

**UNICAMP**

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

**DESENVOLVIMENTO DO ALGORITMO PARA A SIMULAÇÃO DE  
COLUNAS DE DESTILAÇÃO MULTICOMPONENTE EM ESTADO  
ESTACIONÁRIO UTILIZANDO A MODELAGEM DE ESTÁGIOS DE NÃO  
EQUILÍBRIO**

Maria Helena Pescarini

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

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

Campinas - São Paulo - Brasil  
Julho de 1996



4616082

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

P436d      Pescarini, Maria Helena  
Desenvolvimento do algoritmo para a simulação de colunas de destilação multicomponente em estado estacionário utilizando a modelagem de estágios de não equilíbrio / Maria Helena Pescarini.--Campinas, SP: [s.n.], 1996.

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

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

Esta versão corresponde à redação final da dissertação de mestrado defendida por Maria Helena Pescarini e aprovada pela comissão julgadora em 24 de Julho de 1996.

A handwritten signature in black ink, written in a cursive style. The signature is positioned above a horizontal line.

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

Dissertação defendida e aprovada em 24 de Julho de 1996, pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:



---

Prof.ª Dr.ª Maria Regina Wolf Maciel



---

Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila



---

Prof. Dr. Antônio José Almeida Meirelles

Aos meus pais, Luiz Pedro e Vera,  
meus irmãos, Luís Eduardo, Ângela  
e Cristina, pelo amor e incentivo.

## AGRADECIMENTOS

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Regina Wolf Maciel, pela orientação na realização desse trabalho, pelo apoio e amizade.

À toda a minha família e amigos, pelo carinho e dedicação.

Aos amigos do laboratório, pela amizade e incentivo ao longo desses anos.

À todos aqueles que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização desse trabalho.

# SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	xi
<b>NOMENCLATURA</b> .....	xiii
<b>1 OBJETIVOS DO TRABALHO</b> .....	1
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	4
2.1 EFICIÊNCIA.....	4
2.1.1 Introdução.....	4
2.1.2 Variáveis que Afetam a Eficiência.....	4
2.1.3 Conceitos de Eficiência.....	6
2.1.3.1 Lewis.....	6
2.1.3.2 Murphree.....	6
2.1.3.2.1 Eficiência de Murphree no Prato.....	6
2.1.3.2.2 Eficiência de Murphree no Ponto.....	7
2.1.3.3 Outros Conceitos de Eficiência.....	8
2.1.4 Métodos Empíricos para a Predição da Eficiência.....	9
2.1.5 Conclusão.....	10
2.2 MODELOS DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO.....	11
2.2.1 Introdução.....	11

2.2.2	Processos de Separação Estudados .....	11
2.2.2.1	Destilação Convencional.....	11
2.2.2.1.1	Sistemas Estudados.....	13
2.2.2.2	Absorção.....	14
2.2.2.3	Destilação Extrativa.....	15
2.2.2.4	Extração Líquido-Líquido.....	15
2.2.3	Conclusão.....	16
<b>3</b>	<b>MODELAGEM DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO.....</b>	<b>17</b>
3.1	INTRODUÇÃO.....	17
3.2	EQUACIONAMENTO.....	18
3.3	FUNÇÕES E VARIÁVEIS NA MODELAGEM DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO.....	23
3.4	RELAÇÕES DE TRANSPORTE.....	23
3.4.1	Fluxo de Transferência de Massa.....	23
3.4.1.1	Coefficiente de Transferência de Massa Multicomponente na Fase Vapor.....	26
3.4.1.1.1	Coefficiente de Transferência de Massa Binário na Fase Vapor.....	28
3.4.1.2	Coefficiente de Transferência de Massa Multicomponente na Fase Líquida.....	29
3.4.1.2.1	Coefficiente de Transferência de Massa Binário na Fase Líquida.....	30
3.4.2	“Design” da Coluna.....	31
3.4.3	Fluxo de Transferência de Energia.....	33

3.4.3.1	Coefficiente de Transferência de Energia na Fase Vapor.....	35
3.4.3.2	Coefficiente de Transferência de Energia na Fase Líquida.....	36
3.4.4	Definição das Matrizes das Derivadas dos Fluxos de Transferência de Massa e Energia.....	37
3.4.4.1	Definição das Matrizes das Derivadas dos Fluxos de Transferência de Massa.....	37
3.4.4.2	Definição das Matrizes das Derivadas dos Fluxos de Transferência de Energia.....	39
3.5	MÉTODO DE SOLUÇÃO DO SISTEMA DE EQUAÇÕES.....	41
3.5.1	Método de Newton-Raphson.....	41
3.6	CONCLUSÃO.....	44
<b>4</b>	<b>ALGORÍTIMO DO MODELO DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO.....</b>	<b>46</b>
4.1	INTRODUÇÃO.....	46
4.2	ALGORITMO PARA A SIMULAÇÃO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO.....	46
4.2.1	Entrada de Dados.....	47
4.2.2	Estimativa Inicial dos Perfis de Composição e Temperatura.....	48
4.2.3	Cálculo das Propriedades Termodinâmicas e Fluxos de Transferência de Massa e Energia.....	49
4.2.4	Formulação e Resolução do Sistema de Equações.....	50
4.2.5	Método de Convergência.....	50
4.2.6	Verificação da Convergência.....	50

4.3	DEFINIÇÃO DAS MATRIZES D, B, A, C.....	50
4.3.1	Definição da Matriz D.....	52
4.3.1.1	Prato 1.....	52
4.3.1.2	Prato nst.....	54
4.3.1.3	Prato i.....	56
4.3.2	Definição da Matriz B.....	57
4.3.2.1	Prato 1.....	57
4.3.2.2	Prato nst.....	59
4.3.2.3	Prato i.....	63
4.3.3	Definição da Matriz A.....	66
4.3.3.1	Prato 2.....	67
4.3.3.2	Prato nst.....	67
4.3.3.3	Prato i.....	68
4.3.4	Definição da Matriz C.....	68
4.3.4.1	Prato 1.....	68
4.3.4.2	Prato nst-1.....	69
4.3.4.3	Prato i.....	70
4.4	MÉTODO DE SOLUÇÃO DO SISTEMA TRIDIAGONAL.....	70
4.5	CONCLUSÃO.....	72
<b>5</b>	<b>PROPRIEDADES FÍSICAS, DE TRANSPORTE E</b>	
	<b>TERMODINÂMICAS.....</b>	<b>74</b>
5.1	INTRODUÇÃO.....	74
5.2	DENSIDADE NA FASE VAPOR.....	74
5.2.1	Densidade do Componente Puro na Fase Vapor.....	74

5.2.1.1	Cálculo do Fator de Compressibilidade para o Componente Puro.....	75
5.2.2	Densidade da Mistura na Fase Vapor.....	76
5.2.2.1	Cálculo do Fator de Compressibilidade para a Mistura.....	77
5.3	DENSIDADE NA FASE LÍQUIDA.....	79
5.3.1	Densidade do Componente Puro na Fase Líquida.....	79
5.3.2	Densidade da Mistura na Fase Líquida.....	79
5.4	VISCOSIDADE NA FASE VAPOR.....	80
5.4.1	Viscosidade do Componente Puro na Fase Vapor.....	80
5.4.2	Viscosidade da Mistura na Fase Vapor.....	80
5.5	VISCOSIDADE NA FASE LÍQUIDA.....	81
5.5.1	Viscosidade do Componente Puro na Fase Líquida.....	81
5.5.2	Viscosidade da Mistura na Fase Líquida.....	82
5.6	DIFUSIVIDADE NA FASE VAPOR.....	83
5.7	DIFUSIVIDADE NA FASE LÍQUIDA.....	83
5.7.1	Difusividade à diluição infinita na Fase Líquida.....	83
5.7.2	Influência da Composição na Difusividade na Fase Líquida.....	84
5.8	CAPACIDADE CALORÍFICA NA FASE VAPOR.....	85
5.8.1	Capacidade Calorífica do Componente Puro na Fase Vapor.....	85
5.8.2	Capacidade Calorífica da Mistura na Fase Vapor.....	85
5.9	CAPACIDADE CALORÍFICA NA FASE LÍQUIDA.....	86

5.9.1	Capacidade Calorífica do Componente Puro na Fase Líquida.....	86
5.9.2	Capacidade Calorífica da Mistura na Fase Líquida.....	87
5.10	CONDUTIVIDADE TÉRMICA NA FASE VAPOR.....	87
5.10.1	Condutividade Térmica do Componente Puro na Fase Vapor.....	87
5.10.2	Condutividade Térmica da Mistura na Fase Vapor.....	88
5.11	CONDUTIVIDADE TÉRMICA NA FASE LÍQUIDA.....	89
5.11.1	Condutividade Térmica do Componente Puro na Fase Líquida.....	89
5.11.2	Condutividade Térmica da Mistura na Fase Líquida.....	89
5.12	CONSTANTE DE EQUILÍBRIO.....	90
5.12.1	Pressão de Vapor.....	92
5.12.2	Coefficiente de Fugacidade.....	92
5.12.3	Coefficiente de Atividade.....	93
5.12.4	Derivadas da Constante de Equilíbrio.....	94
5.13	ENTALPIA NA FASE VAPOR.....	95
5.13.1	Entalpia do Componente Puro na Fase Vapor.....	95
5.13.2	Entalpia da Mistura na Fase Vapor.....	97
5.13.3	Derivadas da Entalpia na Fase Vapor.....	99
5.14	ENTALPIA NA FASE LÍQUIDA.....	99
5.14.1	Entalpia do Componente Puro na Fase Líquida.....	99
5.14.1.1	Entalpia de Vaporização.....	99
5.14.2	Entalpia da Mistura na Fase Líquida.....	100
5.14.2.1	Entalpia Excedente.....	101
5.14.3	Derivadas da Entalpia na Fase Líquida.....	101

5.15 CONCLUSÃO.....	102
<b>6 SIMULAÇÃO E RESULTADOS.....</b>	<b>103</b>
6.1 INTRODUÇÃO.....	103
6.2 SISTEMAS ESTUDADOS.....	104
6.3 SISTEMA 1 - PENTANO / HEXANO / HEPTANO.....	104
6.3.1 Simulação com Diferentes Especificações.....	104
6.3.1.1 Caso Estudo 1.....	105
6.3.1.2 Caso Estudo 2.....	117
6.3.1.3 Caso Estudo 3.....	120
6.3.1.4 Caso Estudo 4.....	123
6.3.1.5 Caso Estudo 5.....	126
6.3.1.6 Conclusão.....	129
6.3.2 Alteração no Tipo de Condensador.....	129
6.3.2.1 Caso Estudo 6.....	129
6.3.2.2 Caso Estudo 7.....	132
6.3.2.3 Conclusão.....	132
6.3.3 Influência do Número de Estágios.....	135
6.3.3.1 Caso Estudo 8.....	135
6.3.3.2 Caso Estudo 9.....	138
6.3.3.3 Conclusão.....	138
6.3.4 Comparação do Número de Estágios Necessários para uma Determinada Separação nos Modelos de Estágios de Equilíbrio e Não Equilíbrio.....	141
6.4 SISTEMA 2 - ETANOL / 1-PROPANOL / ÁGUA.....	143

6.4.1	Caso Estudo 10.....	143
6.4.2	Caso Estudo 11.....	144
6.4.3	Conclusão.....	145
6.5	SISTEMA 3 - BENZENO / TOLUENO / ORTOXILENO.....	150
6.5.1	Caso Estudo 12.....	150
6.5.2	Caso Estudo 13.....	151
6.5.3	Conclusão.....	151
6.6	SISTEMA 4 - ACETONA / ETANOL / ÁGUA.....	156
6.6.1	Caso Estudo 14.....	156
6.6.2	Caso Estudo 15.....	157
6.6.3	Conclusão.....	158
6.7	SISTEMA 5 - ACETALDEÍDO / ETANOL / ÁGUA.....	163
6.7.1	Caso Estudo 16.....	163
6.7.2	Caso Estudo 17.....	164
6.7.3	Conclusão.....	165
6.8	SISTEMA 6 - BUTANO / PENTANO / HEXANO / HEPTANO.....	170
6.8.1	Caso Estudo 18.....	170
6.9	INFLUÊNCIA DOS COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E ENERGIA NA MODELAGEM DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO.....	174
6.9.1	Influência dos Coeficientes de Transferência de Massa Binário na Fase Vapor.....	174
6.9.1.1	Caso Estudo 19.....	175
6.9.1.2	Caso Estudo 20.....	177

6.9.1.3	Caso Estudo 21.....	179
6.9.1.4	Caso Estudo 22.....	179
6.9.1.5	Conclusão.....	181
6.9.2	Influência dos Coeficientes de Transferência de Massa	
	Binário na Fase Líquida.....	183
6.9.2.1	Caso Estudo 23.....	183
6.9.2.2	Caso Estudo 24.....	183
6.9.2.3	Caso Estudo 25.....	185
6.9.2.4	Caso Estudo 26.....	185
6.9.2.5	Conclusão.....	187
6.9.3	Influência dos Coeficientes de Transferência de Energia na	
	Fase Vapor.....	187
6.9.3.1	Caso Estudo 27.....	187
6.9.3.2	Caso Estudo 28.....	188
6.9.3.3	Caso Estudo 29.....	191
6.9.3.4	Caso Estudo 30.....	191
6.9.3.5	Conclusão.....	194
6.9.4	Influência dos Coeficientes de Transferência de Energia na	
	Fase Líquida.....	194
6.9.4.1	Caso Estudo 31.....	194
6.9.4.2	Caso Estudo 32.....	196
6.9.4.3	Caso Estudo 33.....	196
6.9.4.4	Caso Estudo 34.....	196
6.9.4.5	Conclusão.....	197
6.9.5	Influência dos Coeficientes de Transferência de Energia	
	nas Fases Líquida e Vapor nos Calores do Refervedor e	
	Condensador.....	199

6.10 INFLUÊNCIA DO DIÂMETRO DO PRATO NA MODELAGEM DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO.....	200
6.10.1 Caso Estudo 35.....	200
6.10.2 Caso Estudo 36.....	200
6.10.3 Caso Estudo 37.....	203
6.10.4 Caso Estudo 38.....	203
6.10.5 Caso Estudo 39.....	203
6.10.6 Caso Estudo 40.....	207
6.10.7 Influência do Diâmetro no Tempo de Contato.....	207
6.10.8 Conclusão.....	210
6.11 COMPARAÇÃO DO TEMPO COMPUTACIONAL DOS MODELOS DE ESTÁGIOS DE EQUILÍBRIO E NÃO EQUILÍBRIO.....	211
6.12 CONCLUSÃO.....	212
<b>7 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>217</b>
7.1 CONCLUSÕES.....	217
7.2 TRABALHOS FUTUROS.....	220
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>xxii</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>xxx</b>

## RESUMO

Para eliminar completamente fatores de correção empíricos, como as eficiências utilizadas no modelo de estágios de equilíbrio, Krishnamurthy e Taylor, em 1985, descreveram um modelo de estágios de não equilíbrio para processos de separação multicomponentes que considera a transferência simultânea de massa e energia entre as fases líquida e vapor.

Enquanto no modelo de estágios de equilíbrio, descrito pelas equações MESH, existem  $2n_c+1$  equações para cada estágio ( $n_c$  é o número de componentes), no modelo de estágios de não equilíbrio existem  $5n_c+3$  equações para cada estágio: balanços de massa por componente na fase líquida, balanço de energia na fase líquida, balanços de massa por componente na fase vapor, balanço de energia na fase vapor, balanços de massa por componente na interface, balanço de energia na interface, equações de somatório na interface e relações de equilíbrio por componente na interface.

Neste trabalho, é desenvolvido um algoritmo para resolver as equações do modelo de estágios de não equilíbrio resultantes de simulações em estado estacionário. O algoritmo é formulado de maneira que as equações que descrevem o modelo e o método de solução são independentes dos métodos utilizados para prever os fluxos de transferência de massa e energia, e das propriedades físicas, de transporte e termodinâmicas do sistema.

As equações não lineares são resolvidas simultaneamente utilizando o procedimento

descrito por Naphtali e Sandholm e o método de convergência de Newton-Raphson.

Para o condensador e o refeedor, as equações do modelo de estágios de equilíbrio são utilizadas, dependendo das especificações feitas (fluxo de destilado, razão de refluxo, fração molar do componente mais volátil, produto de fundo, calor no refeedor, calor no condensador) e do tipo de condensador (total ou parcial).

Os perfis de composição e temperatura para cada fase, preditos pelo software DISNON desenvolvido para a simulação de colunas de destilação multicomponente de pratos, utilizando o algoritmo do modelo de estágios de não equilíbrio descrito neste trabalho, são comparados com os perfis do modelo de estágios de equilíbrio utilizando a eficiência global de Murphree para diversos sistemas multicomponentes, ideais e não ideais.

No trabalho, os perfis do modelo de estágios de não equilíbrio ficaram próximos dos perfis do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência.

Verificou-se que os valores dos coeficientes de transferência de massa influenciam em todos os perfis, enquanto que os coeficientes de transferência de energia somente influenciam nos perfis de temperatura. A exatidão do modelo de estágios de não equilíbrio é basicamente limitada pela exatidão da correlação utilizada para calcular os coeficientes de transferência de massa. A consideração de equilíbrio térmico não altera os perfis de composição ou de temperatura na fase líquida e interface, somente altera o perfil de temperatura na fase vapor, e conseqüentemente, o calor que deve ser fornecido ao refeedor e o calor que deve ser removido do condensador.

Os resultados obtidos, neste trabalho, revelam o grande potencial da modelagem de estágios de não equilíbrio na simulação dos processos de separação, por se tratar de um modelo bem realista, mas, tem a desvantagem de requerer um tempo computacional alto.

# NOMENCLATURA

a	área interfacial ( $\text{cm}^2$ )
A	matriz das derivadas das equações do prato i em relação as variáveis do prato i-1
$a^A$	parâmetro binário de energia independente da temperatura (J/mol)
$a^{\text{CT}}$	constante definida na equação 5-45
alfa	correção termodinâmica
AREA	área de borbulhamento ( $\text{cm}^2$ )
AV	constante utilizada para o cálculo da viscosidade na fase líquida (tabela 5-1)
B	matriz das derivadas das equações do prato i em relação as variáveis do prato i
$b^A$	parâmetro binário de energia dependente da temperatura (J/(mol.K))
BBvirial	segundo coeficiente do Virial cruzado
$b^{\text{CT}}$	constante definida na equação 5-46
BE	função do Balanço de Energia
BM	função do Balanço de Massa

BU	produto de fundo (mol/s)
BV	constante utilizada para o cálculo da viscosidade na fase líquida (tabela 5-1)
Bvirial	segundo coeficiente do Virial
C	matriz das derivadas das equações do prato i em relação as variáveis do prato i+1
$c^{CT}$	constante definida na equação 5-47
$C_p$	capacidade calorífica a pressão constante (J/(mol.K))
$C_p^0$	capacidade calorífica a pressão constante para um gás ideal (J/(mol.K))
CPVAPA	constante utilizada para o cálculo da capacidade calorífica de um gás ideal
CPVAPB	constante utilizada para o cálculo da capacidade calorífica de um gás ideal
CPVAPC	constante utilizada para o cálculo da capacidade calorífica de um gás ideal
CPVAPD	constante utilizada para o cálculo da capacidade calorífica de um gás ideal
$c_t$	condutividade térmica (J/(cm.s.K))
$C_v$	capacidade calorífica a volume constante (J/(mol.K))
d	diâmetro do prato (cm)
D	matriz das funções discrepância
$d^{CT}$	constante definida na equação 5-44

DEL	matriz das derivadas dos fluxos de transferência de energia na fase líquida
DEST	vazão de destilado (mol/s)
DEV	matriz das derivadas dos fluxos de transferência de energia na fase vapor
DHL	matriz das derivadas da entalpia na fase líquida
DHV	matriz das derivadas da entalpia na fase vapor
DIF	difusividade binária ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
DIF <sup>0</sup>	difusividade binária à diluição infinita ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
DKeq	matriz das derivadas da constante de equilíbrio
DNL	matriz das derivadas dos fluxos de transferência de massa na fase líquida
DNV	matriz das derivadas dos fluxos de transferência de massa na fase vapor
e	taxa de energia pontual ( $\text{J}/(\text{cm}^2.\text{s})$ )
EM	espaçamento médio para o fluxo do líquido (cm)
esp	tipo de especificação
F	fluxo mássico total (mol/s)
FAS	fator de associação do solvente
FD	funções discrepância
F <sup>F</sup>	fator F - produto do fluxo volumétrico de vapor por unidade de área de borbulhamento e a raiz quadrada da densidade do gás ( $\text{g}^{1/2}/(\text{cm}^{1/2}.\text{s})$ )
FKV	fração de vapor na alimentação
FLL	fluxo do componente na fase líquida (mol/s)
FM1	fração molar do componente 1 no destilado

FSTR	fluxo do componente na alimentação (mol/s)
FVV	fluxo do componente na fase vapor (mol/s)
G	matriz geral
$G^A$	matriz do fator de fluxo na fase vapor
$G^B$	matriz dos coeficientes de transferência de massa invertidos ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s/mol}$ )
$G^C$	matriz dos fatores termodinâmicos
$G^D$	matriz de correção de fluxo finito
$G^E$	matriz do fator de fluxo na fase líquida
h	entalpia do componente puro (J/mol)
H	entalpia total (J/s)
$\bar{H}$	entalpia parcial molar (J/mol)
hc	coeficiente de transferência de energia ( $\text{J}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K})$ )
$H^E$	entalpia de excesso (J/mol)
HF	entalpia total da alimentação (J/s)
HU	hold up do líquido
HW	altura do vertedor (cm)
$\Delta h$	correção da entalpia do componente puro (J/mol)
$\Delta H$	correção da entalpia na mistura (J/s)
[ I ]	matriz identidade
K	coeficiente de transferência de massa multicomponente ( $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ )

$k'$	constante binária
$k_b$	coeficiente de transferência de massa binário ( $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ )
$K^{\text{CP}}$	constante utilizada para o cálculo da capacidade calorífica na fase líquida (tabela 5-3)
$K_{\text{eq}}$	constante de equilíbrio
$I^A$	constante definida na equação 5-67
$Le$	número de Lewis
$L^F$	fluxo volumétrico de líquido por unidade de espaçamento médio para o fluxo do líquido ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
$LW$	comprimento da represa (cm)
$m$	elemento da matriz geral $G$
$n$	taxa de transferência de massa pontual ( $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ )
$N$	fluxo total de transferência de massa entre as fases ( $\text{mol}/\text{s}$ )
$nc$	número de componentes
$n_{\text{CARB}}$	número de átomos de carbonos
$neq$	número de equações
$nst$	número de estágios
$P$	pressão (atm)
$P^C$	pressão crítica (atm)
$PM$	peso molecular ( $\text{g}/\text{mol}$ )
$PP^C$	pressão crítica cruzada (atm)

$P^R$	pressão reduzida
$P^{VAP}$	pressão de vapor (atm)
$q$	taxa de calor condutivo ( $J/(cm^2.s)$ )
$Q$	calor removido (J/s)
$q^A$	parâmetro de área de Van der Waals
$QC$	calor do condensador (J/s)
$QR$	calor do refeedor (J/s)
$R$	constante universal dos gases ( $82,06 (cm^3.atm)/(mol.K)$ ou $8,314 J/(mol.K)$ )
$r^A$	parâmetro de volume de Van der Waals
$RE$	função das Relações de Equilíbrio na Interface
$RF$	função das relações entre os fluxos
$RFLX$	razão de refluxo
$S$	fluxo na saída lateral (mol/s)
$SO$	função do somatório das frações molares na interface
$T$	temperatura (K)
$T_B$	temperatura de ebulição (K)
$T_{BR}$	temperatura de ebulição reduzida (K)
$T^C$	temperatura crítica (K)
$t^L$	tempo de contato da fase líquida (s)
$T^R$	temperatura reduzida

$TT^C$	temperatura crítica cruzada (K)
$T_0$	temperatura de referência (K)
$V$	volume molar ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )
VAPA	constante de Antoine
VAPB	constante de Antoine
VAPC	constante de Antoine
$V^B$	volume molar à temperatura normal de ebulição ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )
$V^C$	volume crítico ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )
$VV^C$	volume crítico cruzado ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )
$x$	fração molar no seio da fase líquida
$X$	matriz das variáveis independentes
$x^*$	fração molar de líquido que está em equilíbrio com $y$
$x^I$	fração molar de líquido na interface
$y$	fração molar no seio da fase vapor
$y^I$	fração molar de vapor na interface
$y^*$	fração molar de vapor que está em equilíbrio com $x$
$Z$	fator de compressibilidade
$Z^A$	número de coordenação
$Z^C$	fator de compressibilidade crítico
$Z_L$	distância percorrida pelo líquido
$ZZ^C$	fator de compressibilidade crítico cruzado

$\alpha$	difusividade térmica ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
$\beta$	fator de correção do fluxo de transferência de calor
$\delta$	elemento da matriz identidade
$\varepsilon$	fluxo total de transferência de energia entre as fases (J/s)
$\phi$	coeficiente de fugacidade
$\Phi$	fração de segmento do componente
$\gamma$	coeficiente de atividade
$\gamma^C$	coeficiente de atividade combinatorial
$\gamma^R$	coeficiente de atividade residual
$\eta$	eficiência
$\mu$	viscosidade (centipoise)
$\theta$	fração de área do componente
$\rho$	densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
$\tau$	parâmetro do UNIQUAC
$\omega$	fator acêntrico de Pitzer
$\omega\omega$	fator acêntrico de Pitzer cruzado

#### SUBSCRITO

i, ii	estágio
j, jj, k, kk	componente

## SOBRESCRITO

I	interface
Ideal	ideal
L	fase líquida
medio	valor médio
mist	mistura
T	total
V	fase vapor

# CAPÍTULO 1

## OBJETIVOS DO TRABALHO

A destilação é o processo de separação mais usado nas indústrias químicas e petroquímicas. Ferramentas computacionais disponíveis para a simulação de colunas de destilação multicomponentes são, geralmente, baseadas no conceito de estágios de equilíbrio.

