportamento das Colunas de Destilação com a Variação da Eficiência dos Pratos e dos Componentes”, Encontro Latino Americano de Ingeniería Química, Antofagasta, Chile, Mayo, 22-26, Pag. 48-53, 1994
11. BARROS, A.A.C., MACIEL, M.R, “Estudo do Comportamento da Colunas com Sistemas Ideais e Não Ideais Varieo-se as Eficiências”, V Congresso Latino Americano de Transferência de Calor e Materia, Caracas, Venezuela, 24-27 Outubro, Pag. IID-15.1-IID-15-9, 1995.
12. BARROS, A.A.C., MACIEL, M.R, “Desenvolvimento de uma Correlação para o Estudo da Eficiência nas Colunas de Destilação”, 11º Congresso Brasileiro de Engenharia Química”; 271-276; Rio de Janeiro, 1996
13. BARROS, A.A.C, MACIEL, M.R. , “Uso da modelagem dos estágios de não equilíbrio para a avaliação da nova correlação da eficiência das colunas de destilação”; 1º Congresso de Engenharia de Processos do Mercosul, Setembro, 1997
14. BARROS, A.A.C; OLIVEIRA, C. G.; MACIEL, M.R. , “Estudo da hidrodinâmica do prato de uma coluna de destilação”; 1º Congresso de Engenharia de Processos do Mercosul, Setembro, 1997
15. BARROS, A.A.C, MACIEL, M.R. , “Desenvolvimento de uma correlação para a avaliação da eficiência nas colunas de destilação extrativa”; 1º Congresso de Engenharia de Processos do Mercosul, Setembro; 1997
16. BARROS, A.A.C., MACIEL, M.R.; “Aplicação da Modelagem dos Estágios de Não Equilíbrio na Avaliação da Correlação da Eficiência das Colunas de Destilação”; XVIII Congresso Íbero Latino-Americano de Métodos Computacionais em Engenharia; Outubro de 1997
17. BARROS, A. A. C.; MARIA R. W. MACIEL; ADRIANE APARECIDA FABIANI; “Influência do Peso das Válvulas sobre a Hidrodinâmica de um Prato Valvulado -

- Uma Avaliação Experimental”, 12°. Congresso Brasileiro de Engenharia Química; 1998
18. BARROS, A. A. C.; MARIA R. W. MACIEL; ANTÔNIO J. MEIRELLES; “Uso de Dados Experimentais para Avaliação da Nova Correlação da Eficiência de uma Coluna de Destilação Extrativa”, 12°. Congresso Brasileiro de Engenharia Química; 1998
19. BARROS, A. A. C.; MARIA R. W. MACIEL; “Nova Correlação da Eficiência para a Destilação Extrativa”, 12°. Congresso Brasileiro de Engenharia Química; 1998
20. BARROS, A. A. C.; MARIA R. W. MACIEL; “Aplicação da Modelagem de Estágios de Não Equilíbrio na Avaliação da Nova Correlação da Eficiência das Colunas de Destilação”, 12°. Congresso Brasileiro de Engenharia Química; 1998
21. BARROS, A. A. C.; CRISTIANA GOMES DE OLIVEIRA; MARIA R. W. MACIEL; “Avaliação Experimental da Perda de Carga nos Pratos Perfurados de uma Coluna de Destilação”, 12°. Congresso Brasileiro de Engenharia Química; 1998
22. BIARDI, G., GROTTOLI, M. G. Development of a New Simulation Model for Real Trays Distillation Column, *Computers Chem, Engng.*, vol 13, n°. 4/5, pp. 441 - 449, 1989.
23. BIDDULPH, M. W.; ROCHA, J. A.; BRAVO, J. L. e FAIR J. R.. “Point Efficiencies on Sieve Trays”. *AIChE Journal*, vol. 37, n. 8, p. 1261-1264, 1991.
24. BIDDULPH, M. W. e DRIBIKA, M. M.. “Destillation Efficiencies on a Large Sieve Plate with Small-Diameter Holes”. *AIChE Journal*, vol. 32, n. 8, p. 1383-1388, 1986
25. BIDDULPH, M. W.. “Predicted Comparisons of the Efficiency of Large Valve Trays and Large Sieve Trays”. *AIChE Journal*, vol. 23, n. 5, 1977.
26. BIDDULPH, M. W.. “Oscillating Behavior on Distillation Trays-II”. *AIChE Journal*, vol 20, n. 41-49, 1975.

27. BIDDULPH, M. W. e STEPHENS, D. J.. "Oscillating Behavior on Distillation Trays".  
AIChE Journal, vol 20, n. 1, p. 60-67, 1975.
28. BIDDULPH, M. W.. "Trays efficiency is not constant". Hydrocarbon Processing, 56(10),  
45-148, 1977.
29. BILLINGSLEY, D. S. e CHIRACHAVALA, A.. "Numerical solution of nonequilibrium  
multicomponent mass transfer operations". AIChE Journal, vol. 27, n. 6, 968-974, 1981
30. BIRD, R. B.; STEWART, W. E. LIGHTFOOT, E.; "Fenómenos de transporte - Un estudio  
sistemático de los fundamentos del transporte de la materia, energía y cantidad de  
movimiento"; Ed. Reverté, 1960
31. BOLLES, W. L., "Multipass Flow Distribution e Mass Transfer Efficiency for Distillation  
Plates"; AIChE Journal, vol. 22, n. 1, pag. 153-158, 1976
32. BOLLES, W. L., "Estimating Valve Tray Performance"; Chem. Eng. Progr., vol. 72, n. 9,  
43, 1976
33. BRAMBILLA, A.; "The effect of Vapour Mixing on Efficiency of Large Diameter  
Distillation Plates"; Chemical Eng. Science, vol. 31, pag. 517-523, 1976
34. BRITO, R. P.; "Tese de Doutorado", LDPS-FEQ-UNICAMP, 1997
35. BRITO, R. P., MACIEL, M.R.W. , MEIRELLES, A. J. "New Extractive Distillation  
Configuration for Separating Binary Azeotropic Mixtures" The First European Congress  
on Chemical Engineering, Florence, Italy, May 4 - 7; 1997
36. BRUNELLO, G. e SONG, T. W., "Eficiência de Destilação: Uma Revisão", RBE, vol. 8  
número 1, 1991
37. COLBURN, A. P.; "Effect of entrainment on plate efficiency in distillation". Ind. Eng. Chem.;  
28 (5); 526-530, 1936

38. COATES, J. e PRESSBURG, B. S.; "Predicting tray efficiency in distillation columns"; 1983
39. CHAN, H. e FAIR, J. R.; "Prediction of Point Efficiencies on Sieve Trays. 1. Binary Systems"; *Ind. Eng. Chem. Processes Des. Dev.*, vol. 23, pag. 814-819, 1984a
40. CHAN, H. e FAIR, J. R.; "Prediction of Point Efficiencies on Sieve Trays. 2. Multicomponent Systems"; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 23, pag. 820- 827, 1984b
41. CHAN, H. e FAIR, J. R.; "Prediction of Point Efficiencies on Sieve Trays"; *AIChE Meet.*, Anaheim, CA (June, 1982)
42. CHAIYAVECH, P. e WINKLE, M. V.; Effect of system properties on ... small distillation column efficiency"; *Ind. Eng. Chem.*, 53 (3); 187-190, 1961.
43. CHEN, G. X., CHUANG, K. T.; "Prediction of point efficiency for sieve trays in distillation"; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32; 701-708; 1993
44. CHU, J. C. et alii; "Plate efficiency correlation in distilling columns e gas absorbers"; *J. Appl Chem.*, 1(12); 529-41; 1951
45. COATES, J. e PRESSBURG, B. S.; "Predicting tray efficiency in distillation columns"; *Chem. Eng.*, 68 (8); 187-192, 1961.
46. COULSON, J. M, RICHARDSON, J. F., "Tecnologia Química", Vol. II e III 2a. Edição, 1968
47. DIENER, D. A. e GERSTER, J. A. Point efficiencies in distillation of acetone-methanol-water. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 7(3): 339 - 345, 1968.
48. DRIBIKA, M. M. e BIDDULPH, M. W.; "Scaling-up Distillation Efficiencies"; *AIChE Journal*, vol. 32, n. 11, pag. 1864-1874, 1986.
49. DRIBIKA, M. M. e SEALL, O. C. Simultaneous Heat e Mass Transfer for