O modelo de estágios de equilíbrio é bem conhecido (King, 1980; Henley e Seader, 1981; Holland, 1981) e supõe que as correntes que deixam um estágio em particular estão em equilíbrio uma com a outra. Balanço de massa por componente, equações para o equilíbrio de fases, equações de somatório e balanço de energia (equações MESH) são resolvidas utilizando um dos vários algoritmos disponíveis.

Mas, em uma operação real, os estágios raramente ou mesmo nunca operam em equilíbrio apesar das tentativas para se atingir essa condição por um “design” apropriado e escolha das condições de operação. O meio usual de se considerar o desvio do equilíbrio é incorporar o conceito de eficiência nas relações de equilíbrio.

Existem diversas definições de eficiência (Lewis, 1922; Murphree, 1925; Hausen, 1953) e não se sabe qual a melhor, mas, independentemente da definição adotada, ou a eficiência é um valor fixado arbitrariamente ou é calculada a partir de um dos vários modelos existentes. Diferentes modelos foram propostos para sistemas binários (King,

1980), mas uma extensão desses modelos para sistemas multicomponentes gera maiores complicações.

Na prática usual, a eficiência é fixada arbitrariamente como um valor para todos os componentes em todos os estágios, o que raramente acontece, uma vez que diferentes espécies apresentam diferentes facilidades para transferência de massa e energia.

O modelo de estágios de não equilíbrio elimina completamente o conceito de eficiência. O balanço de massa por componente e o balanço de energia para cada fase, juntamente com as equações de fluxo de transferência de massa e energia e as relações de equilíbrio para a interface são resolvidas simultaneamente para se encontrar a separação real diretamente.

Nesse trabalho, é mostrado o desenvolvimento de um algoritmo utilizando a modelagem de estágios de não equilíbrio para a simulação de colunas de destilação multicomponente em estado estacionário. Baseado nesse algoritmo, foi desenvolvido o software DISNON para a simulação de colunas de destilação multicomponente em estado estacionário.

No capítulo 2, desse trabalho, se encontra uma breve revisão da literatura em relação aos conceitos de eficiência e a respeito dos trabalhos desenvolvidos utilizando a modelagem de estágios de não equilíbrio.

No capítulo 3, é descrito o modelo de estágios de não equilíbrio, suas funções, variáveis e método de solução. O algoritmo desenvolvido é mostrado no capítulo 4.

As propriedades físicas, de transporte e termodinâmicas necessárias na modelagem de estágios de não equilíbrio são mostradas no capítulo 5.

---

No capítulo 6, os resultados obtidos com o uso da modelagem de estágios de não equilíbrio são comparados com os resultados obtidos utilizando a modelagem de estágios de equilíbrio com eficiência global de Murphree.

Nesse trabalho, são mostradas algumas das vantagens e desvantagens da modelagem de estágios de não equilíbrio para utilização em simulações de processos de separação.

## **CAPÍTULO 2**

### **REVISÃO DA LITERATURA**

Nesse capítulo é mostrada uma breve revisão da literatura em relação aos conceitos de eficiência e modelagem de estágios de não equilíbrio.

#### **2.1 - EFICIÊNCIA**

##### **2.1.1 - INTRODUÇÃO**

A eficiência é o fator que mede o desempenho da separação, permitindo a conversão do número de pratos ideais (estágios de equilíbrio) necessários à separação em número de estágios reais.

##### **2.1.2 - VARIÁVEIS QUE AFETAM A EFICIÊNCIA**

É vasto o número de variáveis que interferem no desempenho de uma coluna de destilação, podendo ser de caráter físico (dependente do sistema e da composição) ou de caráter geométrico (dependente do equipamento e do projeto). Destes, podem-se destacar:

a) Caráter geométrico

- Diâmetro de prato de destilação
- Altura do vertedor
- Diâmetro das perfurações
- Espaçamento entre os pratos
- Área de borbulhamento dos pratos
- Disposição dos borbulhadores (furos, válvulas, campânulas)
- Espaçamento entre os furos
- Vazão do líquido
- Vazão do vapor

b) Caráter Físico

- Razão de refluxo
- Proporção dos componentes
- Volatilidade relativa dos componentes
- Densidade do líquido e do vapor
- Velocidade de escoamento do líquido e do vapor
- Difusividade do líquido e do vapor
- Tensão superficial
- Viscosidade do líquido e do vapor
- Temperatura
- Pressão

O elevado número de variáveis envolvidas e a sua complexa interação dificultam o estudo da eficiência na destilação. Geralmente, 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 é ainda disponível um método generalizado para a previsão ou o cálculo da eficiência com resultados satisfatórios e confiáveis, principalmente quando se trata de sistemas multicomponentes.

## **2.1.3 - CONCEITOS DE EFICIÊNCIA**

### **2.1.3.1 - LEWIS**

Lewis (1922) definiu a eficiência global das colunas de destilação como a relação entre o número de pratos teóricos e o número de pratos reais necessários para efetuar uma dada separação (Standart, 1965):

$$\eta = \frac{\text{N}^\circ \text{ de Pratos Teóricos}}{\text{N}^\circ \text{ de Pratos Reais}} \quad (2-1)$$

Para misturas multicomponentes deve ser considerada a uniformidade da eficiência para todos os componentes para que a eficiência de Lewis se ajuste.

### **2.1.3.2 - MURPHREE**

#### **2.1.3.2.1 - Eficiência de Murphree no Prato**

A definição 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 no prato. A eficiência pode ser definida para ambas as fases, sendo que para a fase gasosa ela pode ser escrita como:

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

e para a fase líquida como sendo:

$$\eta_{i,j}^L = \frac{x_{i-1,j} - x_{i,j}}{x_{i-1,j} - x_{i,j}^*} \quad (2-3)$$

onde	i	estágio
	j	componente
	x	fração molar no seio da fase líquida
	x*	fração molar de líquido que está em equilíbrio com y
	y	fração molar no seio da fase vapor
	y*	fração molar de vapor que está em equilíbrio com x
	$\eta$	eficiência

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 dedica extensiva aplicação à eficiência definida para a fase vapor. Do ponto de vista computacional, a eficiência na fase vapor é mais recomendada, se os cálculos forem feitos do fundo ao topo da coluna, e a eficiência da fase líquida passa a ser mais conveniente se os cálculos forem feitos no sentido contrário (Standart, 1965).

### 2.1.3.2.2 - Eficiência de Murphree no Ponto

A eficiência de Murphree no ponto 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). Esta definição (West et al., 1952) é uma relação mais básica e apresenta maior fidelidade nos estudos da previsão e correlação da eficiência. Young e Weber (1972) consideraram esta a forma mais útil nos estudos e correlação da eficiência, quando comparada com a eficiência dos pratos.

### 2.1.3.3 - OUTROS CONCEITOS DE EFICIÊNCIA

As eficiências de Colburn (1936), de Nord (1946), de Hausen (1953), de Standart (1965) e de Holland (1980), entre outras, são conhecidas como eficiências de Murphree modificadas, isto porque, todas são definidas como uma relação entre frações molares, como a eficiência de Murphree propriamente dita.

Não pertencente a esta classe, existe a eficiência de vaporização definida por Holland e McMahon (1970). A eficiência de vaporização não se enquadra na do tipo “Murphree”, pois não é dada por uma relação entre diferenças de frações molares. A eficiência de vaporização é representada por:

$$\eta_{i,j} = \frac{y_{i,j}}{K_{eq_{i,j}} \cdot x_{i,j}} \quad (2-4)$$

onde  $K_{eq_{i,j}}$  é a constante de equilíbrio do componente  $j$  no prato  $i$ .

Medina et al. (1978) utilizaram o conceito de eficiência de vaporização na destilação binária e, posteriormente, estenderam o conceito para multicomponentes.

O conceito de eficiência de vaporização foi considerado falho na descrição do comportamento das fases num prato de destilação, devido às limitações matemáticas. Medina et al. (1978), observaram nos seus estudos, que a eficiência de vaporização não

zera, sempre tende a um valor finito e positivo, mesmo em situações onde não ocorre separação.

Em estudos comparativos dos conceitos de eficiência de Murphree e de vaporização, Medina et al. (1978) sugeriram o modelo de Murphree, como o mais adequado para aplicação nos processos de separação.

#### **2.1.4 - MÉTODOS EMPÍRICOS PARA A PREDIÇÃO DA EFICIÊNCIA**

Há um grande número de correlações publicadas para o cálculo da eficiência. A maioria delas é de aplicação restrita, pois não consideram todas as variáveis importantes. Outras, têm um bom fundamento teórico, mas são complexas demais 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 para o cálculo da eficiência foi proposta por Drickamer e Bradford (1943). Em 1946, O'Connell estendeu a faixa de operação dessa correlação.

A correlação apresentada por O'Connell foi melhorada por Chu (1951) que incluiu outros fatores na correlação empírica, tais como a relação entre as vazões de líquido e de vapor dentro da coluna e relações geométricas do borbulhador e do prato. Gomes e Maciel (1995), utilizando a correlação de O'Connell, desenvolveram uma metodologia para o cálculo da eficiência dos estágios na indústria.

A tendência no desenvolvimento destas correlações era a de levar em conta o maior número possível de variáveis. Em 1960, um estudo publicado no AIChE, lançou as bases de um entendimento mais profundo do problema (King, 1980). Foi o estudo mais detalhado dos efeitos das propriedades físicas, geométricas e operacionais sobre a

eficiência de pratos perfurados, valvulados e de campânula. Partindo da teoria de duas resistências em série no transporte de massa e com muitas determinações experimentais, chegou-se às correlações empíricas para o número de unidades de transferência em ambas as fases e com base nesses valores se obteve a eficiência do prato no ponto.

O método propõe, ainda, um modelo empírico para se obter a eficiência do prato a partir da integração dos valores da eficiência do ponto sobre todo o prato. O erro na predição da eficiência foi estimado em  $\pm 20\%$ .

Métodos para calcular a eficiência em sistemas multicomponentes (Toor e Burchard, 1960; Toor, 1964; Krishna et al., 1977; Medina et al. 1979) foram desenvolvidos, mas foram testados apenas para uma quantidade limitada de dados e, ainda não foram combinados a um método para simular processos de separação multiestágios (King, 1980).

Medina et al., 1978, fez um estudo detalhado dos conceitos e métodos empíricos para a predição da eficiência.

### 2.1.5 - CONCLUSÃO

Existem diversas definições diferentes de eficiência mas não existe um consenso qual a melhor definição sendo que os conceitos das eficiências desenvolvidas por Lewis e Murphree são os mais utilizados.

Muitos métodos para a determinação da eficiência foram desenvolvidos, principalmente para sistemas binários e uma extensão desses métodos para sistemas multicomponentes por introduzir complicações ainda maiores, foram pouco testados e, portanto, seus resultados ainda não são inteiramente confiáveis.

Apesar de várias correlações posteriores à proposta na AIChE (1960) terem sido desenvolvidas, nenhuma leva, de modo geral, a resultados melhores e, por isto, esta continua sendo amplamente utilizada.

Diante do que foi mostrado, fica evidente a dificuldade de se trabalhar com o conceito de eficiência na modelagem de estágios de equilíbrio e há, portanto, a necessidade de uma nova modelagem que elimine completamente esse conceito.

## **2.2 - MODELOS DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO**

### **2.2.1 - INTRODUÇÃO**

A motivação para o desenvolvimento da modelagem de estágios de não equilíbrio foi, como já mencionada, a necessidade de descrever um processo de separação com a eliminação completa do conceito de eficiência.

Vários modelos de estágios de não equilíbrio foram desenvolvidos para aplicação em diversos processos de separação tanto no estado estacionário como no dinâmico.

### **2.2.2 - PROCESSOS DE SEPARAÇÃO ESTUDADOS**

Os modelos de estágios de não equilíbrio foram aplicados a diversos processos de separação como a destilação convencional, absorção, destilação extrativa e extração líquido-líquido.

#### **2.2.2.1 - DESTILAÇÃO CONVENCIONAL**

Vários trabalhos foram publicados descrevendo a modelagem de estágios de não equilíbrio e mostrando sua aplicação em uma operação de destilação convencional: Kayihan et al. (1975), Kayihan et al. (1977), Waggoner e Loud (1977), Dribika e Sandall (1979), Billingsley e Chirachavalla (1981), Krishnamurthy e Taylor (1985a,b,c,d), Taylor et al. (1987), Sivasubramanian et al. (1987), Powers et al. (1988), Biardi e Grottoli (1989), Hung e Taylor (1990), Sivasubramanian e Boston (1990), Kooijman e Taylor (1995), Pescarini et al. (1996), entre outros.

Kayihan et al. (1975 e 1977) realizaram trabalhos ligados à determinação dos fluxos de transferência de massa e energia necessários na modelagem de estágios de não equilíbrio.

Dribika e Sandall em 1979, descreveram uma modelagem de estágios de não equilíbrio para simulações em estado estacionário e em 1981, Billingsley e Chirachavalla descreveram uma modelagem de não equilíbrio para simulações dinâmicas.

Krishnamurthy e Taylor (1985a) descreveram o modelo de estágios de não equilíbrio aplicado a uma coluna de destilação multicomponente sem reação química e em estado estacionário, compararam os resultados de simulações utilizando a modelagem de estágios de não equilíbrio com resultados experimentais (1985b) e, posteriormente compararam a performance do modelo de estágios de não equilíbrio com o modelo de estágios de equilíbrio (1985c).

Powers et al. (1988) deram ênfase ao lado computacional da simulação utilizando a modelagem de estágios de não equilíbrio no estado estacionário.

Biardi e Grottoli (1989) descreveram o modelo e algoritmo para estágios de não equilíbrio.

Sivasubramanian e Boston (1990) estenderam o modelo de Krishnamurthy e Taylor (1985a) para incluir sistemas com reações químicas com ênfase particular em unidades de tratamento de gases ácidos aplicado para equipamentos de contato, de empacotamento ou de pratos e ainda para colunas simples ou interligadas.

Hung e Taylor (1990) também estenderam o modelo de Krishnamurthy e Taylor (1985a) para aplicação em colunas de destilação de pratos ou de empacotamento, operações em estado estacionário ou dinâmico, colunas simples ou interligadas e levando em considerando o tipo de regime e a hidráulica na coluna (queda de pressão).

Kooijman e Taylor (1995) descreveram uma modelagem de estágios de não equilíbrio para simulações dinâmicas de colunas de destilação de pratos.

### **2.2.2.1.1 - Sistemas Estudados**

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

Dribika e Sandall (1979) estudaram o sistema benzeno-tolueno-etilbenzeno.

Krishnamurthy e Taylor (1985b) estudaram os seguintes sistemas binários: benzeno-tolueno, etanol-água, acetona-clorofórmio e os seguintes sistemas ternários: benzeno-tolueno-etilbenzeno, 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 al. (1987) apresentaram as seguintes simulações: destilação de uma mistura não ideal (metanol-isopropanol-água) em colunas de empacotamento e destilação de mistura de hidrocarbonetos em escala comercial em colunas de pratos.

Em Powers et al. (1988) os seguintes sistemas foram estudados: acetona-metanol-água, etanol-tercbutanol-água, metanol-isopropanol-água.

Biardi e Grottoli (1989) estudaram os seguintes sistemas: metano-etano-propano-propeno-isobutano-butenol-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.

#### **2.2.2.2 - 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 al. (1987) estudaram a absorção de gases ácidos utilizando metanol em uma coluna de empacotamento.

Grottoli et al. (1991) também descreveram uma modelagem de estágios de não equilíbrio aplicada a absorção no estado estacionário e aplicaram na simulação de 2

casos: 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 utilizando uma corrente líquida de um óleo de hidrocarbonetos.

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

### **2.2.2.3 - DESTILAÇÃO EXTRATIVA**

Waggoner e Burkhart (1978), Ricker e Grens (1974) e Krishnamurthy e Taylor (1985a) descreveram o modelo de estágios de não equilíbrio aplicado à destilação extrativa em estado estacionário.

Taylor et al. (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 e o sistema estudado foi a separação do n-heptano e tolueno utilizando fenol.

Barros (1996) está estudando a separação do sistema etanol-água utilizando etileno glicol como solvente.

### **2.2.2.4 - EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO**

Pollack e Johnson (1970), Dun e Inghan (1972), Jones e Wilkinson (1973) e Waggoner e Burkhart (1978), descreveram o modelo de estágios de não equilíbrio aplicado à extração líquido-líquido em estado estacionário e aplicaram para o sistema

água-ácido acético-metil isobutil cetona.

### **2.2.3 - CONCLUSÃO**

O modelo de estágios de não equilíbrio descrito por Krishnamurthy e Taylor (1985a) foi tomado como base, nesse trabalho, para o desenvolvimento do algoritmo.

Vários estudos vêm sendo feitos utilizando a modelagem de estágios de não equilíbrio e os resultados obtidos vêm demonstrando o grande potencial dessa modelagem na simulação e “design” de processos de separação.

## **CAPÍTULO 3**

### **MODELAGEM DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO**

#### **3.1 - INTRODUÇÃO**

A característica básica da modelagem de estágios de não equilíbrio é a consideração da não existência de equilíbrio entre as fases líquida e vapor que deixam cada estágio.

O equilíbrio termodinâmico é assumido apenas na interface líquido-vapor que separa as duas fases em contato. Nas equações que descrevem o processo estão incluídas 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.

Como os processos de transferência na interface são considerados explicitamente, as incertezas resultantes do uso das eficiências como na abordagem de equilíbrio, são

eliminadas.

O objetivo desse capítulo é descrever o modelo de estágios de não equilíbrio de um processo de separação contracorrente multicomponente em estado estacionário e um método para resolver o sistema de equações resultantes.

### 3.2 - EQUACIONAMENTO

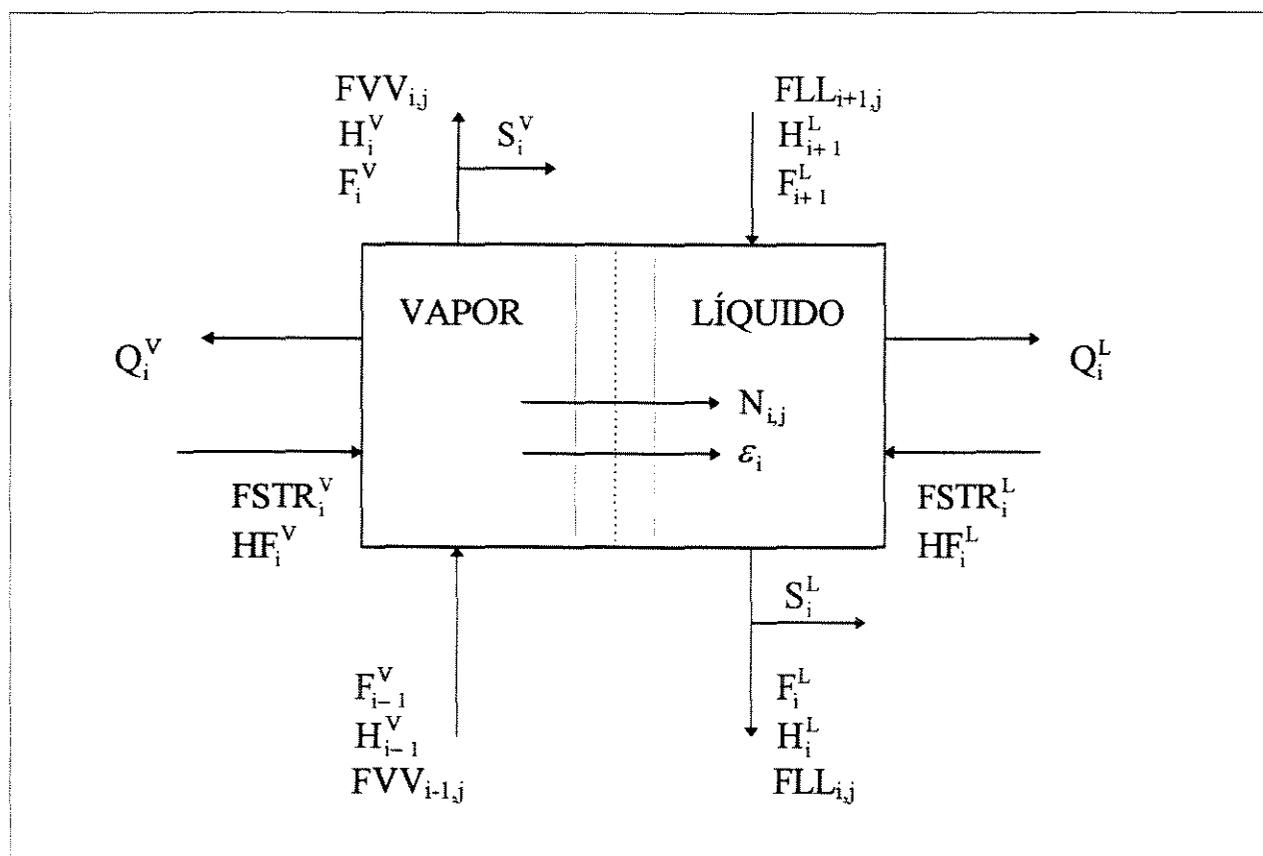


Figura 3-1 - Representação Esquemática do Modelo de Estágios de Não Equilíbrio

onde  $i$  estágio  
 $j$  componente  
 $F$  fluxo molar total (moles/s)

FKV	fração de vapor na alimentação
FLL	fluxo do componente na fase líquida (moles/s)
FSTR	fluxo do componente na alimentação (moles/s)
FVV	fluxo do componente na fase vapor (moles/s)
H	entalpia total (J/s)
HF	entalpia total da alimentação (J/s)
N	fluxo total de transferência de massa entre as fases (moles/s)
Q	calor removido (J/s)
S	fluxo total na saída lateral (moles/s)
$\epsilon$	fluxo total de transferência de energia entre as fases (J/s)
L	fase líquida
V	fase vapor

Considerando-se um estágio  $i$  de uma coluna de destilação contracorrente multicomponente, verifica-se a existência de duas fases que não estão em equilíbrio havendo, portanto, transferências de massa e energia através da interface comum (representada na figura 3-1 pela linha pontilhada).

O estágio está em equilíbrio mecânico, ou seja, pressão constante ( $P_i^V = P_i^L = P_i^I$ ). São dadas as saídas e alimentações laterais de vapor e líquido e adição ou remoção de energia em cada estágio.

Considerando-se estado estacionário, as equações que descrevem o fenômeno são:

BALANÇO DE MASSA POR COMPONENTE NA FASE LÍQUIDA:

$$BM_{i,j}^L = FLL_{i,j} \cdot \left( 1 + \frac{S_i^L}{F_i^L} \right) - FLL_{i+1,j} - FSTR_{i,j} \cdot (1 - FKV_i) - N_{i,j}^L = 0 \quad (3-1)$$

$$\text{FSTR}_{i,j} = \text{FSTR}_{i,j}^L + \text{FSTR}_{i,j}^V \quad (3-2)$$

$$\text{FSTR}_{i,j}^L = \text{FSTR}_{i,j} \cdot (1 - \text{FKV}_i) \quad (3-3)$$

$$\text{FSTR}_{i,j}^V = \text{FSTR}_{i,j} \cdot \text{FKV}_i \quad (3-4)$$

BALANÇO DE MASSA POR COMPONENTE NA FASE VAPOR:

$$\text{BM}_{i,j}^V = \text{FVV}_{i,j} \cdot \left( 1 + \frac{S_i^V}{F_i^V} \right) - \text{FVV}_{i-1,j} - \text{FKV}_i \cdot \text{FSTR}_{i,j} + N_{i,j}^V = 0 \quad (3-5)$$

BALANÇO DE ENERGIA NA FASE VAPOR:

$$\text{BE}_i^V = \left( 1 + \frac{S_i^V}{F_i^V} \right) \cdot H_i^V - \text{HF}_i^V - H_{i+1}^V + Q_i^V + \varepsilon_i^V = 0 \quad (3-6)$$

BALANÇO DE ENERGIA NA FASE LÍQUIDA:

$$\text{BE}_i^L = \left( 1 + \frac{S_i^L}{F_i^L} \right) \cdot H_i^L - \text{HF}_i^L - H_{i+1}^L + Q_i^L - \varepsilon_i^L = 0 \quad (3-7)$$

Convencionou-se que as transferências de massa e energia que se dão da fase vapor para a fase líquida são positivas.

## EQUAÇÕES NA INTERFACE:

A interface é considerada uniforme, não há resistência ao transporte de massa e energia, ou seja, não existe acúmulo de massa e energia; há o equilíbrio termodinâmico (teoria das duas resistências).

## BALANÇOS DE MASSA POR COMPONENTE NA INTERFACE:

Do Balanço de Massa Global para as duas fases:

$$BM_{i,j} = \left(1 + \frac{S_i^V}{F_i^V}\right) \cdot FVV_{i,j} + \left(1 + \frac{S_i^L}{F_i^L}\right) \cdot FLL_{i,j} - FVV_{i-1,j} - FLL_{i+1,j} - FSTR_{i,j} = 0 \quad (3-8)$$

$$BM_{i,j} = BM_{i,j}^L + BM_{i,j}^V \quad (3-9)$$

$$N_{i,j}^L - N_{i,j}^V = 0 \quad (3-10)$$

$$N_{i,j} = N_{i,j}^L = N_{i,j}^V \quad (3-11)$$

$$RF_{i,j}^V = N_{i,j} - N_{i,j}^V = 0 \quad \text{onde } j=1 \text{ a } nc-1 \quad (3-12)$$

$$RF_{i,j}^L = N_{i,j} - N_{i,j}^L = 0 \quad \text{onde } j=1 \text{ a } nc-1 \quad (3-13)$$

$N_{i,j}^L$  e  $N_{i,j}^V$  são os fluxos molares entre as fases líquida e interface e vapor e interface, respectivamente, calculados separadamente.

## BALANÇO DE ENERGIA NA INTERFACE:

Do balanço de energia global têm-se:

$$BE_i = \left(1 + \frac{S_i^V}{F_i^V}\right) \cdot H_i^V + \left(1 + \frac{S_i^L}{F_i^L}\right) \cdot H_i^L - HF_i - H_{i-1}^V - H_{i+1}^L + Q_i^V + Q_i^L = 0 \quad (3-14)$$

$$HF_i = HF_i^V + HF_i^L \quad (3-15)$$

$$BE_i^I = \varepsilon_i^V - \varepsilon_i^L = 0 \quad (3-16)$$

## RELAÇÃO DE EQUILÍBRIO POR COMPONENTE:

$$RE_{i,j} = Keq_{i,j} \cdot x_{i,j}^I - y_{i,j}^I = 0 \quad (3-17)$$

onde  $Keq_{i,j} = Keq_{i,j}(x_{i,j}^I, y_{i,j}^I, T_i^I, P_i)$

## SOMATÓRIOS:

$$SO_i^V = \sum_{j=1}^{nc} y_{i,j}^I - 1 = 0 \quad (3-18)$$

$$SO_i^L = \sum_{j=1}^{nc} x_{i,j}^I - 1 = 0 \quad (3-19)$$

### 3.3 - VARIÁVEIS E FUNÇÕES NA MODELAGEM DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO

No modelo de estágios de equilíbrio o número de equações e variáveis são  $(2nc+1)$  por estágio.

As funções são :  $( BM_{i,1} \dots BM_{i,nc} , RE_{i,1} \dots RE_{i,nc} , BE_i )$

As variáveis são :  $( FLL_{i,1} \dots FLL_{i,nc} , T_i , FVV_{i,1} \dots FVV_{i,nc} )$

No modelo de estágios de não equilíbrio o número de equações e variáveis são  $5nc+3$  por estágio.

As funções são:

$( BM_{i,1}^L \dots BM_{i,nc}^L , BM_{i,1}^V \dots BM_{i,nc}^V , BE_i^L , RE_{i,1} \dots RE_{i,nc} , RF_{i,1}^V \dots RF_{i,nc-1}^V , SO_i^V , RF_{i,1}^L \dots RF_{i,nc-1}^L , SO_i^L , BE_i^V , BE_i^I )$

As variáveis são:

$( FLL_{i,1} \dots FLL_{i,nc} , T_i^L , FVV_{i,j} \dots FVV_{i,nc} , N_{i,1} \dots N_{i,nc} , y_1^I \dots y_{nc}^I , x_1^I \dots x_{nc}^I , T_i^V , T_i^I )$

### 3.4 - RELAÇÕES DE TRANSPORTE

#### 3.4.1 - FLUXO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

A determinação do fluxo de transferência de massa na interface é discutida de maneira geral, pois modelos para estimar as taxas de transferência de massa em cada possível regime de fluxo não são disponíveis.

A transferência de massa é um processo direcionado pelo 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. 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.

$$N_{i,j}^V = \int n_{i,j}^V \cdot da_i = n_{i,j}^V \cdot a_i \quad (3-20)$$

$$N_{i,j}^L = \int n_{i,j}^L \cdot da_i = n_{i,j}^L \cdot a_i \quad (3-21)$$

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):

$$n_{i,j}^V = \sum_{k=1}^{nc-1} K_{i,j,k}^V \cdot (y_{i,k} - y_{i,k}^I) + y_{i,j} \cdot n_i^T \quad \text{onde } j = 1 \text{ a } nc-1 \quad (3-22)$$

$$n_{i,j}^L = \sum_{k=1}^{nc-1} K_{i,j,k}^L \cdot (x_{i,k}^I - x_{i,k}) + x_{i,j} \cdot n_i^T \quad \text{onde } j = 1 \text{ a } nc-1 \quad (3-23)$$

$$n_i^T = \sum_{j=1}^{nc} n_{i,j} \quad (3-24)$$

Portanto,

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

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

Substituindo-se as equações (3-22) e (3-23) nas equações (3-20) e (3-21), respectivamente:

$$N_{i,j}^V = \sum_{k=1}^{nc-1} K_{i,j,k}^V \cdot a_i \cdot (y_{i,k} - y_{i,k}^I) + y_{i,j} \cdot N_i^T \quad \text{onde } j = 1 \text{ a } nc-1 \quad (3-25)$$

$$N_{i,j}^L = \sum_{k=1}^{nc-1} K_{i,j,k}^L \cdot a_i \cdot (x_{i,k}^I - x_{i,k}) + x_{i,j} \cdot N_i^T \quad \text{onde } j = 1 \text{ a } nc-1 \quad (3-26)$$

$$N_i^T = \sum_{j=1}^{nc} N_{i,j} \quad (3-27)$$

Portanto,

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

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

$K_{i,j,k}^V$  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 misturas multicomponentes 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 “coeficiente de transferência de massa e área interfacial”, também conhecido como coeficiente de capacidade ou coeficientes volumétrico.

### 3.4.1.1 - COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA MULTICOMPONENTE NA FASE VAPOR

A equação (3-25) para o cálculo do fluxo de transferência de massa multicomponente na fase vapor é escrita na forma matricial:

$$[N^V]_i = [K^V]_i \cdot a_i \cdot [y - y^J]_i + N_i^T \cdot [y]_i \quad (3-28)$$

$[N^V]_i$  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  $[y-y^T]_i$  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 que estão implícitos nos fluxos:

$$[K^V]_{i,a_i} = [G^B]_{i,a_i}^{-1} \cdot a_i \cdot [G^A]_{i,a_i} \cdot \{ \exp[G^A]_{i,a_i} - [I] \}^{-1} \quad (3-29)$$

$$[G^B]_{i,a_i} / a_i = [G]_{i,a_i} \quad \text{onde } m_{i,j} = y_{i,j} \quad (3-30)$$

$$[G^A]_{i,a_i} = [G]_{i,a_i} \quad \text{onde } m_{i,j} = N_{i,j} \quad (3-31)$$

$[G^A]_{i,a_i}$  e  $[G^B]_{i,a_i}$  são definidos a partir da matriz geral  $[G]$  formada pelos elementos:

$$G_{i,j,j} = \frac{m_{i,j}}{kb_{i,j,nc}^V \cdot a_i} + \sum_{k=1}^{nc} \frac{m_{i,k}}{kb_{i,j,k}^V \cdot a_i} \quad k \neq j \text{ e } j = 1 \text{ a } nc-1 \quad (3-32)$$

$$G_{i,j,k} = -m_{i,j} \cdot \left( \frac{1}{kb_{i,j,k}^V \cdot a_i} - \frac{1}{kb_{i,j,nc}^V \cdot a_i} \right) \quad k \neq j \text{ e } j = 1 \text{ a } nc-1 \quad (3-33)$$

Pelas equações (3-32) e (3-33) verifica-se que para se calcular os coeficientes de transferência de massa multicomponente é necessário o conhecimento dos coeficientes de

transferência de massa multicomponente é necessário o conhecimento dos coeficientes de transferência de massa binários na fase vapor e área interfacial.

### 3.4.1.1.1 - COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA BINÁRIO NA FASE VAPOR

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

Para uma coluna de pratos:

$$kb_{i,j,k}^V \cdot a_i = \frac{(0,776 + 0,04567 \cdot HW - 0,2377 \cdot 10^{-1/2} \cdot F_i^F + 87,319 \cdot 10^{-6} \cdot L_i^F)}{\left( \frac{10^{-2} \cdot \mu_i^{mist,V}}{\rho_i^{mist,V} \cdot DIF_{i,j,k}^V} \right)^{0,5}} F_i^V \quad (3-34)$$

$$F_i^F = \frac{F_i^V \cdot PM_i^{mist,V} \cdot \sqrt{\rho_i^{mist,V}}}{\rho_i^{mist,V} \cdot AREA} \quad (3-35)$$

$$L_i^F = \frac{F_i^L \cdot PM_i^{mist,L}}{\rho_i^{mist,L} \cdot EM} \quad (3-36)$$

onde  $PM_i^{mist,V}$  é calculado pela equação (5-11):

$$PM_i^{mist,V} = \sum_{j=1}^{nc} y_{i,j} \cdot PM_j \quad (5-11)$$

$$PM_i^{mist.L} = \sum_{j=1}^{nc} x_{i,j} \cdot PM_j \quad (3-37)$$

HW é a altura do vertedor, EM é o espaçamento médio para o fluxo do líquido e AREA é a área de borbulhamento. Para uma melhor visualização dessas variáveis, pode-se verificar as figuras 3-2 e 3-3, nesse capítulo.

### 3.4.1.2 - 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:

$$[N^L]_i = [K^L]_i a_i \cdot [x^I - x]_i + N_i^T [x]_i \quad (3-38)$$

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

$$[K^L]_i \cdot a_i = [G^B]_i^{-1} \cdot a_i \cdot [G^C]_i \cdot [G^D]_i \quad (3-39)$$

$$[G^D]_i = [G^E]_i \cdot \{\exp[G^E]_i\} \cdot \{\exp[G^E]_i - [I]\}^{-1} \quad (3-40)$$

$$[G^E]_i = [G^C]_i^{-1} \cdot [G^A]_i \quad (3-41)$$

$$[G^B]_i / a_i = [G]_i \quad \text{onde } m_{i,j} = x_{i,j} \quad (3-42)$$

$$[G^A]_i = [G]_i \quad \text{onde } m_{i,j} = N_{i,j} \quad (3-43)$$

Os elementos  $[G]_i$  são dados por:

$$G_{i,j,j} = \frac{m_{i,j}}{kb_{i,j,nc}^L \cdot a_i} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^{nc} \frac{m_{i,k}}{kb_{i,j,k}^L \cdot a_i} \quad k \neq j \text{ e } j = 1 \text{ a } nc-1 \quad (3-44)$$

$$G_{i,j,k} = -m_{i,j} \cdot \left( \frac{1}{kb_{i,j,k}^L \cdot a_i} - \frac{1}{kb_{i,j,nc}^L \cdot a_i} \right) \quad k \neq j \text{ e } j = 1 \text{ a } nc-1 \quad (3-45)$$

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

$$G_{i,j,k}^C = \frac{x_{i,j}}{x_{i,k}} \cdot \frac{\partial \ln \gamma_{i,j}}{\partial \ln x_{i,k}} \quad j = 1 \text{ a } nc-1 \text{ e } k = 1 \text{ a } nc-1 \quad (3-46)$$

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.

### 3.4.1.2.1 - Coeficiente de Transferência de Massa Binário na Fase Líquida

Utilizando o método retirado da AIChE (King, 1980), para colunas de pratos:

$$kb_{i,j,k}^L \cdot a_i = \left(4,124 \cdot 10^4 \cdot DIF_{i,j,k}^L\right)^{0,5} \cdot \left(0,21313 \cdot 10^{-1/2} \cdot F_i^F + 0,15\right) \cdot t_i^L \cdot F_i^L \quad (3-47)$$

O tempo de contato médio do líquido é dado por:

$$t_i^L = 1,2002 \cdot HU_i \cdot \frac{Z_L}{L_i^F} \quad (3-48)$$

O “hold up” do líquido no prato é dado por:

$$HU_i = 0,0254 \cdot (1,65 + 7,4803 \cdot HW + 80,478 \cdot L_i^F - 0,5328 \cdot F_i^F) \quad (3-49)$$

onde  $Z_L$  é a distância média percorrida pelo líquido,  $F_i^F$  é calculado através da equação (3-35) e  $L_i^F$  é calculado através da equação (3-36).

### 3.4.2 - “DESIGN” DA COLUNA

Os valores da altura e comprimento do vertedor, distância percorrida pelo líquido no prato, espaçamento médio para o fluxo do líquido e área de borbulhamento são valores que podem ser medidos em uma coluna existente.

As figuras (3-2) e (3-3) servem para se ter uma melhor visualização do significado de algumas das variáveis de “design” da coluna. A distância percorrida pelo líquido ( $Z_L$ ) é a própria distância entre os vertedores de entrada e saída. O espaçamento máximo para o fluxo do líquido é o diâmetro do prato e o mínimo é o comprimento do vertedor, logo, o espaçamento médio para o fluxo do líquido (EM) deve ser um valor entre  $d$  e  $LW$ .

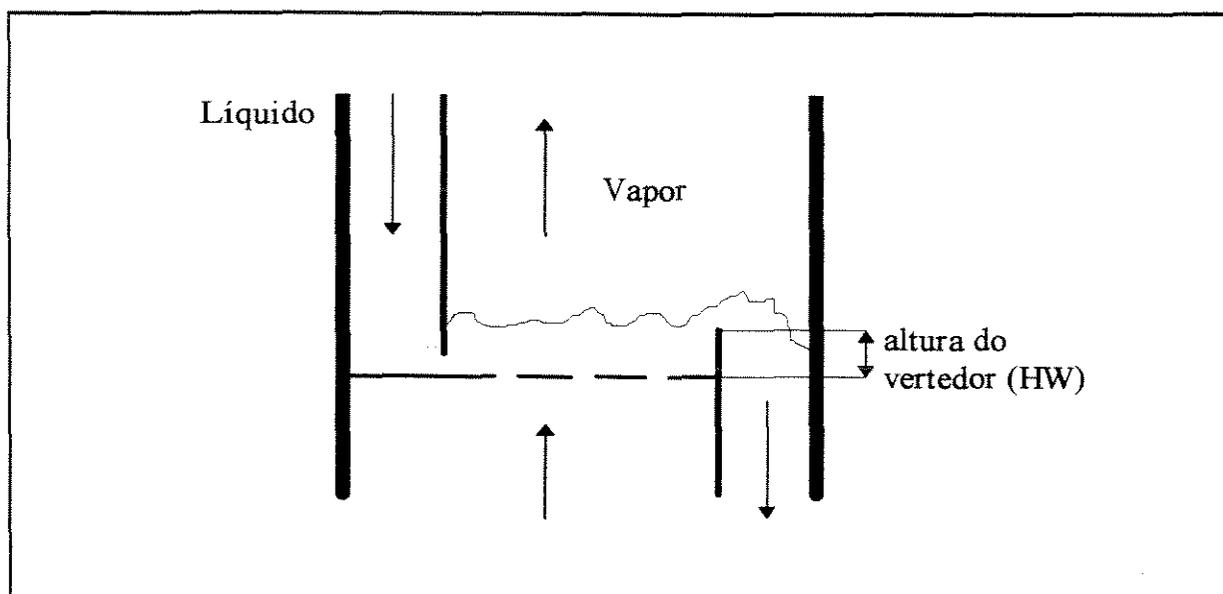


Figura 3-2 : Representação de um prato

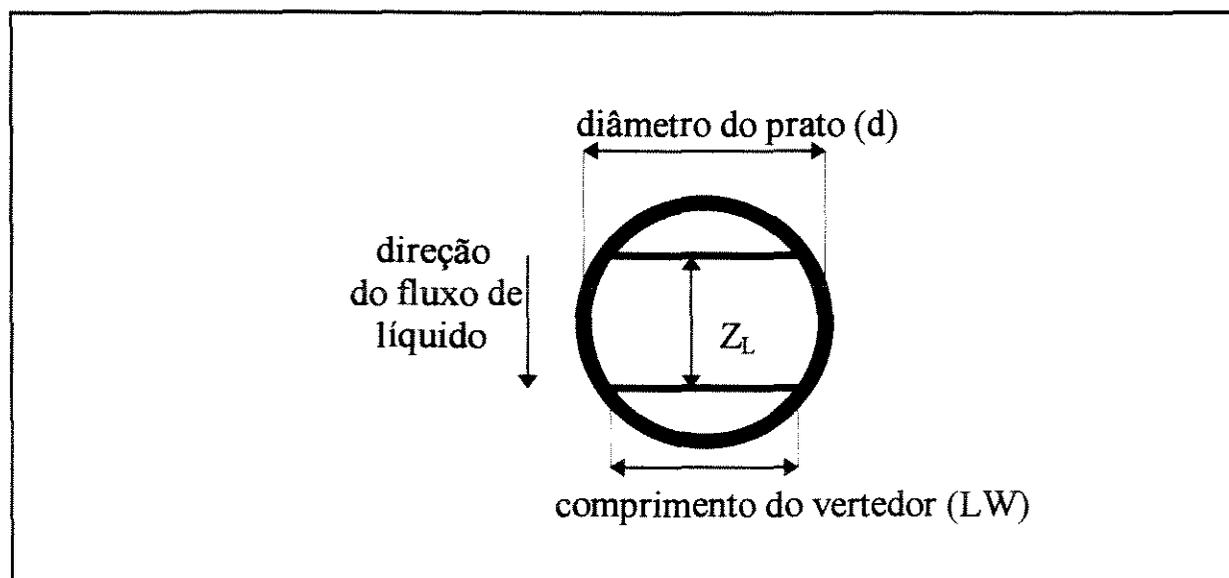


Figura 3-3 : Representação de um prato

Nesse trabalho, no caso de uma simulação em que esses dados não são conhecidos, esses valores foram fixados através das seguintes relações deduzidas a partir de detalhes de construção de pratos verificados em várias referências (Smith, 1963, Gardner e McLean, 1969; Gani e Ruiz, 1987; Yu e Luyben, 1987; Ranzi et al., 1987; Gorak, 1987;

Kister e Haas, 1987; Kalbassi et al., 1987; Porter et al, 1987):

diâmetro do prato  $\rightarrow d$

$$\text{altura do vertedor} \rightarrow HW = 0,05.d \quad (3-50)$$

$$\text{distância média percorrida pelo líquido} \rightarrow Z_L = 0,70.d \quad (3-51)$$

$$\text{espaçamento médio para fluxo de líquido} \rightarrow EM = 0,70.d \quad (3-52)$$

$$\text{área de borbulhamento} \rightarrow AREA = 0,75. \pi. d^2 / 4 \quad (3-53)$$

### 3.4.3 - FLUXO DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA

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

$$\varepsilon_i^V = \int e_i^V . da_i = e_i^V . a_i \quad (3-54)$$

$$\varepsilon_i^L = \int e_i^L . da_i = e_i^L . a_i \quad (3-55)$$

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

Fase Vapor :

$$e_i^V = q_i^V + \sum_{j=1}^{nc} n_{i,j} . \bar{H}_{i,j}^V \quad (3-56)$$

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

$$q_i^V = hc_i^V . (T_i^V - T_i^L) \quad (3-57)$$

Introduzindo-se as equações (3-56) e (3-57) na equação(3-54):

$$\varepsilon_i^V = hc_i^V \cdot a_i \cdot (T_i^V - T_i^I) + \sum_{j=1}^{nc} N_{i,j} \cdot \bar{H}_{i,j}^V \quad (3-58)$$

Na fase vapor é considera a correção de Ackerman para fluxos mássicos altos (Sherwood et al., 1975):

$$\varepsilon_i^V = hc_i^V \cdot a_i \cdot \left( \frac{\beta_i^V}{e^{\beta_i^V} - 1} \right) \cdot (T_i^V - T_i^I) + \sum_{j=1}^{nc} N_{i,j} \cdot \bar{H}_{i,j}^V \quad (3-59)$$

$$\beta_i^V = \sum_{j=1}^{nc} \left( \frac{N_{i,j} \cdot Cp_{i,j}^V}{hc_i^V \cdot a_i} \right) \quad (3-60)$$

A consideração da constante de Ackerman é importante, uma vez que a presença de transferência de massa pode aumentar ou diminuir o fluxo de calor condutivo, dependendo da direção da transferência de massa.

Fase Líquida:

$$e_i^L = q_i^L + \sum_{j=1}^{nc} n_{i,j} \cdot \bar{H}_{i,j}^L \quad (3-61)$$

$$q_i^L = hc_i^L \cdot (T_i^I - T_i^L) \quad (3-62)$$

Na fase líquida, a correção de Ackerman para fluxos mássicos altos é ignorada (Krishnamurthy e Taylor, 1985b) pois é um valor próximo de 1 e, geralmente, a resistência à transferência de energia na fase líquida é muito menor que na fase vapor.

Introduzindo-se as equações (3-61) e (3-62) na equação(3-55):

$$\varepsilon_i^L = hc_i^L \cdot a_i \cdot (T_i^I - T_i^L) + \sum_{j=1}^{nc} N_{i,j} \cdot \bar{H}_{i,j}^L \quad (3-63)$$

Portanto,

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

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

onde  $hc_i^V$  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.

### 3.4.3.1 - COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA NA FASE VAPOR

Para o cálculo do coeficiente de transferência de calor na fase vapor é utilizada a analogia de Chilton-Colburn (Welty et al., 1984) que relaciona a média dos coeficientes de transferência de massa binários com  $hc^V$  (Bird et al., 1960).

$$hc_i^V = (kb_{i,j,k}^V)^{\text{medio}} \cdot Cp_i^{\text{mist.V}} \cdot (Le_i^V)^{2/3} \quad (3-64)$$

Introduzindo a área interfacial ( $a_i$ ) na equação:

$$hc_i^V \cdot a_i = (kb_{i,j,k}^V \cdot a_i)^{\text{medio}} \cdot Cp_i^{\text{mist.V}} \cdot (Le_i^V)^{2/3} \quad (3-65)$$

$$Le_i^V = \frac{ct_i^{\text{mist.V}} \cdot PM_i^{\text{mist.V}}}{\rho_i^{\text{mist.V}} \cdot Cp_i^{\text{mist.V}} \cdot (DIF_{i,j,k}^V)^{\text{medio}}} \quad (3-66)$$

$$\left(kb_{i,j,k}^V \cdot a_i\right)_{\text{medio}} = \frac{\sum_{j=1}^{nc} \sum_{k=1}^{nc} kb_{i,j,k}^V \cdot a_i \cdot y_{i,j} \cdot y_{i,k}}{\sum_{j=1}^{nc} \sum_{k=1}^{nc} y_{i,j} \cdot y_{i,k}} \quad \text{onde } k \neq j \quad (3-67)$$

$$\left(DIF_{i,j,k}^V\right)_{\text{medio}} = \frac{\sum_{j=1}^{nc} \sum_{k=1}^{nc} DIF_{i,j,k}^V \cdot y_{i,j} \cdot y_{i,k}}{\sum_{j=1}^{nc} \sum_{k=1}^{nc} y_{i,j} \cdot y_{i,k}} \quad \text{onde } k \neq j \quad (3-68)$$

onde  $PM_i^{\text{mist},V}$  é calculado pela equação (5-11).