- Multicomponent Distillation in a Wetted - Wall Column, Chemical Engineering Science, vol 34, pp. 733 - 739, 1979.
49. DRICKAMER, H. G. e BRADFORD, J. R.; "Overall plate efficiency of commercial hydrocarbon fractionating columns as a function of viscosity"; Trans. AIChE; 39; 19-60, 1943
50. DHULESIA, H. A.; LOCCKETT, M. J. 7 RAHAMAN, M. A.; Prediction of the effect of weeping on distillation tray efficiency"; AIChE Journal, vol. 30(3); 423-421; 1984
51. ELLIS, S. R. M. e BENNET, R. J.; Effects of composition e vapor velocity upon the efficiency of an Older Shaw column"; J. Inst of Petroleum, 46(433); 241-46, 1960
52. ELLIS, S. R. e SHELTON, J. T. International Symposium on Distillation. Institution of Chemical Engineers, London, p. 171, 1960.
53. EVERITT, C. T. e HUTCHISON, H. P.; Efficiency in bubble cap distillation columns"; Chem. Eng. Sci., 21; 833-835, 1966.
54. ENGLISH, G. E. e VAN WINKLE, M.; Efficiency of fractionating columns"; Chem. Eng., 70(23); 241-46, 1983.
55. FAIR, J. R. et alii; "Scale-up of plate efficiency from laboratory Oldershow data". Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 22(1); 53-58, 1983.
56. FAIR, J. R.; "Advances in distillation system design"; Chem. Eng. Progress, 73(11); 78-83, 1977.
57. FAIR, J. R. e MATHEWS, R. L.; "Better estimate of entrainment from bubble-caps trays"; Petrol Refiner, 37(4); 153-8, 1968.
58. FANE, A. e HUTCHISON, H. P. ; "Effect of concentration on distillation plate efficiency"; I. Chem. E. Symp. Series, 1(32); 8; 1969.

59. FINCH, R. N. e WINKLE, M. V. A statistical correlation of the efficiency of perforated trays. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 3 (2): 106 - 116, 1964.
60. FRANK, O.; "Shortcuts for distillation design"; *Chem. Eng.*, 84(6); 110-128, 1977.
61. FREE, K. W. e HUTCHISON, H. P. Three component distillation at total reflux. *Intern. Symp. on Distillation (Inst. Chem. Engrs.)*, 231 - 237, 1960.
62. FURZER, I. A.; "Ethanol Dehydration Column Efficiencies Using UNIFAC"; *AIChE Journal*, vol 31, n. 8, pag. 1389-1392, 1985.
63. GARDNER, R. G. e McLEAN, A. Y. Effect of system properties on sieve-plate froths. I. *Chem. Eng. Symp. Series*, 32 (2): 39-48, 1969.
64. GERSTER, J. A.; "Azeotropic and Extractive Distillation", *Chemical Engineering Progress*; 65 (9), 43-46, 1969
65. GARRET, G. R. et alii. Calculation of sieve e valve tray efficiencies in column scale-up. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 16 (1): 79- 82, 1977.
66. GILBERT, R. J. H.; WANLESS, G. J.; WILSON, P.; *I. Chem. Eng. Symp. Series*, 32(5); 34-39, 1969.
67. GILLILE, E. R.; "Multicomponent Rectification. Estimation of the number of theoretical plates as a function of the reflux ratio". *Ind. Eng. Chem.*; 32(9); 1220- 1225, 1940.
68. GOEDEREN, C. W. J.; "Distillation tray efficiency e interfacial area"; *Chem. Eng. Sci.*, 20(5); 1115-24, 1956.
69. GOMES, L. GERMANO; "Simulação e Otimização Energética da Unidade de processamento de Gás Natural de Atalaia"; Tese de mestrado; DPQ-FEQ- UNICAMP; 1995