### 3.4.3.2 - COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA NA FASE LÍQUIDA

Na fase líquida, o cálculo de  $hc_i^L$  é feito utilizando a analogia da penetração, de grande aplicação para a fase líquida, em sistemas gás-líquido (Bird et al., 1960 e Sherwood et al., 1975).

$$hc_i^L = \left(kb_{i,j,k}^L\right)_{\text{medio}} \cdot Cp_i^{\text{mist},L} \cdot \sqrt{\frac{\alpha_i}{\left(DIF_{i,j,k}^L\right)_{\text{medio}}}} \quad (3-69)$$

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

$$hc_i^L \cdot a_i = \left(kb_{i,j,k}^L \cdot a_i\right)_{\text{medio}} \cdot Cp_i^{\text{mist},L} \cdot \sqrt{\frac{\alpha_i}{\left(DIF_{i,j,k}^L\right)_{\text{medio}}}} \quad (3-70)$$

$$\alpha_i = \frac{c_{t_i}^{\text{mist,L}} \cdot PM_i^{\text{mist,L}}}{\rho_i^{\text{mist,L}} \cdot Cp_i^{\text{mist,L}}} \quad (3-71)$$

$$\left( kb_{i,j,k}^L \cdot a_i \right)_{\text{medio}} = \frac{\sum_{j=1}^{\text{nc}} \sum_{k=1}^{\text{nc}} kb_{i,j,k}^L \cdot a_i \cdot X_{i,j} \cdot X_{i,k}}{\sum_{j=1}^{\text{nc}} \sum_{k=1}^{\text{nc}} X_{i,j} \cdot X_{i,k}} \quad (3-72)$$

$$\left( DIF_{i,j,k}^L \right)_{\text{medio}} = \frac{\sum_{j=1}^{\text{nc}} \sum_{k=1}^{\text{nc}} DIF_{i,j,k}^L \cdot X_{i,j} \cdot X_{i,k}}{\sum_{j=1}^{\text{nc}} \sum_{k=1}^{\text{nc}} X_{i,j} \cdot X_{i,k}} \quad (3-73)$$

onde  $PM_i^{\text{mist,L}}$  é calculado pela equação (3-37):

$$PM_i^{\text{mist,L}} = \sum_{j=1}^{\text{nc}} x_{i,j} \cdot PM_j \quad (3-37)$$

### 3.4.4 - DEFINIÇÃO DAS MATRIZES DAS DERIVADAS DOS FLUXOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E ENERGIA

#### 3.4.4.1 - DEFINIÇÃO DAS MATRIZES DAS DERIVADAS DOS FLUXOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

As derivadas dos fluxos de transferência de massa nas fases líquida e vapor são calculadas numericamente e armazenadas nas matrizes  $DNL(i,j,k)$  e  $DNV(i,j,k)$ , respectivamente, onde  $i$  é o estágio,  $j$  é o componente e  $k$  é a variável.

## FASE LÍQUIDA:

Para  $j = 1$  a  $nc$  e  $k = 1$  a  $nc$ :

$$DNL(i, j, k) = \frac{\partial N_{ij}^L}{\partial FLL_{ik}} \quad (3-74)$$

$$DNL(i, j, nc+1) = \frac{\partial N_{ij}^L}{\partial T_i^L} \quad (3-75)$$

$$DNL(i, j, k + nc + 1) = \frac{\partial N_{ij}^L}{\partial FVV_{ik}} \quad (3-76)$$

$$DNL(i, j, k + 2.nc + 1) = \frac{\partial N_{ij}^L}{\partial N_{ik}^L} \quad (3-77)$$

$$DNL(i, j, k + 3.nc + 1) = \frac{\partial N_{ij}^L}{\partial y_{ik}^I} \quad (3-78)$$

$$DNL(i, j, k + 4.nc + 1) = \frac{\partial N_{ij}^L}{\partial x_{ik}^I} \quad (3-79)$$

$$DNL(i, j, 5.nc + 2) = \frac{\partial N_{ij}^L}{\partial T_i^V} \quad (3-80)$$

$$DNL(i, j, 5.nc + 3) = \frac{\partial N_{ij}^L}{\partial T_i^I} \quad (3-81)$$

## FASE VAPOR:

Para  $j = 1$  a  $nc$ :

$$DNV(i, j, k) = \frac{\partial N_{ij}^V}{\partial FLL_{ik}} \quad (3-82)$$

$$DNV(i, j, nc+1) = \frac{\partial N_{ij}^V}{\partial T_i^L} \quad (3-83)$$

$$\text{DNV}(i, j, k + \text{nc} + 1) = \frac{\partial N_{ij}^V}{\partial \text{FVV}_{ik}} \quad (3-84)$$

$$\text{DNV}(i, j, k + 2.\text{nc} + 1) = \frac{\partial N_{ij}^V}{\partial N_{ik}} \quad (3-85)$$

$$\text{DNV}(i, j, k + 3.\text{nc} + 1) = \frac{\partial N_{ij}^V}{\partial y_{ik}^I} \quad (3-86)$$

$$\text{DNV}(i, j, k + 4.\text{nc} + 1) = \frac{\partial N_{ij}^V}{\partial x_{ik}^I} \quad (3-87)$$

$$\text{DNV}(i, j, 5.\text{nc} + 2) = \frac{\partial N_{ij}^V}{\partial T_i^V} \quad (3-88)$$

$$\text{DNV}(i, j, 5.\text{nc} + 3) = \frac{\partial N_{ij}^V}{\partial T_i^I} \quad (3-89)$$

#### 3.4.4.2 - DEFINIÇÃO DAS MATRIZES DAS DERIVADAS DOS FLUXOS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA

As derivadas dos fluxos de transferência de energia nas fases líquida e vapor são calculadas numericamente e armazenadas nas matrizes DEL(i,k) e DEV(i,k), respectivamente, onde i é o estágio e k é a variável.

FASE LÍQUIDA:

Para k = 1 a nc:

$$\text{DEL}(i, k) = \frac{\partial \varepsilon_i^L}{\partial \text{FLL}_{ik}} \quad (3-90)$$

$$\text{DEL}(i, \text{nc} + 1) = \frac{\partial \varepsilon_i^L}{\partial T_i^L} \quad (3-91)$$

$$\text{DEL}(i, k + \text{nc} + 1) = \frac{\partial \varepsilon_i^L}{\partial \text{FVV}_{i,k}} \quad (3-92)$$

$$\text{DEL}(i, k + 2.\text{nc} + 1) = \frac{\partial \varepsilon_i^L}{\partial N_{i,k}} \quad (3-93)$$

$$\text{DEL}(i, k + 3.\text{nc} + 1) = \frac{\partial \varepsilon_i^L}{\partial Y_{i,k}^I} \quad (3-94)$$

$$\text{DEL}(i, k + 4.\text{nc} + 1) = \frac{\partial \varepsilon_i^L}{\partial X_{i,k}^I} \quad (3-95)$$

$$\text{DEL}(i, 5.\text{nc} + 2) = \frac{\partial \varepsilon_i^L}{\partial T_i^V} \quad (3-96)$$

$$\text{DEL}(i, 5.\text{nc} + 3) = \frac{\partial \varepsilon_i^L}{\partial T_i^I} \quad (3-97)$$

FASE VAPOR:

Para  $k = 1$  a  $\text{nc}$ :

$$\text{DEV}(i, k) = \frac{\partial \varepsilon_i^V}{\partial \text{FLL}_{i,k}} \quad (3-98)$$

$$\text{DEV}(i, \text{nc} + 1) = \frac{\partial \varepsilon_i^V}{\partial T_i^L} \quad (3-99)$$

$$\text{DEV}(i, k + \text{nc} + 1) = \frac{\partial \varepsilon_i^V}{\partial \text{FVV}_{i,k}} \quad (3-100)$$

$$\text{DEV}(i, k + 2.\text{nc} + 1) = \frac{\partial \varepsilon_i^V}{\partial N_{i,k}} \quad (3-101)$$

$$\text{DEV}(i, k + 3.\text{nc} + 1) = \frac{\partial \varepsilon_i^V}{\partial Y_{i,k}^I} \quad (3-102)$$

$$\text{DEV}(i, k + 4.\text{nc} + 1) = \frac{\partial \varepsilon_i^V}{\partial X_{i,k}^I} \quad (3-103)$$

$$\text{DEV}(i,5.nc+2) = \frac{\partial \varepsilon_i^v}{\partial T_i^v} \quad (3-104)$$

$$\text{DEV}(i,5.nc+3) = \frac{\partial \varepsilon_i^v}{\partial T_i^I} \quad (3-105)$$

### 3.5 - MÉTODO DE SOLUÇÃO DO SISTEMA DE EQUAÇÕES

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

- Método de convergência sequencial - onde as equações são resolvidas em sequência.
- 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 no modelo de equilíbrio e  $5nc+3$  no modelo 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.

#### 3.5.1 - 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.

$$\overline{FD}(\overline{X}) = \begin{bmatrix} \overline{FD}_1 \\ \vdots \\ \overline{FD}_{nst} \end{bmatrix} = 0 \quad (3-106)$$

$$\overline{X} = \begin{bmatrix} \overline{X}_1 \\ \vdots \\ \overline{X}_{nst} \end{bmatrix} \quad (3-107)$$

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 por Newton-Raphson, 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:

$$\overline{FD}(\overline{X}) = 0 \quad (3-108)$$

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:

$$\overline{X}_R = \overline{X}_{R-1} - \frac{\overline{FD}_{R-1}(\overline{X}_{R-1})}{\left( \frac{\partial \overline{FD}}{\partial \overline{X}} \right)} \quad (3-109)$$

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 dado por:

$$\left(\frac{\partial \overline{FD}}{\partial \overline{X}}\right) = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial \overline{FD}_1}{\partial \overline{X}_1}\right) & \left(\frac{\partial \overline{FD}_1}{\partial \overline{X}_2}\right) & \dots & \left(\frac{\partial \overline{FD}_1}{\partial \overline{X}_{nst}}\right) \\ \left(\frac{\partial \overline{FD}_2}{\partial \overline{X}_1}\right) & \left(\frac{\partial \overline{FD}_2}{\partial \overline{X}_2}\right) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \left(\frac{\partial \overline{FD}_{nst}}{\partial \overline{X}_{nst}}\right) \end{bmatrix} \quad (3-110)$$

$$\left(\frac{\partial \overline{FD}_i}{\partial \overline{X}_{ii}}\right) = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial \overline{FD}_{i,1}}{\partial \overline{X}_{ii,1}}\right) & \left(\frac{\partial \overline{FD}_{i,1}}{\partial \overline{X}_{ii,2}}\right) & \dots & \left(\frac{\partial \overline{FD}_{i,1}}{\partial \overline{X}_{ii,neq}}\right) \\ \left(\frac{\partial \overline{FD}_{i,2}}{\partial \overline{X}_{ii,1}}\right) & \left(\frac{\partial \overline{FD}_{i,2}}{\partial \overline{X}_{ii,2}}\right) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \left(\frac{\partial \overline{FD}_{i,nst}}{\partial \overline{X}_{ii,neq}}\right) \end{bmatrix} \quad (3-111)$$

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.

$$\left(\frac{\partial \overline{FD}}{\partial \overline{X}}\right) = \begin{bmatrix} B_1 & C_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ A_2 & B_2 & C_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A_3 & & & & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & & & & & & 0 & 0 \\ 0 & 0 & & & & & & 0 & 0 \\ 0 & 0 & & & & & & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & & & & & C_{nst-2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A_{nst-1} & B_{nst-1} & C_{nst-1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A_{nst} & B_{nst} \end{bmatrix} \quad (3-112)$$

$$A_i = \left(\frac{\partial \overline{FD}_i}{\partial \overline{X}_{i-1}}\right) \quad (3-113)$$

$$B_i = \left(\frac{\partial \overline{FD}_i}{\partial \overline{X}_i}\right) \quad (3-114)$$

$$C_i = \left(\frac{\partial \overline{FD}_i}{\partial \overline{X}_{i+1}}\right) \quad (3-115)$$

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 for a estimativa inicial melhor será o resultado. Estimativas iniciais muito afastadas podem levar o método a falhar na convergência.

### 3.6 - CONCLUSÃO

A base da modelagem de estágios de não equilíbrio é que as equações de conservação de massa e energia são escritas para cada fase e são conectadas pelas

equações de balanços de massa, energia e equilíbrio termodinâmico na interface.

Os processos simultâneos de transferência de massa e energia na interface são modelados pelas equações de fluxos de transferência onde efeitos interfaciais são ignorados.

Os fluxos de transferência de massa multicomponentes envolvendo as fases líquida e vapor são descritos pelas equações de Maxwell-Stefan e resolvidos pelo método de Krishna e Standart (1979).

O modelo de estágios de não equilíbrio consiste de equações algébricas não lineares onde as matrizes Jacobianas são esparsas como no modelo de estágios de equilíbrio. O método de Newton-Raphson que é muito versátil e robusto é utilizado da mesma maneira que no modelo de estágios de equilíbrio.

Neste capítulo, fica evidente a importância no cálculo do produto coeficiente de transferência de massa binário e área interfacial, uma vez que os coeficientes de transferência de massa multicomponente e energia são funções do mesmo. A exatidão dos perfis apresentados pelo modelo de estágios de não equilíbrio está diretamente ligada à exatidão da correlação utilizada para o cálculo destes valores. Nesse trabalho, o produto “coeficiente de transferência de massa binário e a área interfacial” é calculado diretamente por uma correlação retirada da AIChE (King, 1980).

## **CAPÍTULO 4**

### **ALGORITMO DO MODELO DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO**

#### **4.1- INTRODUÇÃO**

Nesse capítulo será mostrado o algoritmo desenvolvido para a simulação de colunas de destilação em estado estacionário, utilizando o modelo de estágios de não equilíbrio descrito anteriormente. O nome do programa desenvolvido, baseado no algoritmo descrito nesse capítulo, é DISNON.

#### **4.2 - ALGORITMO PARA A SIMULAÇÃO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO**

O algoritmo foi desenvolvido para a simulação de uma coluna de destilação em estado estacionário utilizando a modelagem de estágios de não equilíbrio descrita no capítulo 3. Cada um dos itens do algoritmo é explicado detalhadamente neste capítulo.

Algoritmo do programa DISNON para a simulação de uma coluna de destilação utilizando o modelo de estágios de não equilíbrio

- 1- Ler os dados de entrada (valores necessários para o cálculo das propriedades físicas, de transporte e termodinâmicas, especificações da coluna (número de pratos, prato de alimentação, razão de refluxo, vazão de destilado, vazão de alimentação, produto de fundo, calores fornecidos, tipo de condensador, pressão da coluna, diâmetro do prato, altura do vertedor, etc) e sistema a ser separado (componentes)).
- 2- Estimar os perfis de composição e temperatura iniciais.
- 3- Determinar os valores de entalpia das fases líquida e vapor, constante de equilíbrio e fluxos de transferência de massa e energia nas fases vapor e líquida. Calcular as derivadas desses valores, com relação às variáveis independentes.
- 4- Estabelecer as funções discrepância (definição das matrizes D), determinar os elementos da matriz Jacobiana (definição das matrizes A, B, C ) e resolver o sistema de bloco tridiagonal.
- 5- Determinar as correções das variáveis independentes (método de Newton-Raphson).
- 6- Verificar a tolerância. Se a tolerância for atingida ir para o item 7 caso contrário retornar ao item 3.
- 7- Saída dos Resultados.

#### 4.2.1 - ENTRADA DE DADOS

Os dados necessários para o cálculo das propriedades físicas e termodinâmicas dependem das equações, modelos ou correlações utilizadas. As propriedades físicas e

termodinâmicas calculadas no modelo de estágios de não equilíbrio e os dados necessários para tais cálculos constam no capítulo 5 deste trabalho.

Apesar do número de equações na modelagem de não equilíbrio ser maior ( $5nc+3$ ) que na do equilíbrio ( $2nc+1$ ), o número de graus de liberdade é o mesmo e, portanto, todos os dados fornecidos normalmente numa simulação de estágios de equilíbrio (número de estágios, localização do estágio de alimentação, vazão de alimentação, composição e temperatura da alimentação, razão de refluxo, vazão de destilado ou produto de fundo, entre outras) devem ser especificadas para uma simulação de estágios de não equilíbrio equivalente.

Em adição, um número de parâmetros do equipamento devem ser especificados (diâmetro da coluna, altura do vertedor, área de borbulhamento, etc), para calcular os coeficientes de transferência de massa e energia. Maiores detalhes sobre os dados de “design” da coluna que devem ser especificados, constam no capítulo 3, ítem 3.4.2.

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 energia e na hidráulica do prato. A especificação de uma vazão inapropriada para as características hidráulicas da coluna, pode significar que a coluna irá alagar (Smith, 1963).

#### **4.2.2 - ESTIMATIVA INICIAL DOS PERFIS DE COMPOSIÇÃO E TEMPERATURA**

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 de estágios de não equilíbrio (Fredenslund et al., 1977).

As composições iniciais nos seios das fases líquida e vapor ( $FLL_{i,j}$ ,  $FVV_{i,j}$ ) para a modelagem de estágios de não equilíbrio são igualadas às composições obtidas com a modelagem de estágios de equilíbrio.

As frações molares da 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 líquida e portanto  $N_{i,j}$  é positivo e se  $Keq_{i,j} > 1$  então 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 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 volátil e os fluxos totais iniciais são calculados assumindo fluxos constantes de estágio para estágio.

### **4.2.3 - CÁLCULO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E FLUXOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E ENERGIA**

Os cálculos das propriedades termodinâmicas são descritos no capítulo 5 e os cálculos dos fluxos de transferência de massa e energia são explicados no capítulo 3.

#### **4.2.4 - FORMULAÇÃO E RESOLUÇÃO DO SISTEMA DE EQUAÇÕES**

Todos os elementos para a construção das matrizes D, B, A, C são mostrados nesse capítulo, item 4.3 (Naphtali e Sandholm, 1971).

As equações que descrevem o processo são resolvidas simultaneamente e o algoritmo para a resolução da matriz tridiagonal é mostrado no item 4.4 desse capítulo.

#### **4.2.5 - MÉTODO DE CONVERGÊNCIA**

O método de convergência utilizado nesse trabalho é o método de Newton-Raphson. Uma introdução sobre o método é apresentada no capítulo 3, item 3.5.1.

#### **4.2.6 - VERIFICAÇÃO DA CONVERGÊNCIA**

Uma tolerância deve ser fixada para as funções discrepância, como por exemplo, especificar que a soma dos quadrados das funções discrepância seja menor que  $10^{-1}$ .

### **4.3 - DEFINIÇÃO DAS MATRIZES D, B, A, C**

Para a resolução do sistema de equações é necessária a definição das matrizes das funções discrepância (matriz D) e Jacobiano (matriz das derivadas de todas as equações do prato  $i$  em relação às variáveis dos pratos  $i-1$  (matriz A),  $i$  (matriz B) e  $i+1$  (matriz C). Para a definição das matrizes A, B, C, D no modelo de estágios de não equilíbrio, é fixada a seguinte ordem de equações e variáveis:

Para os pratos 1 e nst:

Equações (j):

Balanco de Massa - BM (1 a nc)

Relações de Equilíbrio - RE (nc+1 a 2nc)

Balanco de Energia - BE (2nc+1)

Variáveis (k):

FLL (1 a nc)

TL (nc+1)

FVV (nc+2 a 2nc+1)

Para os pratos 2 a nst-1:

Equações (j):

Balanco de Massa na Fase Líquida -  $BM^L$  (1 a nc)

Balanco de Massa na Fase Vapor -  $BM^V$  (nc+1 a 2nc)

Balanco de Energia na Fase Líquida -  $BE^L$  (2nc+1)

Relações de Equilíbrio na Interface - RE (2nc+2 a 3nc+1)

Balanco de Massa na Interface Vapor -  $RF^V$  (3nc+2 a 4nc)

Somatório de y na Interface -  $SO^V$  (4nc+1)

Balanco de Massa na Interface Líquida -  $RF^L$  (4nc+2 a 5nc)

Somatório de x na Interface -  $SO^L$  (5nc+1)

Balanco de Energia na Fase Vapor -  $BE^V$  (5nc+2)

Balanco de Energia na Fase Líquida -  $BE^I$  (5nc+3)

Variáveis (k):

FLL (1 a nc)

$T^L$  (nc+1)

FVV (nc+2 a 2nc+1)

N (2nc+2 a 3nc+1)

$y^I$  (3nc+2 a 4nc+1)

$x^I$  (4nc+2 a 5nc+1)

$T^V$  (5nc+2)

$T^I$  (5nc+3)

### 4.3.1 - DEFINIÇÃO DA MATRIZ D

A matriz  $D$  é a matriz das funções discrepância. Para os estágios 1 (refervedor parcial) e  $nst$  (condensador parcial ou total), as funções dependem das especificações dadas.

#### 4.3.1.1 - PRATO 1

No refervedor parcial é considerado o equilíbrio com eficiência de 100% . No prato 1 existem  $2nc+1$  equações e variáveis.

Definição das funções discrepância para o prato 1 :

$$\text{Para } j = 1, nc: \quad D(1,j) = BM_{1,j} \quad (4-1)$$

$$D(1,j+nc) = RE_{1,j} \quad (4-2)$$

$$D(1,2nc+1) = BE_1 \quad (4-3)$$

BM → Balanço de Massa por Componente ( $j = 1$  a  $nc$ )

$$BM_{1,j} = FLL_{1,j} \cdot \left( 1 + \frac{S_1^L}{F_1^L} \right) + FVV_{1,j} \cdot \left( 1 + \frac{S_1^V}{F_1^V} \right) - FLL_{2,j} - FSTR_{1,j} = 0 \quad (4-4)$$

RE → Relações de Equilíbrio por Componente ( $j = 1$  a  $nc$ )

$$RE_{1,j} = Keq_{1,j} \cdot \frac{F_1^V \cdot FLL_{1,j}}{F_1^L} - FVV_{1,j} = 0 \quad (4-5)$$

BE → Balanço de Energia

A função BE depende das especificações dadas:

Para  $esp = 1$  são especificados destilado e razão de refluxo.

Para  $esp = 2$  são especificados calor no refeedor e calor no condensador.

Para  $esp = 3$  são especificados calor no refeedor e produto de fundo.

Para  $esp = 4$  são especificados calor no refeedor e fração molar do componente mais volátil no destilado

Para  $esp = 5$  são especificados vazão de destilado e fração molar do componente mais volátil no destilado.

$$\text{a) Para } esp = 1 \text{ ou } esp = 5: \quad BE_1 = BU - F_1^L \quad (4-6)$$

onde BU é o produto de fundo calculado a partir de um balanço de massa global na coluna:

$$\text{Entra} = \text{Sai} \quad (4-7)$$

$$\sum_{i=1}^{nst} \sum_{j=1}^{nc} FSTR_{i,j} = \sum_{i=1}^{nst} (S_i^V + S_i^L) + DEST + BU \quad (4-8)$$

$$BU = \sum_{i=1}^{nst} \sum_{j=1}^{nc} FSTR_{i,j} - \sum_{i=1}^{nst} (S_i^V + S_i^L) - DEST \quad (4-9)$$

b) Para  $esp = 2$  ou  $3$  ou  $4$ :

$$BE_1 = \left( 1 + \frac{S_1^V}{F_1^V} \right) \cdot H_1^V + \left( 1 + \frac{S_1^L}{F_1^L} \right) \cdot H_1^L - HF_1 - H_2^L - QR = 0 \quad (4-10)$$

### 4.3.1.2 - PRATO $nst$

Para o condensador, a matriz  $D$  tem dimensões  $2nc+1, 2nc+1$  pois tem  $2nc+1$  equações e variáveis.

Definição das funções discrepância para o prato  $nst$  :

$$\text{Para } j = 1 \text{ a } nc \quad D(nst,j) = BM_{nst,j} \quad (4-11)$$

$$D(nst,j+nc) = RE_{nst,j} \quad (4-12)$$

$$D(nst,2nc+1) = BE_{nst} \quad (4-13)$$

BM  $\rightarrow$  Balanço de Massa por Componente ( $j = 1$  a  $nc$ )

$$BM_{nst,j} = FLL_{nst,j} \cdot \left( 1 + \frac{S_{nst}^L}{F_{nst}^L} \right) + FVV_{nst,j} \cdot \left( 1 + \frac{S_{nst}^V}{F_{nst}^V} \right) - FVV_{nst-1,j} - FSTR_{nst,j} = 0 \quad (4-14)$$

RE  $\rightarrow$  Relações de Equilíbrio por Componente ( $j = 1$  a  $nc$ )

As equações RE são definidas de acordo com o tipo de condensador utilizado.

a) Condensador Parcial

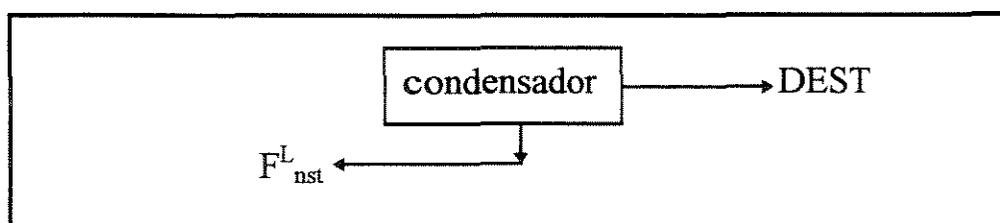


Figura 4-1 - Condensador Parcial

Num condensador parcial (figura 4-1) existem duas correntes de saída, uma líquida que retorna ao prato anterior (nst-1) e uma gasosa que sai da coluna. No condensador parcial as fases líquida e vapor estão em equilíbrio.

$$RE_{nst,j} = Keq_{nst,j} \cdot \frac{FLL_{nst,j} \cdot F_{nst}^V}{F_{nst}^L} - FVV_{nst,j} = 0 \quad (4-15)$$

### b) Condensador Total

As funções que descrevem o fenômeno em um condensador total são diferentes das funções de equilíbrio para um condensador parcial, pois, não há mais a existência de duas fases. No condensador total somente uma corrente líquida deixa o prato nst (figura 4-2). No lugar das  $nc$  funções de equilíbrio, entram:  $nc-1$  funções que expressam a restrição de que ambas as correntes que saem, destilado e refluxo têm a mesma composição e uma função de ponto de bolha em que a temperatura utilizada para calcular  $Keq$  é a temperatura do condensador.