70. GOMES, L.G., MACIEL, M.R.W., "Development of a Methodology to Reproduce e to Optimize the Operating Conditions of a Natural Gas Processing Unit", Computers end Chemical Engineering, pag. S1511-S1516, vol. 20, May, 1996.
70. GROHSE, E. W. Et alii; "Plate efficiencies in separation of C4 hydrocarbons by extractive distillation with furfural"; Chem. Eng. Prog., 45(12); 725-38, 1949.
71. HARRIS, I. J. e ROPER, G. H. Performance characteristics of a 12 in diameter sieve plate. Can. J. Chem. Eng., 40 (6): 245 - 249, 1962.
72. HASELDEN, G. G. e SUTHERLAND, J. P.; "A study of plate efficiencies in the separation of ammonia-water solutions"; Intern. Symp on Distillation (Inst. Chem. Eng.), 27-32, 1960.
73. HAUSEN, H.; Chem. Ing. Tech. 25; 595; 1953.
74. HAY, J. M. e JOHNSON, A. I.; "Study of sieve tray efficiencies". AIChE J., 6(3); 373-81, 1960.
75. HIEGBIE, R. The penetration theory. Trans. AIChE, 31: 365 - 89, 1935. In: TREYBAL, R. E. Mass Transfer Operations. 2ª. ed., Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha, 1968, 717p.
76. HOLLE, C. D. e McMHAON, K. S.; "Comparison of vaporization efficiencies with Murphree-type efficiencies in distillation"; I. Chem. Eng. Sci., 25; 431-436, 1970.
77. HOLLE, C. D.; "Computing Large Negative or Positive Values for the Murphree Efficiencies"; Chemical Eng. Science, vol. 35, n. 5, pag. 2235, 1980.
78. HOLLAND, C. D. "Fundamentals of Multicomponent Distillation", McGraw Hill, New York, 1980
79. HOLLAND, C. D. and K. S. McMAHON, "Comparison of Vaporization Efficiencies with Murphree-type Efficiencies in Distillation - I, "Chem. Eng. Sci. 25, 431 (1970)

80. HOEK, P. J. e ZUIDERWEG, F. J.; "Influence of Vapor Entrainment on Distillation Tray Efficiency at High Pressure"; *AIChE Journal*, vol. 28, n. 4, pag. 535.
81. HUBNER, W. *Chem. Ing. Tech.*, 44: 546, 1972. In: Mostafa, H. A. Effect of concentration on distillation plate efficiency. *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, 57: 55 - 59, 1979.
82. HUNG, J. e TAYLOR, R.; "A second generation nonequilibrium model for computer simulation of multicomponent separation processes"; *Computer Aplic. in Chem. Eng.* Edited by H. Th. Bussemaker, pages 19-23, 1990.
83. JOHNSON, A. I. e MARANGOZIS, J. Mixing studies on a perforated distillation plate. *Can. J. Chem. Eng.*, 36 (4): 161 - 168, 1958.
84. JONES, J. B. e PYLE, C. Relative performance of sieve e bubble-cap plates. *Chem. Eng. Progress*, 51 (9): 424 - 428, 1955.
85. JONES, P. D. e VAN WINKLE, M.; "Effect of plate thickness on system properties"; *Ind. Eng. Chem.*, 49(2); 232-38, 1957.
86. KALBASSI, M. A. e BIDDULPH M. W.; "A Modified Oldershaw Column for Distillation Efficiency Measurements"; *Ind. Chem. Res.*, vol. 26, pag. 1127-1132, 1987.
87. KAYIHAN, F. et alii. Simultaneous Heat e Mass Transfer in Binary Distillation - I - Theory, *Chemical Engineering Science*, vol 30, pp. 1333 - 1339, 1975.
88. KAYIHAN, F. et alii. Simultaneous Heat e Mass Transfer in Binary Distillation - II - Experimental, *Chemical Engineering Science*, vol. 32, pp. 747 - 754, 1976.
89. KHARBEA, P. e CHU, J. L.; "Experimental studies with a sieve plate column"; *Brit. Chem. Eng.*, 15(6); 792-94, 1970.
90. KING, C.J., "Separation Processes", 2nd Edition, McGraw Hill Inc. (1980)