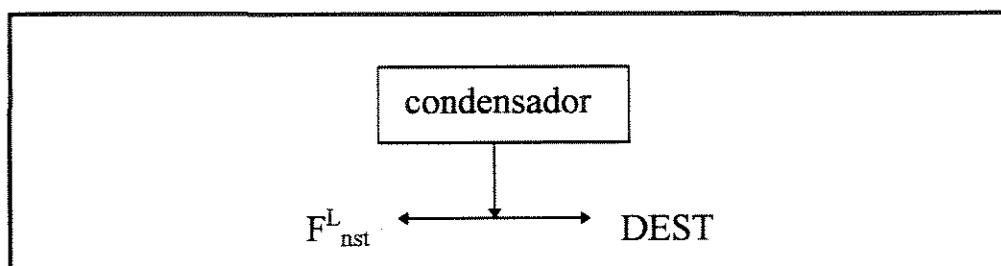


Figura 4-2 - Condensador Total

As funções que substituem as funções de equilíbrio para o condensador total são:

Ponto de Bolha:

$$RE_{nst,1} = 1 - \sum_{j=1}^{nc} \left( \frac{Keq_{nst,j} \cdot FLL_{nst,j}}{F_{nst}^L} \right) \quad (4-16)$$

Composição constante:

$$RE_{nst,j} = FLL_{nst,j} - \frac{FVV_{nst,j} \cdot F_{nst}^L}{F_{nst}^V} \quad \text{onde } j = 2 \text{ a } nc \quad (4-17)$$

BE → Balanço de Energia

As funções BE dependem das especificações feitas:

a) Para esp = 1:  $BE_{nst} = RFLX.DEST - F_{nst}^L \quad (4-18)$

b) Para esp = 2:

$$BE_{nst} = \left( 1 + \frac{S_{nst}^V}{F_{nst}^V} \right) \cdot H_{nst}^V + \left( 1 + \frac{S_{nst}^L}{F_{nst}^L} \right) \cdot H_{nst}^L - HF_{nst} - H_{nst-1}^V + QC = 0 \quad (4-19)$$

c) Para esp = 3:  $BE_{nst} = F_{nst}^V - DEST \quad (4-20)$

d) Para esp = 4 ou 5:  $BE_{nst} = \frac{FVV_{nst,1}}{F_{nst}^V} - FM1 \quad (4-21)$

#### 4.3.1.3 - PRATO i

Definição das funções discrepância para os pratos  $i = 2$  a  $nst-1$ :

$$\text{Para } j = 1 \text{ a } nc \quad D(i,j) = BM_{i,j}^L \quad (4-22)$$

$$D(i,j+nc) = BM_{i,j}^V \quad (4-23)$$

$$D(i,2nc+1) = BE_i^L \quad (4-24)$$

$$D(i,j+(2nc+1)) = Re_{i,j} \quad (4-25)$$

$$D(i,j+(3nc+1)) = RF_{i,j}^V \quad \text{para } j \neq nc \quad (4-26)$$

$$D(i,4nc+1) = SO_i^V \quad (4-27)$$

$$D(i,j+(4nc+1)) = RF_{i,j}^L \quad \text{para } j \neq nc \quad (4-28)$$

$$D(i,5nc+1) = SO_i^L \quad (4-29)$$

$$D(i,5nc+2) = BE_i^V \quad (4-30)$$

$$D(i,5nc+3) = BE_i^L \quad (4-31)$$

### 4.3.2 - DEFINIÇÃO DA MATRIZ B

A matriz B é a matriz das derivadas das equações no prato i em relação às variáveis no prato i. A matriz B tem dimensões  $j,k$  onde j é o número de equações do prato i e k é o número de variáveis do prato i.

#### 4.3.2.1- PRATO 1

A matriz B para o prato 1, tem dimensão  $2nc+1, 2nc+1$ , pois no prato 1 existem  $2nc+1$  equações e variáveis. As derivadas diferentes de zero são :

1) BM ( $j = 1$  a  $nc$ )

a) FLL ( $k = 1$  a  $nc$ ):

$$B(1, j, k) = \delta_{j,k} \cdot \left( 1 + \frac{S_1^L}{F_1^L} \right) - \left( \frac{FLL_{1,j} \cdot S_1^L}{(F_1^L)^2} \right) \quad (4-32)$$

b) FVV ( $k = nc+2$  a  $2nc+1$ ):

$$B(1, j, k) = \delta_{j,k-(nc+1)} \cdot \left( 1 + \frac{S_1^V}{F_1^V} \right) - \left( \frac{FVV_{1,j} \cdot S_1^V}{(F_1^V)^2} \right) \quad (4-33)$$

2) RE ( $j = nc+1$  a  $2nc$ )

a) FLL ( $k = 1$  a  $nc$ ):

$$B(1, j, k) = \frac{F_1^V \cdot FLL_{1,j-nc}}{F_1^L} \left( DKeq(1, j-nc, k) - \frac{Keq_{1,j-nc}}{F_1^L} \right) + \delta_{j-nc,k} \cdot \left( \frac{F_1^V \cdot Keq_{1,j-nc}}{F_1^L} \right) \quad (4-34)$$

DKeq é a matriz das derivadas da constante de equilíbrio definida no capítulo 5.

b) T ( $k = nc+1$ ):

$$B(1, j, nc+1) = \frac{F_1^V \cdot FLL_{1,j-nc}}{F_1^L} (DKeq(1, j-nc, nc+1)) \quad (4-35)$$

c) FVV ( $k = nc+2$  a  $2nc+1$ ):

$$B(1, j, k) = \frac{FLL_{1,j-nc}}{F_1^L} (F_1^V \cdot DKeq(1, j-nc, k) - Keq_{1,j-nc}) - \delta_{j-nc,k-(nc+1)} \quad (4-36)$$

3) BE ( $j = 2nc+1$ )

a) Para  $esp = 1$  ou  $5$ :

$$a.1) \text{ FLL (k = 1 a nc):} \quad B(1,2nc+1,k) = -1 \quad (4-37)$$

b) Para  $esp = 2$  ou  $3$  ou  $4$ :

b.1) FLL (k = 1 a nc):

$$B(1,2nc+1,k) = \left(1 + \frac{S_1^L}{F_1^L}\right) \cdot DHL(1,k) - \frac{H_1^L \cdot S_1^L}{(F_1^L)^2} \quad (4-38)$$

b.2) T (k = nc+1):

$$B(1,2nc+1, nc+1) = \left(1 + \frac{S_1^L}{F_1^L}\right) \cdot DHL(1, nc+1) + \left(1 + \frac{S_1^V}{F_1^V}\right) \cdot DHV(1, nc+1) \quad (4-39)$$

b.3) FVV (k = nc+2 a 2nc+1):

$$B(1,2nc+1,k) = \left(1 + \frac{S_1^V}{F_1^V}\right) \cdot DHV(1,k-(nc+1)) - \frac{H_1^V \cdot S_1^V}{(F_1^V)^2} \quad (4-40)$$

DHL e DHV são as matrizes das derivadas das entalpias das fases líquida e vapor, respectivamente, e são definidas no capítulo 5.

#### 4.3.2.2 - PRATO nst

A matriz B para o prato nst tem dimensão  $2nc+1, 2nc+1$ , pois no prato nst existem  $2nc+1$  equações e variáveis. As derivadas diferentes de zero são :

1) BM ( $j = 1$  a  $nc$ )

a) FLL ( $k = 1$  a  $nc$ ):

$$B(nst, j, k) = \delta_{j,k} \cdot \left( 1 + \frac{S_{nst}^L}{F_{nst}^L} \right) - \left( \frac{FLL_{nst,j} \cdot S_{nst}^L}{(F_{nst}^L)^2} \right) \quad (4-41)$$

b) FVV ( $k = nc+2$  a  $2nc+1$ ):

$$B(nst, j, k) = \delta_{j,k-(nc+1)} \cdot \left( 1 + \frac{S_{nst}^V}{F_{nst}^V} \right) - \left( \frac{FVV_{nst,j} \cdot S_{nst}^V}{(F_{nst}^V)^2} \right) \quad (4-42)$$

2)RE ( $j = nc+1$  a  $2nc$ )

a) Condensador Parcial

a.1) FLL ( $k = 1$  a  $nc$ ):

$$B(nst, j, k) = \frac{F_{nst}^V \cdot FLL_{nst,j-nc}}{F_{nst}^L} \left( DKeq(nst, j-nc, k) - \frac{Keq_{nst,j-nc}}{F_{nst}^L} \right) + \delta_{j-nc,k} \cdot \left( \frac{F_{nst}^V \cdot Keq_{nst,j-nc}}{F_{nst}^L} \right) \quad (4-43)$$

a.2)T ( $k = nc+1$ ):

$$B(nst, j, nc+1) = \frac{F_{nst}^V \cdot FLL_{nst,j-nc}}{F_{nst}^L} (DKeq(nst, j-nc, nc+1)) \quad (4-44)$$

a.3) FVV ( $k = nc+2$  a  $2nc+1$ ):

$$B(nst, j, k) = \frac{FLL_{nst,j-nc}}{F_{nst}^L} \left( F_{nst}^V \cdot DKeq(nst, j-nc, k) - Keq_{nst,j-nc} \right) - \delta_{j-nc,k-(nc+1)} \quad (4-45)$$

## b) Condensador Total

b.1) Equação do Ponto de Bolha ( $j = nc+1$ ):b.1.1) FLL ( $k = 1$  a  $nc$ ):

$$B(nst, nc+1, k) = \sum_{kk=1}^{nc} \left( \frac{-FLL_{nst, kk}}{F_{nst}^L} \cdot DK_{eq}(nst, kk, k) + Keq_{nst, kk} \cdot \frac{FLL_{nst, kk}}{(F_{nst}^L)^2} \right) - \frac{Keq_{nst, k}}{F_{nst}^L} \quad (4-46)$$

b.1.2) T ( $k = nc+1$ ):

$$B(nst, nc+1, nc+1) = \sum_{kk=1}^{nc} \left( \frac{-FLL_{nst, kk}}{F_{nst}^L} \cdot DK_{eq}(nst, kk, nc+1) \right) \quad (4-47)$$

b.1.3) FVV ( $k = nc+2$  a  $2nc+1$ ):

$$B(nst, nc+1, k) = \sum_{kk=1}^{nc} \left( \frac{-FLL_{nst, kk}}{F_{nst}^L} \cdot DK_{eq}(nst, kk, k) \right) \quad (4-48)$$

b2) Equação da Composição ( $j = nc+2$  a  $2nc$ ):b.2.1) FLL ( $k = 1$  a  $nc$ ):

$$B(nst, j, k) = \delta_{j-nc, k} - \frac{FVV_{nst, j-nc}}{F_{nst}^V} \quad (4-49)$$

b.2.2) FVV ( $k = nc+2$  a  $2nc+1$ ):

$$B(nst, j, k) = \frac{F_{nst}^L \cdot FVV_{nst, j-nc}}{(F_{nst}^V)^2} - \delta_{j-nc, k-(nc+1)} \left( \frac{F_{nst}^L}{F_{nst}^V} \right) \quad (4-50)$$

3) BE ( $j = 2nc+1$ )

a) Para  $esp = 1$ :

$$a.1) \text{ FLL } (k = 1 \text{ a } nc) \quad B(nst, 2nc+1, k) = -1 \quad (4-51)$$

b) Para  $esp = 2$ :

b.1) FLL ( $k = 1$  a  $nc$ ):

$$B(nst, 2nc+1, k) = \left( 1 + \frac{S_{nst}^L}{F_{nst}^L} \right) \cdot DHL(nst, k) - \frac{H_{nst}^L \cdot S_{nst}^L}{(F_{nst}^L)^2} \quad (4-52)$$

b.2) T ( $k = nc+1$ ):

$$B(nst, 2nc+1, nc+1) = \left( 1 + \frac{S_{nst}^L}{F_{nst}^L} \right) \cdot DHL(nst, nc+1) + \left( 1 + \frac{S_{nst}^V}{F_{nst}^V} \right) \cdot DHV(nst, nc+1) \quad (4-53)$$

b.3) FVV ( $k = nc+2$  a  $2nc+1$ ):

$$B(nst, 2nc+1, k) = \left( 1 + \frac{S_{nst}^V}{F_{nst}^V} \right) \cdot DHV(nst, k-(nc+1)) - \frac{H_{nst}^V \cdot S_{nst}^V}{(F_{nst}^V)^2} \quad (4-54)$$

c) Para  $esp = 3$ :

$$c.1) \text{ FVV } (k = nc+2 \text{ a } 2nc+1): \quad B(nst, 2nc+1, k) = 1 \quad (4-55)$$

d) Para  $esp = 4$  ou  $5$ :

d.1) FVV ( $k = nc+2$  a  $2nc+1$ ):

$$B(nst, 2nc+1, k) = \delta_{1, k-(nc+1)} \cdot \left( \frac{1}{F_{nst}^V} \right) - \frac{FVV_{nst,1}}{(F_{nst}^V)^2} \quad (4-56)$$

### 4.3.2.3 - PRATO $i$

Para os demais pratos ( $i = 2$  a  $nst-1$ ), a matriz B tem dimensões  $5nc+3, 5nc+3$ . As derivadas diferentes de zero são :

1)  $BM^L$  ( $j = 1$  a  $nc$ )

a) FLL ( $k = 1$  a  $nc$ ):

$$B(i, j, k) = \delta_{i, k} \cdot \left( 1 + \frac{S_i^L}{F_i^L} \right) - \left( \frac{FLL_{i,j} \cdot S_i^L}{(F_i^L)^2} \right) \quad (4-57)$$

b) N ( $k = 2nc+2$  a  $3nc+1$ ):

$$B(i, j, k) = - \delta_{j, k-(2nc+1)} \quad (4-58)$$

2)  $BM^V$  ( $j = nc+1$  a  $2nc$ )

a) FVV ( $k = nc+2$  a  $2nc+1$ ):

$$B(i, j, k) = \delta_{j-nc, k-(nc+1)} \cdot \left( 1 + \frac{S_i^V}{F_i^V} \right) - \left( \frac{FVV_{i, j-nc} \cdot S_i^V}{(F_i^V)^2} \right) \quad (4-59)$$

$$b) N (k = 2nc+2 \text{ a } 3nc+1): \quad B(i,j,k) = \delta_{j,k-(2nc+1)} \quad (4-60)$$

3)BE<sup>L</sup> (j = nc+1)

a) Todas as variáveis (k = 1 a 5nc+3):.

$$B(i,2nc+1,k) = -DEL(i,k) \quad (4-61)$$

b) FLL (k = 1 a nc):

$$B(i,2nc+1,k) = B(i,2nc+1,k) + \left(1 + \frac{S_i^L}{F_i^L}\right) \cdot DHL(i,k) - \frac{H_i^L \cdot S_i^L}{(F_i^L)^2} \quad (4-62)$$

c) T<sup>L</sup> (k = nc+1):

$$B(i,2nc+1,nc+1) = B(i,2nc+1,nc+1) + \left(1 + \frac{S_i^L}{F_i^L}\right) \cdot DHL(i,nc+1) \quad (4-63)$$

4)RE (j = 2nc+2 a 3nc+1)

a) x<sup>I</sup> (k = 4nc+2 a 5nc+1):

$$B(i,j,k) = DKeq(i, j-(2nc+1), k-(4nc+1)) \cdot x_{i,j-(2nc+1)}^I - d_{j-(2nc+1),k-(4nc+1)} \cdot Keq_{i,j-(2nc+1)} \quad (4-64)$$

b) T<sup>I</sup> (k = 5nc+3):

$$B(i,j,5nc+3) = x_{i,j-(2nc+1)}^I \cdot Dkeq(i, j-(2nc+1), nc+1) \quad (4-65)$$

c)  $y^I$  ( $k = 3nc+2$  a  $4nc+1$ ):

$$B(i,j,k) = DK_{eq}(i,j-(2nc+1),k-(3nc+1)) \cdot x_{i,j-(2nc+1)}^I - d_{j-(2nc+1),k-(3nc+1)} \quad (4-66)$$

5)  $RF^V$  ( $j = 3nc+2$  a  $4nc$ )

a) Para todas as variáveis ( $k = 1$  a  $5nc+3$ )

$$B(i,j,k) = -DNV(i,j-(3nc+1),k) \quad (4-67)$$

b)  $N$  ( $k = 2nc+2$  a  $3nc+1$ ):

$$B(i,j,k) = B(i,j,k) + \delta_{j-(3nc+1),k-(2nc+1)} \quad (4-68)$$

6)  $SO^V$  ( $j = 4nc+1$ )

$$a) y^I \text{ (} k = 3nc+2 \text{ a } 4nc+1 \text{):} \quad B(i,4nc+1,k) = -1 \quad (4-69)$$

7)  $RF^L$  ( $j = 4nc+2$  a  $5nc$ )

a) Para todas as variáveis ( $k = 1$  a  $5nc+3$ ):

$$B(i,j,k) = -DNL(i,j-(4nc+1),k) \quad (4-70)$$

b)  $N$  ( $k = 2nc+2$  a  $3nc+1$ ):

$$B(i,j,k) = B(i,j,k) + \delta_{j-(4nc+1),k-(2nc+1)} \quad (4-71)$$

8)  $SO^L$  ( $j = 5nc+1$ )

$$\text{a) } x^I \text{ (k = 4nc+2 a 5nc+1):} \quad B(i,5nc+1,k) = -1 \quad (4-72)$$

9)  $BE^V$  (j = 5nc+2)

a) Para todas as variáveis (k= 1 a 5nc+3):

$$B(i,5nc+2,k) = DEV(i,k) \quad (4-73)$$

b) FVV (k = nc+2 a 2nc+1):

$$B(i,5nc+2,k) = B(i,5nc+2,k) + \left(1 + \frac{S_i^V}{F_i^V}\right) \cdot DHV(i,k-(nc+1)) - \frac{H_i^V \cdot S_i^V}{(F_i^V)^2} \quad (4-74)$$

c)  $T^V$  (k = 5nc+2):

$$B(i,5nc+2,5nc+2) = B(i,5nc+2,5nc+2) + \left(1 + \frac{S_i^V}{F_i^V}\right) \cdot DHV(i,nc+1) \quad (4-75)$$

10)  $BE^I$  (j = 5nc+3)

a) Para todas as variáveis (k = 1 a 5nc+3):

$$B(i,5nc+3,k) = DEV(i,k) - DEL(i,k) \quad (4-76)$$

### 4.3.3 - DEFINIÇÃO DA MATRIZ A

A matriz A é a matriz das derivadas das equações do prato i em relação às variáveis do prato i-1. Não existe matriz A para o prato 1, somente a partir do prato 2. A matriz A tem dimensão j,k onde j é o número de equações no prato i e k é o número de variáveis no prato i-1.

### 4.3.3.1- PRATO 2

O prato 2 tem  $5nc+3$  equações mas apenas  $2nc+1$  variáveis no prato 1, portanto a matriz A no prato 2 tem dimensão  $5nc+3, 2nc+1$ . Os elementos da matriz A diferentes de zero são:

1)  $BM^V$  ( $j = nc+1$  a  $2nc$ )

$$\text{a) FVV (k = nc+2 a } 2nc+1\text{): } \quad A(2, j, k) = -\delta_{j-nc, k-(nc+1)} \quad (4-77)$$

2)  $BE^V$  ( $j = 5nc+2$ )

$$\text{a) FVV (k = nc+2 a } 2nc+1\text{): } \quad A(2, 5nc+2, k) = -DHV(1, k-(nc+1)) \quad (4-78)$$

$$\text{b) T (k = nc+1): } \quad A(2, 5nc+2, nc+1) = -DHV(1, nc+1) \quad (4-79)$$

### 4.3.3.2 - PRATO nst

Para o prato nst, a dimensão da matriz A é  $2nc+1, 5nc+3$  pois o prato nst tem  $2nc+1$  equações e o prato nst-1 tem  $5nc+3$  variáveis. As derivadas diferentes de zero são:

1)  $BM$  ( $j = 1$  a  $nc$ )

$$\text{a) FVV (k = nc+2 a } 2nc+1\text{): } \quad A(nst, j, k) = -\delta_{j, k-(nc+1)} \quad (4-80)$$

2)  $BE$  ( $j = 2nc+1$ )

$$\text{a) FVV (k = nc+2 a } 2nc+1\text{): } \quad A(nst, 2nc+1, k) = -DHV(nst-1, k-(nc+1)) \quad (4-81)$$

$$b) T^V (k = 5nc+2): \quad A(nst, 2nc+1, 5nc+2) = -DHV(nst-1, nc+1) \quad (4-82)$$

### 4.3.3.3 - PRATO i

Para os demais pratos ( $i=3$  a  $nst-1$ ), a matriz  $A$  tem dimensões  $5nc+3, 5nc+3$  e as derivadas diferentes de zero são:

1)  $BM^V$  ( $j = nc+1$  a  $2nc$ )

$$a) FVV (k = nc+2 a 2nc+1): \quad A(i, j, k) = -\delta_{j-nc, k-(nc+1)} \quad (4-83)$$

2)  $BE^V$  ( $j = 5nc+2$ )

$$a) FVV (k = nc+2 a 2nc+1): \quad A(i, 5nc+2, k) = -DHV(i-1, k-(nc+1)) \quad (4-84)$$

$$b) T^V (k = 5nc+2): \quad A(i, 5nc+2, 5nc+2) = -DHV(i-1, nc+1) \quad (4-85)$$

### 4.3.4 - DEFINIÇÃO DA MATRIZ C

A matriz  $C$  é a matriz das derivadas das equações do prato  $i$  em relação às variáveis do prato  $i+1$ , portanto para o prato  $nst$  não existe matriz  $C$ , somente do prato 1 ao prato  $nst-1$ . A matriz  $C$  tem dimensões  $j, k$  onde  $j$  é o número de equações no prato  $i$  e  $k$  é o número de variáveis no prato  $i+1$ .

#### 4.3.4.1 - PRATO 1

Para o prato 1, a matriz C tem dimensões  $2nc+1, 5nc+3$  pois tem  $2nc+1$  equações no prato 1 e  $5nc+3$  variáveis no prato 2. As derivadas diferentes de zero são:

1) BM ( $j = 1$  a  $nc$ )

$$\text{a) FLL (k = 1 a nc):} \quad C(1, j, k) = -\delta_{j, k} \quad (4-86)$$

2) BE ( $j = 2nc+1$ )

$$\text{a) FLL (k = 1 a nc):} \quad C(1, 2nc+1, k) = -DHL(2, k) \quad (4-87)$$

$$\text{b) T}^L \text{ (k = nc+1):} \quad C(1, 2nc+1, nc+1) = -DHL(2, nc+1) \quad (4-88)$$

#### 4.3.4.2 - PRATO nst-1

Para o prato nst-1, a dimensão da matriz C é  $5nc+3, 2nc+1$  pois o prato nst-1 tem  $5nc+3$  equações e  $2nc+1$  variáveis. As derivadas diferentes de zero são:

1) BM<sup>L</sup> ( $j = 1$  a  $nc$ )

$$\text{a) FLL (k = 1 a nc):} \quad C(nst-1, j, k) = -\delta_{j, k} \quad (4-89)$$

2) BE<sup>L</sup> ( $j = 2nc+1$ )

$$\text{a) FLL (k = 1 a nc):} \quad C(nst-1, 2nc+1, k) = -DHL(nst, k) \quad (4-90)$$

$$\text{b) T (k = nc+1):} \quad C(nst-1, 2nc+1, nc+1) = -DHL(nst, nc+1) \quad (4-91)$$

### 4.3.4.3 - PRATO i

Para os demais pratos ( $i = 2$  a  $nst-2$ ), a matriz  $C$  tem dimensões  $5nc+3$ ,  $5nc+3$ . As derivadas diferentes de zero são :

1)  $BM^L$  ( $j = 1$  a  $nc$ )

$$\text{a) FLL (k = 1 a nc):} \quad C(i,j,k) = -\delta_{j,k} \quad (4-92)$$

2)  $BE^L$  ( $j = 2nc+1$ )

$$\text{a) FLL (k = 1 a nc):} \quad C(i,2nc+1,k) = -DHL(i+1,k) \quad (4-93)$$

$$\text{b) } T^L \text{ (k = nc+1):} \quad C(i,2nc+1,nc+1) = -DHL(i+1,nc+1) \quad (4-94)$$

## 4.4 - MÉTODO DE SOLUÇÃO DO SISTEMA TRIDIAGONAL

O sistema a ser resolvido pode ser representado segundo a equação abaixo:

$$\begin{bmatrix} B_1 & C_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ A_2 & B_2 & C_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A_3 & & & & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & & & & & 0 & 0 & & \\ 0 & 0 & & & & & 0 & 0 & & \\ 0 & 0 & & & & & 0 & 0 & & \\ 0 & 0 & 0 & & & & 0 & 0 & & \\ 0 & 0 & 0 & & & & C_{nst-2} & 0 & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A_{nst-1} & B_{nst-1} & C_{nst-1} & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A_{nst} & B_{nst} & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ \\ \\ \\ \\ X_{nst-1} \\ X_{nst} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \\ \\ \\ \\ \\ D_{nst-1} \\ D_{nst} \end{bmatrix} \quad (4-95)$$

onde  $A, B, C, D, X$  são submatrizes com dimensões compatíveis.

No modelo de estágios de equilíbrio, todas as matrizes que constituem a matriz do Jacobiano ( $A, B, C$ ) têm as mesmas dimensões, mas, no modelo de estágios de não equilíbrio as dimensões das matrizes diferem.

Considerando-se que existem  $2nc+1$  equações e variáveis nos pratos 1 e  $nst$  enquanto existem  $5nc+3$  nos demais pratos, as matrizes que compõem a matriz do Jacobiano têm as dimensões, conforme a figura 4-3.

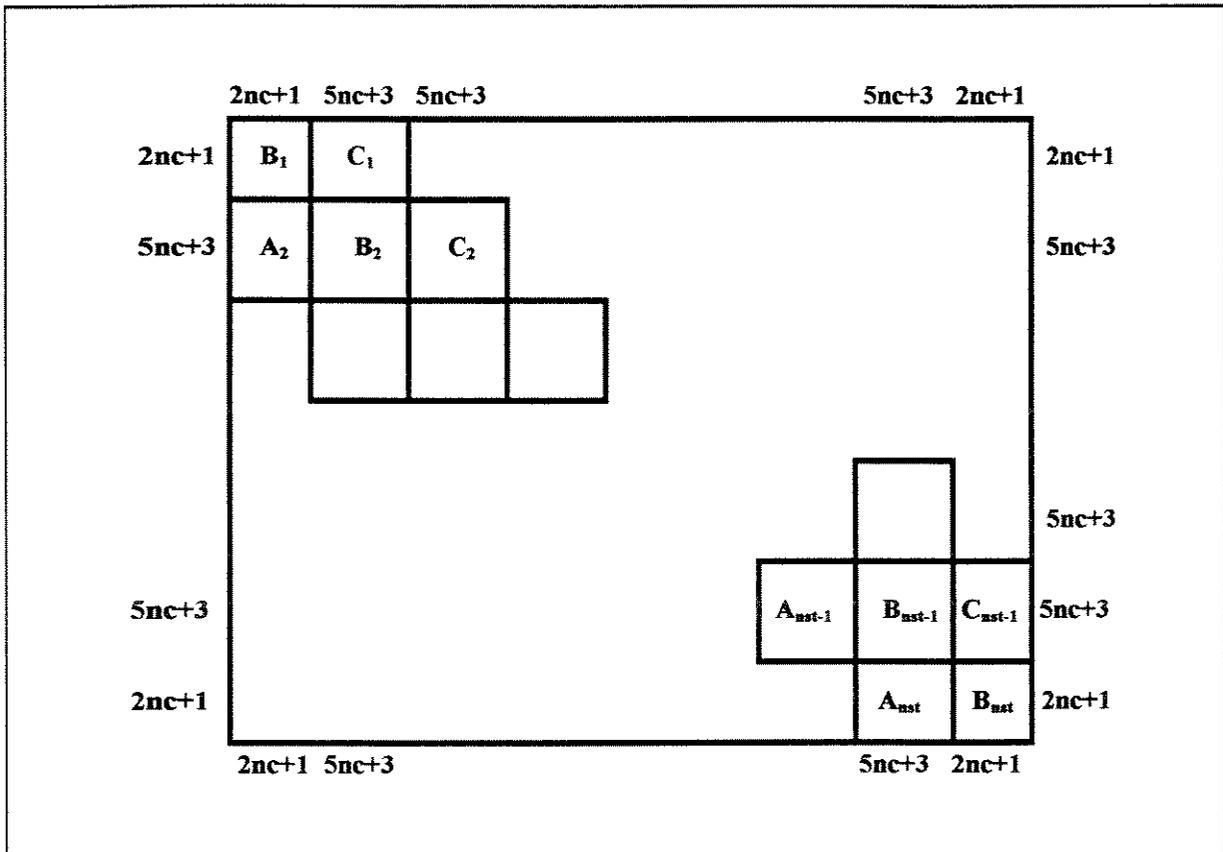


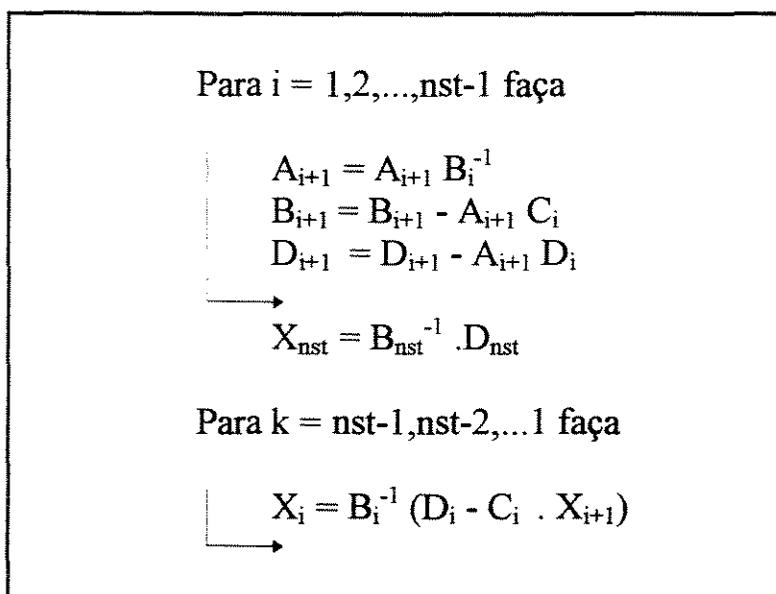
Figura 4-3 - Dimensões da Matriz Jacobiana

O algoritmo descrito abaixo é utilizado para a solução do sistema tridiagonal

(Cunha,1983).

No algoritmo, o custo computacional maior fica por conta da inversão das matrizes B (admitindo que as inversas existem).

Algoritmo para a solução de sistema tridiagonal



## 4.5 - CONCLUSÃO

O algoritmo é formulado de maneira a descrever as equações e o método de resolvê-las independentes dos métodos utilizados para calcular os fluxos de transferência de massa e energia e propriedades termodinâmicas do sistema.

As equações são resolvidas simultaneamente, utilizando o método de Newton-Raphson que é muito versátil e robusto.

O algoritmo desenvolvido para simular uma coluna de destilação em estado

estacionário utilizando a modelagem de estágios de não equilíbrio, não difere de maneira geral de um algoritmo utilizado para a simulação de uma coluna de destilação com o modelo de estágios de equilíbrio.

O método de solução das equações utilizado no algoritmo de não equilíbrio é o mesmo utilizado nos algoritmos de equilíbrio. As diferenças básicas do algoritmo de não equilíbrio, em relação a um algoritmo que utilize a modelagem de estágios de equilíbrio são:

- A quantidade de informações a respeito do sistema e da coluna é muito maior no modelo de estágios de não equilíbrio.

- No modelo de estágios de não equilíbrio, além das propriedades termodinâmicas, também os fluxos de transferência de massa e energia são calculados separadamente das equações que descrevem o processo.

- O número de equações que descrevem o processo é muito maior no modelo de estágios de não equilíbrio.

- No modelo de estágios de não equilíbrio, deve-se tomar um cuidado maior ao se trabalhar com as matrizes A, B, C e D, pois apresentam diferentes dimensões entre si e entre os estágios.

# **CAPÍTULO 5**

## **PROPRIEDADES FÍSICAS, DE TRANSPORTE E TERMODINÂMICAS**

### **5.1 - INTRODUÇÃO**

Nesse capítulo são mostradas as equações, correlações ou métodos que foram utilizados nesse trabalho, para os cálculos das propriedades físicas, de transporte e termodinâmicas (densidade, viscosidade, coeficiente de difusão, capacidade calorífica e condutividade térmica para componentes puros e misturas), nas fases líquida e vapor, necessárias à determinação dos fluxos de transferência de massa e energia no modelo de estágios de não equilíbrio.

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

### **5.2 - DENSIDADE NA FASE VAPOR**

#### **5.2.1 - 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., 1988):

$$\rho_{i,j}^v = \frac{P_i \cdot PM_j}{Z_{i,j} \cdot R \cdot T_i} \quad (5-1)$$

Onde:  $P_i$  é a pressão total no prato  $i$ .

$T_i$  é a temperatura no prato  $i$ .

$PM_j$  é o peso molecular do componente  $j$ .

$Z_{i,j}$  é o fator de compressibilidade do componente  $j$  no prato  $i$ .

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

### 5.2.1.1 - CÁLCULO DO FATOR DE COMPRESSIBILIDADE PARA O COMPONENTE PURO

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

$$Z_{i,j} = \frac{P_i \cdot V_{i,j}}{R \cdot T_i} \quad (5-2)$$

A equação do Virial escrita como uma série de potência em  $P_i$  (pressão total no prato  $i$ ) e truncada para conter até o 2º coeficiente do Virial é utilizada para o cálculo do fator de compressibilidade:

$$Z_{i,j} = 1 + \frac{B_{\text{virial},i,j} \cdot P_i}{R \cdot T_i} \quad (5-3)$$

O 2º coeficiente do Virial é calculado através das propriedades críticas tabeladas (Reid et al., 1988):

$$\frac{B_{virial_{i,j}} \cdot P_j^C}{R \cdot T_j^C} = B_{virial_{i,j}}^0 + \omega_j \cdot B_{virial_{i,j}}^1 \quad (5-4)$$

Rearranjando a equação (5-4) para se obter  $B_{virial_{i,j}}$ :

$$B_{virial_{i,j}} = \frac{R \cdot T_j^C}{P_j^C} \cdot (B_{virial_{i,j}}^0 + \omega_j \cdot B_{virial_{i,j}}^1) \quad (5-5)$$

$$B_{virial_{i,j}}^0 = 0,083 - \frac{0,422}{\left(T_{i,j}^R\right)^{1,6}} \quad (5-6)$$

$$B_{virial_{i,j}}^1 = 0,139 - \frac{0,172}{\left(T_{i,j}^R\right)^{4,2}} \quad (5-7)$$

$$T_{i,j}^R = \frac{T_i}{T_j} \quad (5-8)$$

$$P_{i,j}^R = \frac{P_i}{P_j} \quad (5-9)$$

### 5.2.2 - DENSIDADE DA MISTURA NA FASE VAPOR

Para uma mistura real, a equação (5-1) é utilizada substituindo  $Z_{i,j}$  por  $Z_1^{mist}$  e  $PM_j$  por  $PM_1^{mist,V}$ :

$$\rho_i^{\text{mist,V}} = \frac{P_i \cdot PM_i^{\text{mist,V}}}{Z_i^{\text{mist}} \cdot R \cdot T_i} \quad (5-10)$$

$$PM_i^{\text{mist,V}} = \sum_{j=1}^{\text{nc}} y_{i,j} \cdot PM_j \quad (5-11)$$

### 5.2.2.1 - CÁLCULO DO FATOR DE COMPRESSIBILIDADE PARA A MISTURA

A equação (5-3) é utilizada substituindo  $B_{\text{virial}_{i,j}}$  por  $B_{\text{virial}_i^{\text{mist}}}$  :

$$Z_i^{\text{mist}} = 1 + \frac{B_{\text{virial}_i^{\text{mist}}} \cdot P_i}{R \cdot T_i} \quad (5-12)$$

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

$$B_{\text{virial}_i^{\text{mist}}} = \sum_{j=1}^{\text{nc}} \sum_{k=1}^{\text{nc}} y_{i,j} \cdot y_{i,k} \cdot BB_{\text{virial}_{i,j,k}} \quad (5-13)$$

$$\frac{BB_{\text{virial}_{i,j,k}} \cdot PP_{j,k}^{\text{C}}}{R \cdot TT_{j,k}^{\text{C}}} = BB_{\text{virial}_{i,j,k}}^{\text{o}} + \omega_{j,k} BB_{\text{virial}_{i,j,k}}^{\text{l}} \quad (5-14)$$

$$BB_{\text{virial}_{i,j,k}} = \frac{R \cdot TT_{j,k}^{\text{C}}}{PP_{j,k}^{\text{C}}} \cdot \left( BB_{\text{virial}_{i,j,k}}^{\text{o}} + \omega_{j,k} BB_{\text{virial}_{i,j,k}}^{\text{l}} \right) \quad (5-15)$$

$$BB_{i,j,k}^{\text{virial}^0} = 0,083 - \frac{0,422}{\left(TT_{i,j,k}^R\right)^{1,6}} \quad (5-16)$$

$$BB_{i,j,k}^{\text{virial}^1} = 0,139 - \frac{0,172}{\left(TT_{i,j,k}^R\right)^{4,2}} \quad (5-17)$$

Para calcular  $TT_{j,k}^C$ ,  $PP_{j,k}^C$ ,  $VV_{j,k}^C$ ,  $ZZ_{j,k}^C$  e  $\omega\omega_{j,k}$  são utilizadas as seguintes regras (Reid et al., 1988):

$$VV_{j,k}^C = \left( \frac{\left(V_j^C\right)^{1/3} + \left(V_k^C\right)^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (5-18)$$

$$\omega\omega_{j,k} = \frac{\omega_k + \omega_j}{2} \quad (5-19)$$

$$ZZ_{j,k}^C = \frac{Z_j^C + Z_k^C}{2} \quad (5-20)$$

$$TT_{j,k}^C = \left(T_j^C \cdot T_k^C\right)^{0,5} \cdot \left(1 - k'_{j,k}\right) \quad (5-21)$$

$$PP_{j,k}^C = \frac{ZZ_{j,k}^C \cdot R \cdot TT_{j,k}^C}{VV_{j,k}^C} \quad (5-22)$$

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:

$$k'_{j,k} = 1 - \frac{8.(V_j^c \cdot V_k^c)^{1/2}}{\left(\left(V_j^c\right)^{1/3} + \left(V_k^c\right)^{1/3}\right)^3} \quad (5-23)$$

## 5.3 - DENSIDADE NA FASE LÍQUIDA

### 5.3.1 - DENSIDADE DO COMPONENTE PURO NA FASE LÍQUIDA

A densidade do líquido puro é calculada através da correlação de Goyal et al. (Perry e Chilton, 1973) que exige apenas o conhecimento das propriedades críticas:

$$\rho_{i,j}^L = \frac{P_j^c \cdot PM_j}{T_j^c} \left( \frac{0,0653}{\left(Z_j^c\right)^{0,773}} - 0,09 \cdot T_{i,j}^R \right) \quad (5-24)$$

Na equação (5-24), para  $T_{i,j}^R \leq 0,8$ , os desvios médio e máximo são da ordem de 2% e 4% respectivamente.

### 5.3.2 - DENSIDADE DA MISTURA NA FASE LÍQUIDA

Para o cálculo da densidade da mistura é utilizada a seguinte equação (média

ponderada):

$$\rho_i^{\text{mist.L}} = \sum_{j=1}^{nc} x_{i,j} \cdot \rho_{i,j}^L \quad (5-25)$$

## 5.4 - VISCOSIDADE NA FASE VAPOR

### 5.4.1 - VISCOSIDADE DO COMPONENTE PURO NA FASE VAPOR

A fórmula de Bromley e Wilke (Perry e Chilton, 1973) 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:

$$\mu_{i,j}^v = \frac{33,3 \cdot 10^{-4} \cdot (PM_j \cdot T_j^C)^{0,5}}{(V_j^C)^{2/3}} f(1,33T_{i,j}^R) \quad (5-26)$$

A função  $f(1,33T_{i,j}^R)$  é representada analiticamente pela equação de Scheibel (Perry e Chilton, 1973):

$$f(1,33T_{i,j}^R) = 1,058 \cdot (T_{i,j}^R)^{0,645} - \frac{0,261}{(1,9 \cdot T_{i,j}^R)^{0,9 \log(1,9 \cdot T_{i,j}^R)}} \quad (5-27)$$

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

### 5.4.2 - VISCOSIDADE DA MISTURA NA FASE VAPOR

Para o cálculo da viscosidade da mistura gasosa em pressões baixas, é utilizada a seguinte equação (Perry e Chilton, 1973) :

$$\mu_i^{\text{mist. V}} = \frac{\sum_{j=1}^{nc} y_{i,j} \cdot \mu_{i,j}^{\text{V}} \cdot (PM_j)^{1/2}}{\sum_{j=1}^{nc} y_{i,j} \cdot (PM_j)^{1/2}} \quad (5-28)$$

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 mistura gasosas que contenham hidrogênio.

## 5.5 - VISCOSIDADE NA FASE LÍQUIDA

### 5.5.1 - 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., 1988). O método emprega a técnica de contribuição de grupos para estimar  $AV_j$  e  $BV_j$ .

$$\ln \left( \frac{\mu_{i,j}^{\text{L}}}{\rho_{i,j}^{\text{L}} \cdot PM_j} \right) = \left( AV_j + \frac{BV_j}{T_i} \right) \quad (5-29)$$

$$\mu_{i,j}^{\text{L}} = \rho_{i,j}^{\text{L}} \cdot PM_j \cdot \exp \left( AV_j + \frac{BV_j}{T_i} \right) \quad (5-30)$$

Os valores de  $AV_j$  e  $BV_j$  são calculados utilizando-se a tabela 5-1 (Reid et al., 1988); onde  $\rho_{i,j}^{\text{L}}$  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 tem 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 5-1 - Determinação de  $AV_j$  e  $BV_j$  pelo método de Contribuição de Grupos de Orrick e Erbar.

GRUPO	$AV_j$	$BV_j$
átomos de carbono	$-(6,95 + 0,21 n_{\text{CARB}})$	$275 + 99 n_{\text{CARB}}$
$R_3C-$	-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

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

### 5.5.2 - VISCOSIDADE DA MISTURA NA FASE LÍQUIDA

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

(média ponderada):

$$\mu_i^{\text{mist,L}} = \sum_{j=1}^{nc} X_{i,j} \cdot \mu_{i,j}^L \quad (5-31)$$

## 5.6 - DIFUSIVIDADE NA FASE VAPOR

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

$$DIF_{i,j,k}^V = \frac{0,01498 \cdot T_i^{1,81} \cdot \left( \frac{1}{PM_j} + \frac{1}{PM_k} \right)^{0,5}}{P_i \cdot (T_j^C \cdot T_k^C)^{0,1405} \cdot \left( (V_j^C)^{0,4} + (V_k^C)^{0,4} \right)^2} \quad (5-32)$$

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

## 5.7 - DIFUSIVIDADE NA FASE LÍQUIDA

### 5.7.1 - 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., 1988).

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

$$DIF_{i,j,k}^0 = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} \cdot (FAS_k \cdot PM_k)^{1/2} \cdot T_i}{\mu_{i,k}^L \cdot (V_{i,j}^B)^{0,6}} \quad (5-33)$$

O volume líquido molar à temperatura normal de ebulição ( $V_{i,j}^B$ ) é calculado pelo método de Tyn e Calus (Reid et al., 1988), 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>).

$$V_{i,j}^B = 0,285 \cdot (V_j^C)^{1,048} \quad (5-34)$$

FAS<sub>k</sub> é o fator de associação do solvente segundo a tabela 5-2.

Tabela 5-2 - Fator de Associação do Solvente

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

### 5.7.2 - INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO NA DIFUSIVIDADE NA FASE LÍQUIDA

Como é possível observar, a diluição infinita de j em k não é igual a de k em j como acontece para o coeficiente de difusividade de misturas 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., 1988):

$$DIF_{i,j,k}^L = \alpha_{i,j} \cdot \left( (DIF_{i,j,k}^0)^{x_{ik}} \cdot (DIF_{i,k,j}^0)^{x_{ij}} \right) \quad (5-35)$$

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

$$\alpha_{i,j} = 1 + \left( \frac{\partial \ln \gamma_{i,j}}{\partial \ln x_{i,j}} \right)_{T_i, P_i} \quad (5-36)$$

## 5.8 - CAPACIDADE CALORÍFICA NA FASE VAPOR

### 5.8.1 - CAPACIDADE CALORÍFICA DO COMPONENTE PURO NA FASE VAPOR

Para baixas pressões, um gás real pode ser aproximado de um gás ideal (Reid et al., 1988) logo:

$$Cp_{i,j}^V = Cp_{i,j}^0 \quad (5-37)$$

$Cp_{i,j}^0$  (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., 1988):

$$Cp_{i,j}^0 = CPVAPA_j + CPVAPB_j \cdot T_i + CPVAPC_j \cdot T_i^2 + CPVAPD_j \cdot T_i^3 \quad (5-38)$$

### 5.8.2 - CAPACIDADE CALORÍFICA DA MISTURA NA FASE VAPOR

A capacidade calorífica de uma mistura na fase vapor é dada pela equação abaixo (média ponderada):

$$C_{p_i}^{\text{mist.V}} = \sum_{j=1}^{nc} y_{i,j} \cdot C_{p_{i,j}}^{\text{V}} \quad (5-39)$$

## 5.9 - CAPACIDADE CALORÍFICA NA FASE LÍQUIDA

### 5.9.1 - CAPACIDADE CALORÍFICA DO COMPONENTE PURO NA FASE LÍQUIDA

O método de Rowlinson-Bondi (Reid et al., 1988) é usado para cálculo do  $C_{p_{i,j}}^{\text{L}}$  de compostos apolares ou levemente polares:

$$\frac{C_{p_{i,j}}^{\text{L}} - C_{p_{i,j}}^0}{R} = 1,45 + 0,45 \cdot (1 - T_{i,j}^{\text{R}})^{-1} + 0,25 \cdot \omega_j \cdot (17,11 + 25,2 \cdot (1 - T_{i,j}^{\text{R}})^{1/3} \cdot T_{i,j}^{\text{R}})^{-1} + 1,742 \cdot (1 - T_{i,j}^{\text{R}})^{-1} \quad (5-40)$$

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

A equação (5-40) tem erros abaixo de 5 % com exceção de álcoois onde não pode ser aplicada.

No caso de um álcool, utiliza-se o método de Contribuição de Grupos de Missenard (Reid et al., 1988). Para temperaturas diferentes das tabeladas (Tabela 5-3), faz-se uma interpolação linear entre as duas temperaturas mais próximas:

$$\frac{T_2 - T_1}{T_2 - T_i} = \frac{K_2^{\text{CP}} - K_1^{\text{CP}}}{K_2^{\text{CP}} - K_i^{\text{CP}}} \quad (5-41)$$

Onde  $T_1 < T_i < T_2$ .

Tabela 5-3 - Contribuição de Grupo pelo Método de Missenard para Determinação da Capacidade Calorífica na Fase Líquida - Valores de  $K^{CP}$ .

Temperatura (K) x $K^{CP}$						
GRUPO	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

## 5.9.2 - CAPACIDADE CALORÍFICA DA MISTURA NA FASE LÍQUIDA

Para o cálculo da capacidade calorífica de uma mistura na fase líquida, utiliza-se a seguinte equação (média ponderada):

$$C_{p_i}^{misl,L} = \sum_{j=1}^{nc} x_{i,j} \cdot C_{p_{i,j}}^L \quad (5-42)$$

## 5.10 - CONDUTIVIDADE TÉRMICA NA FASE VAPOR

### 5.10.1 - 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., 1988) para pressões baixas.

$$ct_{i,j}^v = \frac{3,75 \cdot 10^{-2} \cdot d_{i,j}^{CT} \cdot \mu_{i,j}^v \cdot Cv_{i,j}}{PM_j \cdot (Cv_{i,j} / R)} \quad (5-43)$$

$$d_{i,j}^{CT} = 1 + a_{i,j}^{CT} \cdot \left( \frac{(0,215 + 0,28288 \cdot a_{i,j}^{CT} - 1,061 \cdot b_{i,j}^{CT} + 0,26665 \cdot c_{i,j}^{CT})}{0,6366 + b_{i,j}^{CT} \cdot c_{i,j}^{CT} + 1,061 \cdot a_{i,j}^{CT} \cdot b_{i,j}^{CT}} \right) \quad (5-44)$$

$$a_{i,j}^{CT} = \frac{Cv_{i,j}}{R} - \frac{3}{2} \quad (5-45)$$

$$b_{i,j}^{CT} = 0,7862 - 0,7109 \cdot \omega_j + 1,3168 \cdot \omega_j^2 \quad (5-46)$$

$$c_{i,j}^{CT} = 2,0 + 10,5 \cdot (T_{i,j}^R)^2 \quad (5-47)$$

$$Cv_{i,j} = Cp_{i,j}^v - 8,314 \quad (5-48)$$

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

### 5.10.2 - CONDUTIVIDADE TÉRMICA DA MISTURA NA FASE VAPOR

A condutividade térmica de uma mistura na fase vapor é calculada utilizando a seguinte equação (Perry e Chilton, 1973):

$$ct_{i,j}^{misl.V} = \frac{\sum_{j=1}^{nc} y_{i,j} \cdot ct_{i,j}^V \cdot (PM_j)^{1/3}}{\sum_{j=1}^{nc} y_{i,j} \cdot (PM_j)^{1/3}} \quad (5-49)$$

O desvio médio da equação (5-49) é de 2 % e o máximo é de 5 %.