91. KIRSCHBAUM, E.; "Destillier und Rektifiziertechnik", Springer - Verlag, Berlin, 1940
92. KOUIJMAN, H. A. e TAYLOR, R. A Nonequilibrium Model for Dynamic Simulation of tray Distillation Columns, *AIChE Journal*, vol. 41, n<sup>o</sup>. 8, pp. 1852 - 1863, 1995.
93. KOURI, R.J. e SOHLO, J.J., "Effect of Developing Liquid Flow Paterns on Distillation Plate Efficiency", *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 63, pag. 117-124, 1985
94. KRISHNA, R.; "Murphree point efficiencies in multicomponent system"; *Transf. I. Chem. E.*; 55178-183, 1977.
95. KRISHNA, R.; "Model for prediction of Point Efficiencies for Multicomponent Distillation"; *Chemical Eng. Res. Des.*, vol. 63, n. 9, pag. 312-322, 1985.
96. KRISHNAMURTHY, R. e TAYLOR, R.; "A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes - Part I: Model description e method of solution"; *AIChE Journal*, vol. 31, n. 3, pag. 449, 1985a.
97. KRISHNAMURTHY, R. e TAYLOR, R.; "A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes - Part II: Comparison with experiment"; *AIChE Journal*, vol. 31, n. 3, pag. 456; 1985b.
98. KRISHNAMURTHUY, R. e TAYLOR, R.; " A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponente Separation Processes - Part III; The Influence of Unequal Component-Efficiencies in Processes Design Problems" ; *AIChE Journal*, vol. 31, n<sup>o</sup>. 12, Pag. 1973-1985, 1985c.
99. KRISHNAMURTHY, R. e TAYLOR, R.; "Simulation of Packed Distillation e absorpction Columns", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 64, pag. 96; 1986
100. KUMAR, S; WRIGHT, J. D. e TAYLOR, P. A.; "Modeling e Dynamics of an Extractive Distillation Column"; *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 62, 1984

101. KRISHNAMURTHY, R. e TAYLOR, R.; "Absorber Simulation e design using a nonequilibrium Stage Model", *Can. J. Chem. Eng.*, 64, 96; 1986
102. LEWIS, W. K. "Rectification of Binary Mixtures. Plate Efficiency of Bubble Cap Columns", *Ind. Eng. Chem.* 28(4); 399-402, 1936
103. LEWIS, W. K. ; *Ind. Eng. Chem.*, 14, 492; 1922
104. LIANG, S. Y., e W. SMITH; *Chem. Eng. Sci.*, 17:11; 1962
105. LIGHTFOOT, E.N., R.J.SÁNCHEZ-PALMA, e D.O.EDWARDS, "Chromatography e Allied Fixed-Bed Separations Processes", en H.M.Schoen (ed.), "New Chemical Engineering Separation Techniques", Interscience, New York, 1962
106. LIGHTFOOT, E.N., C.MASSOT, e F. IRANI, *Chemical Eng. Progr., Symp. Ser.*, 61(58): 28(1965).
107. LOCKETT, M. J. e BANIK, S. Weeping from sieve trays. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 25(2): 561-569, 1986.
108. LOCKETT, M.J., C.T.LIM e K.E.PORTER, "The Effect of Liquid Chennling on Distillation Column Efficiency in the absence of Vapour Mixing", *Trans. Inst. Chem. Eng.*, vol. 51, nº. 61, 1973.
109. LOCKETT, M.J., KIRKPATRICK, R.D., UDDINI, M.S., "Froth Regime e Efficiency for Gas Phase Controlled Mass Transfer on a Two Bidimensional Sieve Tray", *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 57(2), 25-34; 1979
110. LOCKETT, M.J., RAHMAN, M.A. e DHULESIA, H.A., "Prediction of the Effect of Weeping on Distillation Tray Efficiency", *AIChE Journal*, vol. 30, nº. 3 Pag. 423- 431, 1984
111. LOCKETT, M.J., e AHMED, J., "The Efeect of Entrainment on Distillation Tray Efficiency", *Chem. Eng. Sci.*, 38(5); 661-672, 1983