## 5.11 - CONDUTIVIDADE TÉRMICA NA FASE LÍQUIDA

### 5.11.1 - CONDUTIVIDADE TÉRMICA DO COMPONENTE PURO NA FASE LÍQUIDA

A equação de Sato e Riedel (Reid et al., 1988) é utilizada para calcular a condutividade térmica do líquido:

$$ct_{i,j}^L = \frac{\left(10^{-2} \cdot \frac{1,11}{PM_j^{1/2}}\right) \cdot [3 + 20 \cdot (1 - T_{i,j}^R)^{2/3}]}{3 + 20 \cdot (1 - T_j^{BR})^{2/3}} \quad (5-50)$$

$$T_j^{BR} = \frac{T_j^B}{T_j^C} \quad (5-51)$$

### 5.11.2 - CONDUTIVIDADE TÉRMICA DA MISTURA NA FASE LÍQUIDA

A condutividade térmica de uma mistura na fase líquida é calculada pela seguinte equação (média ponderada):

$$ct_{i,j}^{mist,L} = \sum_{j=1}^{nc} x_{i,j} \cdot ct_{i,j}^L \quad (5-52)$$

## 5.12 - CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

Para qualquer componente  $j$  numa mistura, a condição de equilíbrio termodinâmico (Reid et al., 1988) é dada por:

$$f_{i,j}^L = f_{i,j}^V \quad (5-53)$$

Onde  $f_{i,j}$  é a fugacidade do componente  $j$  no prato  $i$ .

Na fase vapor, para relacionar  $f_{i,j}^V$  com a temperatura, pressão (no prato  $i$ ) e fração molar de vapor na mistura é necessária a introdução do coeficiente de fugacidade:

$$\phi_{i,j} = \frac{f_{i,j}^L}{y_{i,j} \cdot P_i} \quad (5-54)$$

A fugacidade do componente  $j$  na fase líquida está relacionada com a composição da fase líquida pelo coeficiente de atividade:

$$\gamma_{i,j} = \frac{f_{i,j}^L}{x_{i,j} \cdot f_{i,j}^0} \quad (5-55)$$

Onde  $f_{i,j}^0$  é a fugacidade do líquido puro na temperatura e pressão do sistema. A fugacidade do componente  $j$  no estado padrão é dada por:

$$f_{i,j}^0 = P_{i,j}^{\text{VAP}} \cdot \phi_{i,j}^{\text{SAT}} \cdot \exp \int_{P^{\text{VAP}}}^P \frac{V_{i,j}^L(T,P) \cdot dP}{R \cdot T_i} \quad (5-56)$$

Onde  $V_{i,j}^L$  é o volume líquido molar. O termo exponencial na equação (5-56) é o fator de Poynting. Numa temperatura abaixo da crítica, um líquido é praticamente incompressível e nesse caso o efeito da pressão na fugacidade da fase líquida não é grande, e o fator de Poynting pode ser considerado igual a 1, a menos que, a pressão seja muito alta ou a temperatura muito baixa.

Para fluidos não associados, à temperatura abaixo da crítica,  $\phi_{i,j}^{\text{SAT}}$  é próximo de 1.

Considerando portanto um líquido incompressível e não associado e substituindo-se as equações (5-54), (5-55) e (5-56) na equação (5-53) têm-se:

$$y_{i,j} \cdot \phi_{i,j} \cdot P_i = \gamma_{i,j} \cdot x_{i,j} \cdot P_{i,j}^{\text{VAP}} \quad (5-57)$$

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

$$K_{eq_{i,j}} = \frac{y_{i,j}}{x_{i,j}} \quad (5-58)$$

Substituindo-se a equação (5-57) na equação (5-58) têm-se:

$$K_{eq_{i,j}} = \frac{P_{i,j}^{\text{VAP}} \cdot \gamma_{i,j}}{P_i \cdot \phi_{i,j}} \quad (5-59)$$

### 5.12.1 - PRESSÃO DE VAPOR

A correlação proposta por Antoine é muito utilizada dentro dos limites de temperatura estabelecidos para a sua aplicação.

$$\ln \left( P_{i,j}^{\text{VAP}} \cdot 760 \right) = \text{VAPA}_j - \frac{\text{VAPB}_j}{T_i + \text{VAPC}_j} \quad (5-60)$$

VAPA, VAPB, VAPC são tabelados (Reid et al., 1977).

$$P_{i,j}^{\text{VAP}} = \frac{\exp \left( \text{VAPA}_j - \frac{\text{VAPB}_j}{T_i + \text{VAPC}_j} \right)}{760} \quad (5-61)$$

### 5.12.2 - COEFICIENTE DE FUGACIDADE

O coeficiente de fugacidade da fase vapor é calculado através da equação do Virial (Reid et. al., 1988).

$$\ln \phi_{i,j} = \frac{P_i}{R \cdot T_i} \cdot \left( 2 \cdot \sum_{k=1}^{nc} y_{i,k} \cdot \text{BBvirial}_{i,j,k} - \text{Bvirial}_i^{\text{mist}} \right) \quad (5-62)$$

$$\phi_{i,j} = \exp \left[ \frac{P_i}{R \cdot T_i} \cdot \left( 2 \cdot \sum_{k=1}^{nc} y_{i,k} \cdot \text{BBvirial}_{i,j,k} - \text{Bvirial}_i^{\text{mist}} \right) \right] \quad (5-63)$$

$\text{BBvirial}_{i,j,k}$  é calculado pela equação (5-15) e  $\text{Bvirial}_i^{\text{mist}}$  é calculado pela equação (5-13).

### 5.12.3 - COEFICIENTE DE ATIVIDADE

O cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida é feito através do modelo do Uniquac ( Reid et. al., 1988).

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

$$\ln \gamma_{i,j} = \ln \gamma_{i,j}^C + \ln \gamma_{i,j}^R \quad (5-64)$$

$$\ln \gamma_{i,j}^C = \ln \left( \frac{\Phi_{i,j}}{x_{i,j}} \right) + \frac{z^A}{2} \cdot q_j^A \cdot \ln \left( \frac{\theta_{i,j}}{\Phi_{i,j}} \right) + I_j^A - \frac{\Phi_{i,j}}{x_{i,j}} \cdot \sum_{k=1}^{nc} x_{i,k} \cdot I_k^A \quad (5-65)$$

$$\ln \gamma_{i,j}^R = q_j^A \cdot \left( 1 - \ln \left( \sum_{k=1}^{nc} \theta_{i,k} \cdot \tau_{i,k,j} \right) - \sum_{k=1}^{nc} \frac{\theta_{i,k} \cdot \tau_{i,j,k}}{\sum_{jj=1}^{nc} \theta_{i,jj} \cdot \tau_{i,jj,k}} \right) \quad (5-66)$$

$$I_j^A = \frac{z^A}{2} \cdot (r_j^A - q_j^A) - (r_j^A - 1) \quad (5-67)$$

$$z^A = 10 \quad (5-68)$$

$$\theta_{i,j} = \frac{q_k^A \cdot x_{i,j}}{\sum_{k=1}^{nc} q_j^A \cdot x_{i,k}} \quad (5-69)$$

$$\Phi_{i,j} = \frac{r_j^A \cdot x_{i,j}}{\sum_{k=1}^{nc} r_k^A \cdot x_{i,k}} \quad (5-70)$$

$$\tau_{i,k,j} = \exp\left(\frac{-\left(a_{i,k,j}^A + b_{i,k,j}^A \cdot T_i\right)}{R \cdot T_i}\right) \quad (5-71)$$

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

#### 5.12.4 - DERIVADAS DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

As derivadas são calculadas numericamente.  $DKeq(i,j,k)$  é a matriz das derivadas de  $Keq_{i,j}$  onde  $i$  é o prato,  $j$  é o componente (varia de 1 a  $nc$ ) e  $k$  é a variável.

Para os pratos 1 e  $nst$ :

Para  $k = 1$  a  $nc$ :

$$DKeq(i,j,k) = \frac{\partial Keq_{i,j}}{\partial FLL_{i,k}} \quad (5-72)$$

$$DKeq(i,j,nc+1) = \frac{\partial Keq_{i,j}}{\partial T_i} \quad (5-73)$$

$$DKeq(i,j,k+nc+1) = \frac{\partial Keq_{i,j}}{\partial FVV_{i,k}} \quad (5-74)$$

Para os pratos  $i$  (2 a  $nst-1$ ):

Para  $k = 1$  a  $nc$ :

$$DKeq(i,j,k) = \frac{\partial Keq_{i,j}}{\partial x_{i,k}^I} \quad (5-75)$$

$$DKeq(i,j,nc+1) = \frac{\partial Keq_{i,j}}{\partial T_i^I} \quad (5-76)$$

$$DKeq(i,j,k+nc+1) = \frac{\partial Keq_{i,j}}{\partial y_{i,k}^I} \quad (5-77)$$

## 5.13 - ENTALPIA NA FASE VAPOR

### 5.13.1 - ENTALPIA DO COMPONENTE PURO NA FASE VAPOR

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

$$h_{i,j}^{\text{Ideal}} = \int_{T_0}^{T_i} C_{p_{i,j}}^0 \cdot dT_i \quad (5-78)$$

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 (5-38).

Substituindo-se a equação (5-38) na equação (5-78), têm-se:

$$h_{i,j}^{\text{Ideal}} = CPVAPA_j \cdot (T_i - T_0) + CPVAPB_j \cdot \frac{(T_i^2 - T_0^2)}{2} + CPVAPC_j \cdot \frac{(T_i^3 - T_0^3)}{3} + CPVAPD_j \cdot \frac{(T_i^4 - T_0^4)}{4} \quad (5-79)$$

A temperatura de referência é  $T_0 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  (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 :

$$h_{i,j}^V = h_{i,j}^{\text{Ideal}} + \Delta h_{i,j}^V \quad (5-80)$$

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 temperatura e composição. Esta correção é dada por (Prausnitz et al, 1980):

$$\Delta h_{i,j}^V = \int_0^P \left( V_{i,j} - T_i \cdot \left( \frac{\partial V_{i,j}}{\partial T_i} \right)_{P_i, Y_{i,j}} \right) dP_i \quad (5-81)$$

Utilizando a equação do virial, truncada após o segundo coeficiente (equação 5-3):

$$Z_{i,j} = 1 + \frac{B_{\text{virial}}_{i,j} \cdot P_i}{R \cdot T_i} \quad (5-3)$$

$$V_{i,j} = \frac{Z_{i,j} \cdot R \cdot T_i}{P_i} = \frac{R \cdot T_i}{P_i} \left( 1 + \left( \frac{B_{\text{virial}}_{i,j} \cdot P_i}{R \cdot T_i} \right) \right) = \frac{R \cdot T_i}{P_i} + B_{\text{virial}}_{i,j} \quad (5-82)$$

$$\Delta h_{i,j}^V = \int_0^P \left( \frac{R \cdot T_i}{P_i} + B_{\text{virial}}_{i,j} - T_i \cdot \left( \frac{R}{P_i} + \frac{dB_{\text{virial}}_{i,j}}{dT_i} \right) \right) dP_i \quad (5-83)$$

$$\Delta h_{i,j}^V = \int_0^P \left( B_{\text{virial}}_{i,j} - T_i \cdot \left( \frac{dB_{\text{virial}}_{i,j}}{dT_i} \right) \right) dP_i \quad (5-84)$$

$$\Delta h_{i,j}^V = \left( B_{\text{virial}}_{i,j} - T_i \cdot \left( \frac{dB_{\text{virial}}_{i,j}}{dT_i} \right) \right) P_i \quad (5-85)$$

A equação (5-85) é multiplicada por um fator de conversão apropriado:

$$\Delta h_{i,j}^V = 0,1013 \cdot \left( B_{\text{virial}_{i,j}} - T_i \cdot \left( \frac{dB_{\text{virial}_{i,j}}}{dT_i} \right) \right) P_i \quad (5-86)$$

$B_{\text{virial}_{i,j}}$  é calculado pela equação (5-5) e a derivada em relação à temperatura é dada pelas equações abaixo:

$$\frac{dB_{\text{virial}_{i,j}}}{dT_i} = \frac{R \cdot T_j^C}{P_j^C} \cdot \left( \frac{dB_{\text{virial}_{i,j}}^0}{dT_i} + \omega_j \cdot \frac{dB_{\text{virial}_{i,j}}^1}{dT_i} \right) \quad (5-87)$$

$$\frac{dB_{\text{virial}_{i,j}}^0}{dT_i} = \frac{0,6752}{(T_{i,j}^R)^{2,6}} \cdot \frac{dT_{i,j}^R}{dT_i} \quad (5-88)$$

$$\frac{dB_{\text{virial}_{i,j}}^1}{dT_i} = \frac{0,714}{(T_{i,j}^R)^{5,2}} \cdot \frac{dT_{i,j}^R}{dT_i} \quad (5-89)$$

$$\frac{dT_{i,j}^R}{dT_i} = \frac{1}{T_j^C} \quad (5-90)$$

### 5.13.2 - ENTALPIA DA MISTURA NA FASE VAPOR

$$H_i^V = H_i^{\text{ideal}} + \Delta H_i^V \cdot F_i^V \quad (5-91)$$

onde a entalpia da mistura ideal é:

$$H_i^{\text{ideal}} = \sum_{j=1}^{nc} FV_{i,j} \cdot h_{i,j}^{\text{ideal}} \quad (5-92)$$

$\Delta H_i^V$  é calculado pela equação (5-82) substituindo-se  $B_{\text{virial},i,j}$  por  $B_{\text{virial},i}^{\text{mist}}$ :

$$\Delta H_i^V = 0,1013 \cdot \left( B_{\text{virial},i}^{\text{mist}} - T_i \cdot \left( \frac{dB_{\text{virial},i}^{\text{mist}}}{dT_i} \right) \right) \cdot P_i \quad (5-93)$$

$B_{\text{virial},i}^{\text{mist}}$  é calculado pela equação (5-13) e a derivada em relação à temperatura é dada pelas equações abaixo:

$$\frac{dB_{\text{virial},i}^{\text{mist}}}{dT_i} = \frac{d \left( \sum_{j=1}^{nc} \sum_{k=1}^{nc} y_{i,j} \cdot y_{i,k} \cdot BB_{\text{virial},i,j,k} \right)}{dT_i} \quad (5-94)$$

$$\frac{dB_{\text{virial},i}^{\text{mist}}}{dT_i} = \sum_{j=1}^{nc} \sum_{k=1}^{nc} y_{i,j} \cdot y_{i,k} \cdot \frac{dBB_{\text{virial},i,j,k}}{dT_i} \quad (5-95)$$

$$\frac{dBB_{\text{virial},i,j,k}}{dT_i} = \frac{PP_{j,k}^C}{R \cdot TT_{j,k}^C} \cdot \left( \frac{dBB_{\text{virial},i,j,k}^0}{dT_i} + \omega_{j,k} \cdot \frac{dBB_{\text{virial},i,j,k}^1}{dT_i} \right) \quad (5-96)$$

$$\frac{dBB_{\text{virial},i,j,k}^0}{dT_i} = \frac{0,6752}{(TT_{i,j,k}^R)^{2,6}} \cdot \frac{dT_{i,j,k}^R}{dT_i} \quad (5-97)$$

$$\frac{dBB_{\text{virial},i,j,k}^1}{dT_i} = \frac{0,714}{(TT_{i,j,k}^R)^{5,2}} \cdot \frac{dT_{i,j,k}^R}{dT_i} \quad (5-98)$$

$$\frac{dT_{i,j,k}^R}{dT_i} = \frac{1}{TT_j^C} \quad (5-99)$$

### 5.13.3 - DERIVADAS DA ENTALPIA NA FASE VAPOR

As derivadas da entalpia da fase vapor são armazenadas na matriz  $DHV(i,j)$ , onde  $i$  é o número do estágio e  $j$  é a variável.

Para  $j = 1$  a  $nc$ :

$$DHV(i,j) = \bar{H}_{i,j}^V = \left( \frac{\partial H_i^V}{\partial FVV_{i,j}} \right)_{T_i, P_i, FVV_{i,k}} \text{ onde } k=1 \text{ a } nc \text{ e } k \neq j \quad (5-100)$$

$$DHV(i,nc+1) = \left( \frac{\partial H_i^V}{\partial T_i} \right)_{P_i, FVV_{i,k}} \text{ onde } k=1 \text{ a } nc \quad (5-101)$$

## 5.14 - ENTALPIA NA FASE LÍQUIDA

### 5.14.1 - ENTALPIA DO COMPONENTE PURO NA FASE LÍQUIDA

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

$$h_{i,j}^L = h_{i,j}^{\text{ideal}} - \Delta h_{i,j}^L \quad (5-102)$$

O  $h_{i,j}^{\text{ideal}}$  é o calculado pela equação (5-79) e  $\Delta h_{i,j}^L$  é a entalpia de vaporização.

#### 5.14.1.1 - 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 al., 1988). Para correção do calor latente a uma dada temperatura é utilizada a fórmula de Watson.

Método de Riedel :

$$\Delta h_{i,j}^{LB} = 1,093 \cdot R \cdot T_j^C \cdot \left( T_{i,j}^{BR} \cdot \frac{\ln(P_j^C \cdot 1,013) - 1,013}{0,93 - T_{i,j}^{BR}} \right) \quad (5-103)$$

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

$$\Delta h_{i,j}^{L2} = \Delta h_{i,j}^{L1} \cdot \left( \frac{1 - T_{i,j}^{R2}}{1 - T_{i,j}^{R1}} \right)^{0,375} \quad (5-104)$$

$$\Delta h_{i,j}^L = \Delta h_{i,j}^{LB} \cdot \left( \frac{1 - T_{i,j}^R}{1 - T_{i,j}^{BR}} \right)^{0,375} \quad (5-105)$$

Substituindo-se a equação (5-103) em (5-105):

$$\Delta h_{i,j}^L = 1,093 \cdot R \cdot T_j^C \cdot \left( T_{i,j}^{BR} \cdot \frac{\ln(P_j^C \cdot 1,013) - 1,013}{0,93 - T_{i,j}^{BR}} \right) \cdot \left( \frac{1 - T_{i,j}^R}{1 - T_{i,j}^{BR}} \right)^{0,375} \quad (5-106)$$

#### 5.14.2 - ENTALPIA DA MISTURA NA FASE LÍQUIDA

A entalpia da mistura líquida é calculada pela equação abaixo:

$$H_i^L = H_i^{\text{Ideal}} - \Delta H_i^L + H_i^E \cdot F_i^L \quad (5-107)$$

$$\Delta H_i^L = \sum_{j=1}^{nc} FV_{i,j} \cdot \Delta h_{i,j}^L \quad (5-108)$$

$$H_i^{\text{Ideal}} = \sum_{j=1}^{nc} FLL_{i,j} \cdot h_{i,j}^{\text{Ideal}} \quad (5-109)$$

### 5.14.2.1 - ENTALPIA EXCEDENTE

Cálculo da entalpia molar excedente  $H_i^E$  utilizando a equação UNIQUAC (Prausnitz et al., 1980) é dada pela equação abaixo:

$$H_i^E = \sum_{j=1}^{nc} \left( \frac{q_j^A \cdot X_{i,j}}{\sum_{k=1}^{nc} \theta_{i,k} \cdot \tau_{i,k,j}} \cdot \sum_{k=1}^{nc} \theta_{i,k} \cdot \tau_{i,k,j} \cdot a_{k,j}^A \right) \quad (5-110)$$

$$\tau_{i,k,j} = \exp \left( - \frac{(a_{k,j}^A + b_{k,j}^A \cdot T_i)}{R \cdot T_i} \right) \quad (5-111)$$

### 5.14.3 - DERIVADAS DA ENTALPIA NA FASE LÍQUIDA

As derivadas da entalpia na fase líquida são calculadas numericamente e armazenadas na matriz DHL(i,j), onde i é o número do estágio e j é a variável.

Para  $j = 1$  a  $nc$ :

$$DHL(i,j) = \bar{H}_{i,j}^L = \left( \frac{\partial H_i^L}{\partial FLL_{i,j}} \right)_{T_i, P_i, FLL_{i,k}} \text{ onde } k=1 \text{ a } nc \text{ e } k \neq j \quad (5-112)$$

$$DHL(i,nc+1) = \left( \frac{\partial H_i^L}{\partial T_i} \right)_{P_i, FLL_{i,k}} \text{ onde } k=1 \text{ a } nc \quad (5-113)$$

## 5.15 - CONCLUSÃO

Na modelagem de não equilíbrio, o cálculo das propriedades termodinâmicas é tão importante quanto na modelagem de equilíbrio, por este motivo, as mesmas equações geralmente utilizadas na modelagem de equilíbrio são utilizadas nesse trabalho (UNIQUAC e Virial).

Para os cálculos das propriedades físicas e de transporte procurou-se utilizar, nesse trabalho, os melhores métodos, correlações ou equações disponíveis.

# CAPÍTULO 6

## SIMULAÇÃO E RESULTADOS

### 6.1 - INTRODUÇÃO

Nesse capítulo, são apresentados os resultados das simulações feitas utilizando o software DISNON desenvolvido para a simulação de colunas de destilação multicomponente em estado estacionário considerando o modelo de estágios de não equilíbrio.

Os perfis de composição para todas as fases (líquida, vapor e interface), de temperatura para todas as fases (líquida, vapor e interface) e de fluxos molares nas fases líquida e vapor obtidos pela modelagem de estágios de não equilíbrio, são comparados com os resultados obtidos através da simulação com o modelo de estágios de equilíbrio utilizando a eficiência global de Murphree.

Vários tipos diferentes de sistemas (ideais e não ideais) com diferentes especificações, tipo de condensador, número de estágios, diâmetro do prato, localização do estágio de alimentação, composição e temperatura da alimentação são simulados.

Nesse capítulo, há também um estudo sobre a importância do cálculo dos

coeficientes de transferência de massa e energia e da influência do diâmetro do prato utilizado na modelagem de estágios de não equilíbrio.

## 6.2 - SISTEMAS ESTUDADOS

Para testar o programa desenvolvido, são selecionados diferentes sistemas, tanto sistemas ideais como sistemas altamente não ideais. Os seguintes sistemas são simulados:

- a) Sistema 1 : Pentano, hexano e heptano
- b) Sistema 2 : Etanol, propanol e água
- c) Sistema 3 : Benzeno, tolueno e ortoxileno
- d) Sistema 4 : Acetona, etanol e água
- e) Sistema 5 : Acetaldeído, etanol e água
- f) Sistema 6 : Butano, pentano, hexano e heptano

## 6.3 - SISTEMA 1 - PENTANO / HEXANO / HEPTANO

### 6.3.1 - SIMULAÇÃO COM DIFERENTES ESPECIFICAÇÕES

O primeiro sistema estudado é uma mistura ideal ternária de hidrocarbonetos : pentano, hexano e heptano. Os dados necessários para as simulações seguem na tabela 6-1 que é utilizada para diversas simulações do mesmo sistema mas com diferentes especificações.

Tabela 6-1 - Dados para a Simulação do Sistema 1

Sistema 1 : Pentano (1) / Hexano (2) / Heptano (3)		
Número de pratos		30
Prato de alimentação		10
Temperatura de alimentação (° C)		40
Vazão de Alimentação (moles/h)		1.200
Fração molar		
	(1)	0,333
	(2)	0,333
	(3)	0,334
Pressão (atm)		1,0
Tipo de Condensador		Parcial
Diâmetro do Prato (m)		0,3

### 6.3.1.1 - CASO ESTUDO 1

O sistema 1 é simulado com os dados da tabela 6-1 e especificações dadas na tabela 6-2. Na simulação do caso 1, os perfis de temperatura, fluxos molares e composição do modelo de estágios de não equilíbrio são comparados com os perfis do modelo de estágios de equilíbrio com 100% (figura 6-1) e 50% (figura 6-2) de eficiência global de Murphree.

Tabela 6-2 - Especificações no Caso Estudo 1

Sistema 1 : Pentano (1) / Hexano (2) / Heptano (3)		
Caso Estudo 1		
Especificações:		
Razão de Refluxo		1,0
Vazão de Destilado (moles/h)		400,0

Analisando os perfis de temperatura da figura 6-1, verifica-se a não existência de resistência à transferência de energia entre a interface e a fase líquida uma vez que a temperatura na fase líquida e interface coincidem. Somente a temperatura na fase vapor difere das demais temperaturas, o que significa que é a fase vapor que controla a transferência de energia nesse sistema.