112. LENOIR, J.M. e SAKATA M., "The Correlation of Vapor-Liquid Equilibrium Used to Determine Tray Efficiencies", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 17, n.º. 2, pag. 71-84, 1978
113. LEWIS, W.K., "The Efficiency and Design of Rectifying Columns for Binary Mixtures", *J.Ind.Eng.Chem.*, 4(6); 492-97, 1922
114. LEVICH, V. G. *Physiochemical Hydrodynamics*; Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1962; p. 464.
115. LIANG, S.Y. e W. SMITH, *Chem. Eng. Sci.*, 17, 11(1962)
116. MacFARLE, S. A. et alii. *Predict Distillation Efficiency, Hydrocarbon Processing*, vol. 51, n.º. 7, pp. 111 - 114, 1972.
117. MACIEL, McGREAVY, C. "Characterization of Thermodynamic System to Separation Process Application"; *Computers & Chemical Engineering*, vol. 18, S81-S85, 1994
118. MACIEL, M.R.W; BRITO, R. P.; "Evaluation of the Dynamic Behavior of an Extractive Distillation Column for Dehydration of Aqueous Ethanol Mixtures", *Computers & Chemical Engineering*, vol. 19, S405-S408, 1995a
119. MACIEL, M.R.W; BRITO, R. P.; "Gear's Procedure for Simulation of Complex Distillation", *Brazilian J. of Chem. Engineering* vol. 12, n. 2 105-110, 1995b
120. MACIEL, M.R.W; GOMES, L. G.; "Application of Commercial Simulator to Reproduce a Real Natural Gas Processing Unit", 5 th World Congress of Chemical Engineering, San Diego, Califórnia, U.S.A., 14-18, July, 1996
121. MACIEL, M.R.W; GOMES, L. G.; "Reduction of the Energy Requirement in a Real Gas Processing Unit", 12 th International Congress of Chemical and Process Engineering; Prague, Czech Republic, 23-30, April, 1996

122. MAYFIELD, F. D. et alii. Perforated-plate distillation columns. *Ind. Eng. Chem.*, 44(9): 2238 - 2249, 1952.
123. MEDINA, A.G., ASHTON, N. and McDERMOTT, C., "Murphree e Vaporization Efficiencies in Multicomponent Distillation", *Chemical Eng. Science*, Vol. 33, Pag. 331-339, 1978
124. MEDINA, A.G., ASHTON, N. and McDERMOTT, C., "Hausen and Murphree Efficiencies in Binary e Multicomponent Distillation", *Chemical Eng. Science*, Vol. 34, Pag. 1105-1112, 1979
125. MEIRELLES, A. J. WEISS, S. and HERFURTH, H.; "Ethanol Dehydration by Extractive Distillation"; *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 53, 181-188; 1992
126. MURPHREE, E.V., *Ind. Eng. Chem.*, 17, 747, 1925
127. MOHAN, T., RAO, K.K. and RAO, D.P., "Effect of Vapor Maldistribution on Tray Efficiency", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 22, pag. 376-380, 1983
128. NORD, M., Plate Efficiencies of Benzeno-Tolueno-Xylene Systems in Distillation, *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, vol. 42, pp. 863, 1946.
129. NORMAN, W.S., "Absortion, Distillation e Cooling Towers", *International Symposium on Distillation*, Longmans, London, Pag. 34, 1960.
130. O'CONNELL, H.E., "Plate Efficiency of Fractionating Columns e Absorbers", *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, 42, 741-755, 1946
131. ORRICK, C. and J.H.ERBAR: Private Communication, December, 1974
132. PEAVY, C. C. and BAKER, E. M. Efficiency e capacity of a bubble-plate fractionating column. *Ind. Eng. Chem.*, 29 (9): 1056 - 1064k, 1937.

133. PERRY, R. H. and CHILTON, C. H.. Manual de Engenharia Química. Tr.: MACEDO, H. et alii. 5ª. ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1986.
134. PESCARINI, M.H., BARROS, A.A.C., WOLF-MACIEL, M.R., "Development of a Software for Simulation Sepation Processes Using a Nonequilibrium Stage Model", European Symposium on Computer Aided Process Engineering, pag. s279 - s284, 1996
135. PESCARINI, M. H., "Desenvolvimento de um Algoritmo para a Simulação de Colunas de Destilação Multicomponente em Estado Estacionário Utilizeo a Modelagem de Estágios de Não Equilfbrio", Tese de Mestrado; LDPS - DPQ - FEQ - UNICAMP, 1996
136. PESCARINI, M.H., BARROS, A.A.C., WOLF-MACIEL, M.R., "Performance of a Multicomponent Distillation Column Acçording to Equilibrium na Nonequilibrium Stage Models"; The First European Congress on Chemical Enginnering; Italy, 1997
137. PESCARINI, M.H., BARROS, A.A.C., WOLF-MACIEL, M.R., "Modelagem de Estágios de Não Equilfbrio Aplicada à Simulação de uma Coluna de Destilação de Pratos Multicomponentes"; 11º Congresso Brasileiro de Engenharia Química; Rio de Janeiro, 1996
138. POWERS, M. F. et alii. A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes: V computational Methods for Solving the Model Equations, Computer Chem. Eng., v\ol. 12, nº. 12, pp. 1229 - 1241, 1988.
139. PRAUSNITZ, J., EERSON, T., GRENS, E., ECKERT, C., HSIEH, R., O'CONNELL, J.. Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid e Liquid-Liquid Equilibria, Prentice-Hall, 1980.
140. REID, R. C. et alii. The Properties of Gases e Liquids, McGraw Hill, New York, 4ª. ed. 1987.
141. ROBINSON, C. S. The plate efficiency of a continuous alcohol still. J. Ind. Eng. Chem.,

- 14 (6): 480 - 481, 1922.
142. ROSE, L. M. and HIKA, J. Analysis of separating distillation column data. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 23 (3): 429-437, 1984.
143. RUCKENSTEIN, E. Influence of the Marangoni effect on the mass transfer coefficient. *Chem. Eng. Sci.*, 19 (7): 505 - 506, 1961.
144. RUCKENSTEIN, E and SMIGELSKI, O., *Chem. Eng. Sci.* 20, 66 - 69, 1965.
145. RUCKENSTEIN, E. and SMIGELSKI, O., *Can. J. Chem. Eng.*, 45, 334-40, 1967.
146. RUSH, F. E. and STIRBA, C. Measured plate efficiencies and values predicted from single-phase studies. *AIChE Journal*, 3 (3): 336 - 342, 1957.
147. SALVAGNINI, M.W., "Montagem de uma Coluna Experimental de Destilação e Elaboração do Método para a Determinação da Eficiência do Prato", Dissertação do Mestrado, Escola Politécnica, 1984.
148. SAWISTOWSKI, H. and SMITH, W. Performance of packed distillation columns. *Ind. Eng. Chem.*, 51 (8): 915 - 918, 1959.
149. SEALEY, C. J. The optimal design of a laboratory distillation column for efficiency studies at finite reflux. *Chem. Eng. Sci.*, 25: 561 - 568, 1970.
150. SHERWOOD, T. K. and JENNY, F. J. Entrainment in plate columns. *Ind. Eng. Chem.*, 27 (3): 265 - 272, 1935.
151. SHILLING, G. D. and BEYER, G. H. Bubble-plate efficiencies. *Chem. Eng. Progress*, 49 (3): 128- 134, 1953.
152. SIVASUBRAMANIAN, M. S., BOSTON, J. F. The Heat and Mass Transfer Rate-Based Approach for Modeling Multicomponent Separation Processes, *Computer Applications in*

- Chemical Engineering, pp. 331 - 336, 1990.
153. SIVASUBRAMANIAN, M. S. et alii. Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes, Part IV: A Novel Approach to Packed column Design, AIChE Journal, vol 33, nº. 2, pp. 325 - 327, 1987.
154. SMITH, B. D., Design of Equilibrium Stage Processes, McGraw-Hill, New York, 1963.
155. STATSOFT COPYRIGHT, Inc. "Softawre Estatística"; 1993
156. STANDART, G. L., "Studies on Distillation - V. Generalized Definition of a Theoretical Plate or Stage of Contacting Equipment", Chem. Eng. Sci., 20, 611 (1965)
157. STRE, C. P. A new look at distillation - 3. Bubble cap tray efficiencies. Chem. Eng. Progress, 59 (4): 58-64, 1963.
158. STEART, G., "Studies in Distillation V (Generalized Definition of a Teoretical Plate or Stage of Contacting Equipment", Chem. Eng. Sci., 20(6); 611-622, 1965
159. STEART, G. and KASTANEK, F., "The Effect of Carryover on Plate Efficiency", Separation Sci. 1(1), Pag. 27, 1966.
160. SONG, T. W., "Estudo da Eficiência da Destilação do Sistema Etanol / Água / Álcool Isoamílico em Colunas de Pratos Perfurados", Dissertação de Mestrado; Escola Politécnica - USP, 1988.
161. SWANSON, R. W. and GERSTER, J. A. Purification of isoprene by extractive distillation. J. Chem. Engng. Data, 7 (1): 132 - 37, 1962.
162. TALLIS, V. R. N; "Estudo de Transferência de Massa na Destilação Extrativa; Sistema Etanol-Água e Etileno Glicol"; Tese de mestrado; DEA-FEA-UNICAMP, 1990
163. TARAKAD, R. R. and DANNER, R. P. Na Improved Corresponding States Method for

- Polar Fluids: Correlation of Second Virial Coefficients, vol. 23, n<sup>o</sup>. 5, pp. 685 - 695, 1977.
164. TAYLOR, R. et alii. The Development of a Nonequilibrium Model for Computer Simulation of Multicomponent Distillation e Absorption Operations, Brighton, U. K., I. Chem. E. Symposium Series, n<sup>o</sup>. 104, pp. B321 - B334, 1987.
165. THOMAS, W. J. and OGBOJA, O. Mass transfer studies on sieve trays with 1 - in diameter perforations. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 21(2): 217-222, 1982.
166. TONG-YUN, C. and YUN-SHENG, C. J East China Inst of Chem Technology, 2: 59, 1981.
167. UMHOLTZ, C. L. and WINKLE, M. V. Variables perforated plate column efficiency e pressure drop. Effect of hole free area, hole diameter, hole spacing, weir height, e downcomer area. Ind. Eng. Chem., 49 (2): 226 - 238, 1957.
168. VAN WINKLE, M. Distillation. New York, McGraw-Hill, 256 p., 1967
169. WADA, T. et alii. Characteristics of gas-liquid contact e tray efficiency of perforated tray. Kagaku Kogaku, 30 (6): 507 - 513, 1966.
170. WAGGONER, R.C. and BURKHART, L.E., "Nonequilibrium Computations for Multistage Extractors", Computers e Chem. Eng., vol. n. 2, 169-176, 1978
171. WAGGONER, R. C. , LOUD, G. D. Algorithms for the Solution of Material Balance Equations for Non-Conventional Multistage Operations, Comput. Chemh. Eng., vol 1, n<sup>o</sup>. 49, 1977.
172. WALTER, J. F. and SHERWOOD, T. K. Gas asbsorption in bubble-cap columns. Ind. Eng. Chem., 33 (4): 493 - 501, 1941.
173. WARDEN, C.P., J. Soc. Chem. Ind. 11, 405 (1932)

174. WEST, F. B. et alii. Mechanism of mass transfer on bubble plates. Plate efficiencies. *Ind. Eng. Chem.*, 44 (10): 2470-2478, 1952.
175. WESS, S. and ARLT, R.; "On the Modelling of Mass Transfer in Extractive Distillation" ; *Chemical Engineering Process*", 21, 107-113, 1987
176. WIJK, W. R. V. and THISSEM, H. A. C.; "Concentration e plate efficiencies in distillation *Chem. Eng. Sci.*, 3; 153 - 160, 1954.
177. WILLIAMS, G. C. et alii. A correlation of plate efficiencies in fractionatinf columns. *Chem. Eng. Progress*, 46 (1): 7 - 16, 1950.
178. WITT, W. et alii. Tray Efficiencies in High Pressure Absorption Columns: Experiments e Correlations. *Ger. Chem. Eng.* 8, pp. 158 - 164, 1985.
179. YOUNG, G.C. and WEBER,J.H., "Murphree Point Efficiencies in Multicomponent Systems", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 11(3), 440-446, 1972.
180. ZWIDERWEG, F.J., "Sieve Trays - A View of State of the Art", *Chem. Eng. Sci.*, 37, 1441, 1982.
181. ZWIDERWEG, F. J. and HARMENS, A. The influence of surface phenomena on the performance of distillation columns. *Chem. Eng. Sci.*, 9 (2) : 89 - 102, 1958.
182. PRO / II, SIMULATION SCIENCES INC. Copyright 1991, Simulations Sciences, Ind., version 3.02, 1991