Nos perfis de fração molar de líquido, pode-se verificar que a resistência à transferência de massa na fase líquida também é negligenciável, uma vez que as frações molares de líquido na interface e no seio da fase líquida são iguais. A fase vapor controla também a transferência de massa pois os valores das frações molares de vapor na interface e no seio da fase vapor são diferentes.

Todos os perfis obtidos do modelo de estágios de equilíbrio com eficiência de 100% são bem diferentes dos perfis do modelo de estágios de não equilíbrio. Pelos gráficos da figura 6-1, conclui-se que para os perfis do modelo de estágios de equilíbrio se aproximarem dos perfis do modelo de estágios de não equilíbrio, deve-se simular o modelo de equilíbrio com uma eficiência menor.

Na figura 6-2, os perfis do modelo de estágios de não equilíbrio praticamente se igualam aos perfis do equilíbrio com 50% de eficiência. No gráfico de temperatura, os perfis de temperatura na interface e na fase líquida se igualam ao perfil de temperatura do equilíbrio. As frações molares de líquido na interface e no seio da fase líquida são bem próximas das frações molares de líquido no equilíbrio. No gráfico de fração molar de vapor, o perfil da fração molar de vapor no seio da fase vapor se iguala ao do equilíbrio.

Para o caso estudo 1, o estágio de alimentação ótimo do não equilíbrio, coincide com o do equilíbrio com 50% de eficiência (estágio - 18), para o modelo de equilíbrio com 100% de eficiência o estágio ótimo de alimentação é o 17.

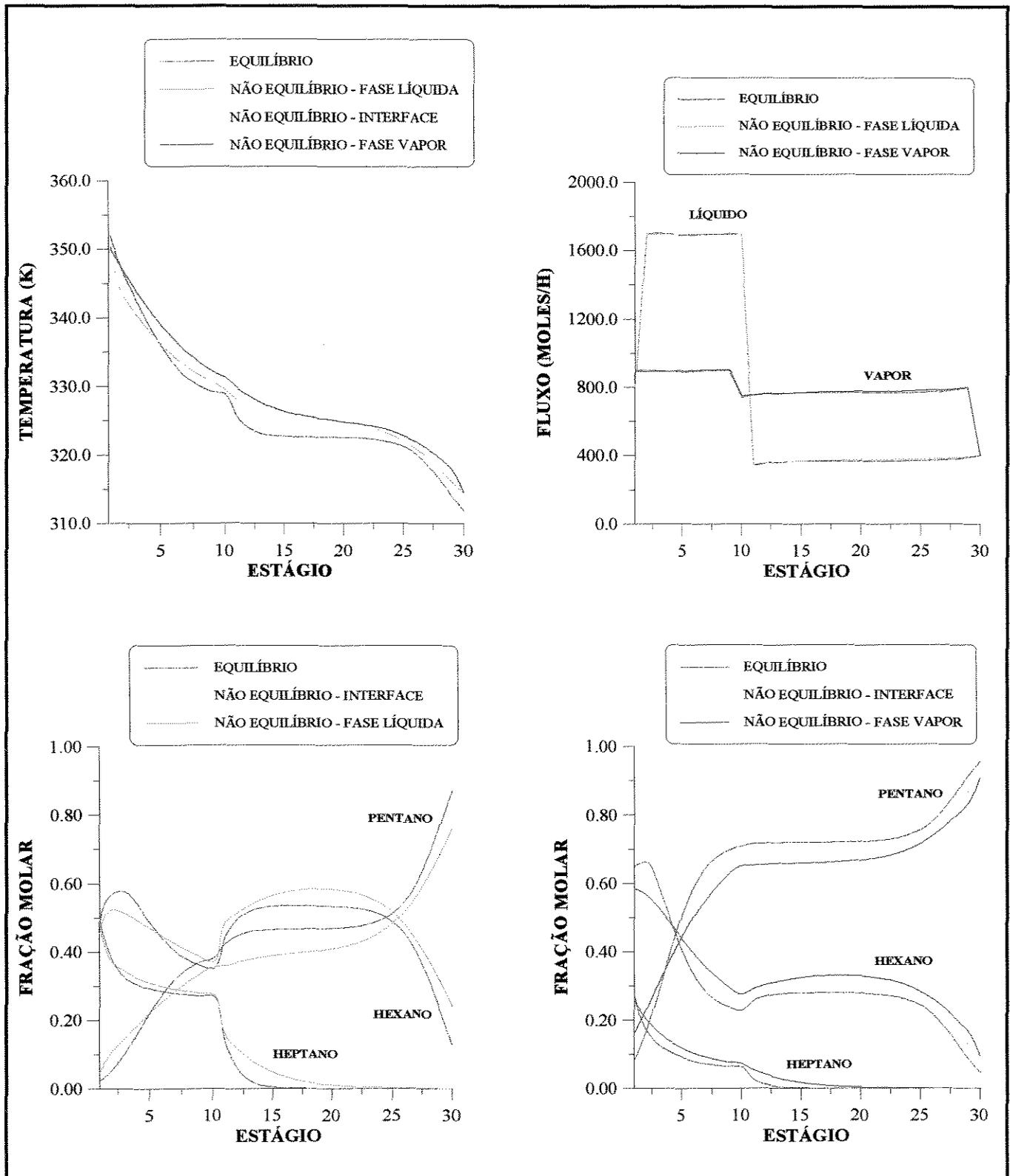


Figura 6-1 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência para o caso 1

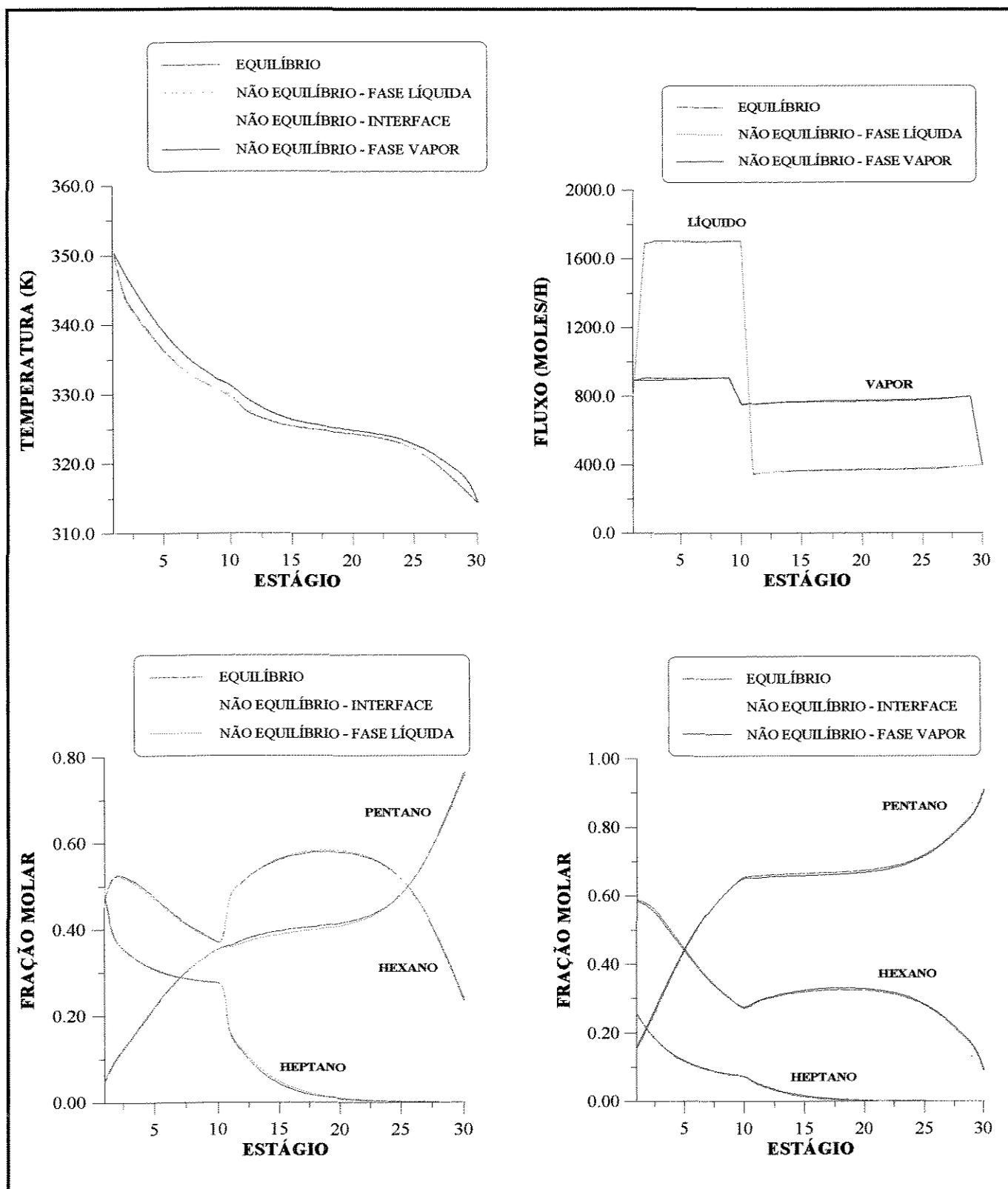


Figura 6-2 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 1

Para uma melhor visualização dos resultados obtidos, todos os perfis mostrados nas figuras 6-1 e 6-2, são mostrados separadamente nas figuras que seguem abaixo. O caso estudo 1 será utilizado como caso base para comparações futuras, nesse capítulo.

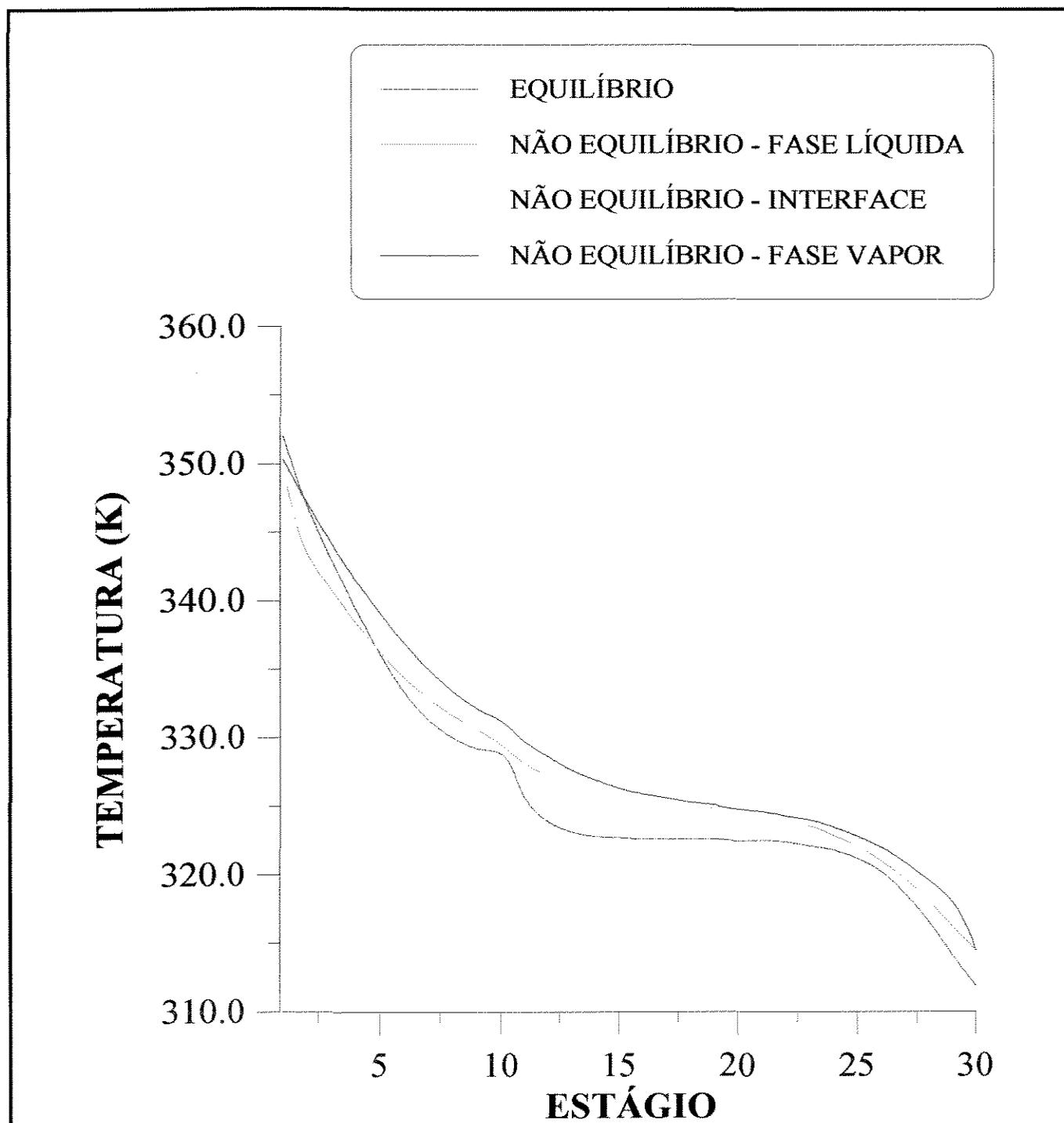


Figura 6-1a - Comparação dos perfis de temperatura do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência para o caso 1

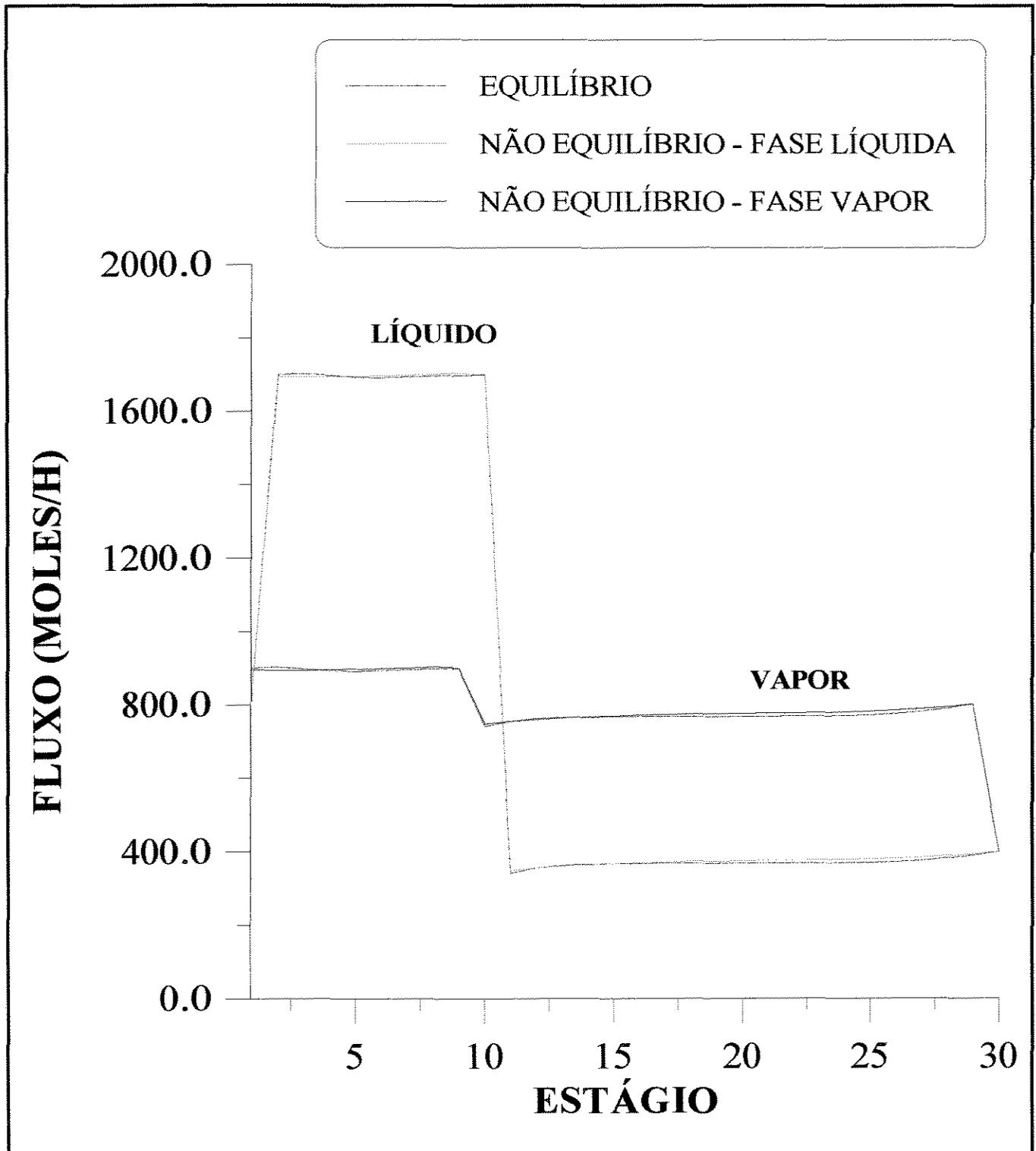


Figura 6-1b - Comparação dos perfis de fluxos molares de líquido e de vapor do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência para o caso 1

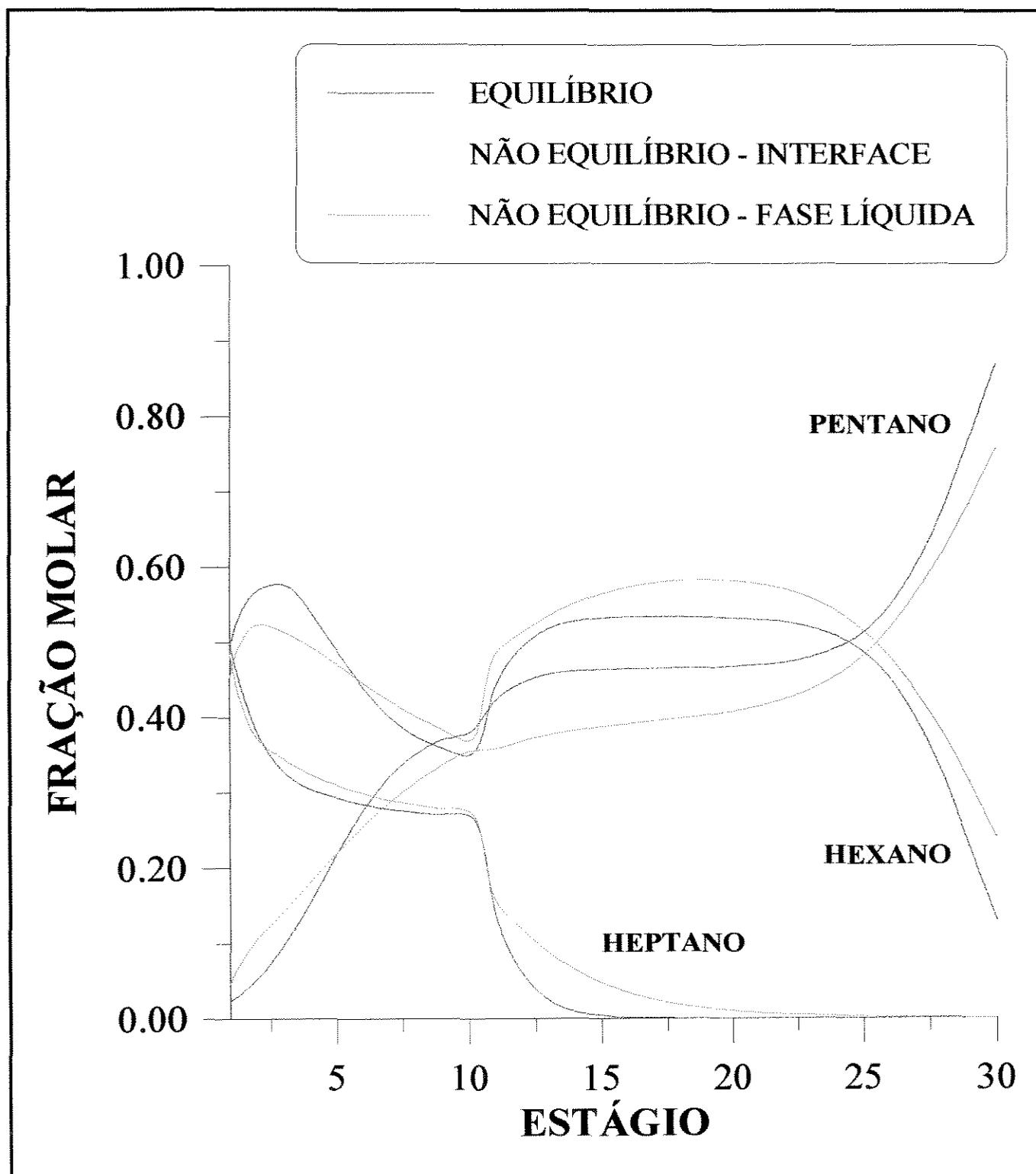


Figura 6-1c - Comparação dos perfis de fração molar de líquido do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência para o caso 1

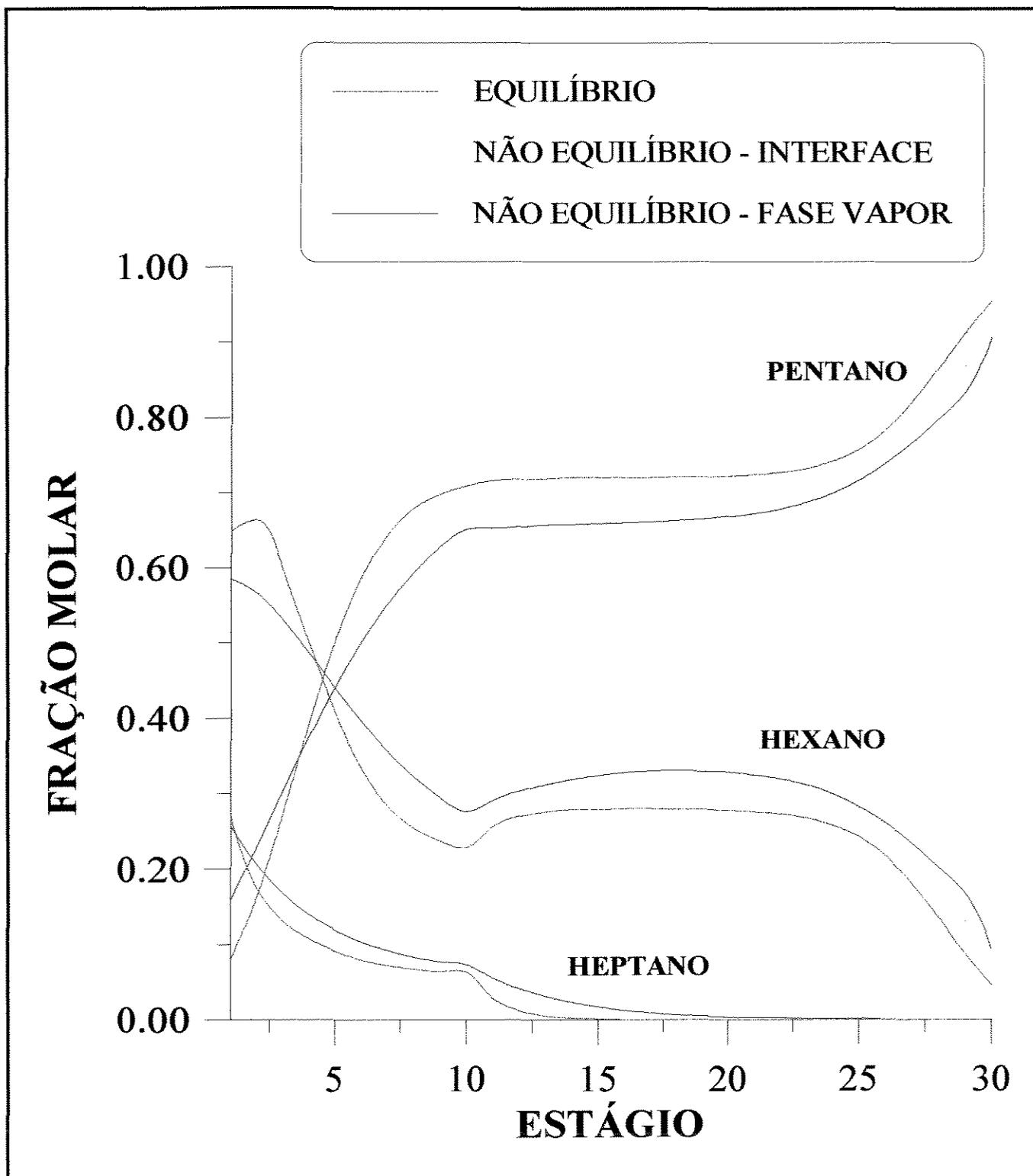


Figura 6-1d - Comparação dos perfis de fração molar de vapor do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência para o caso 1

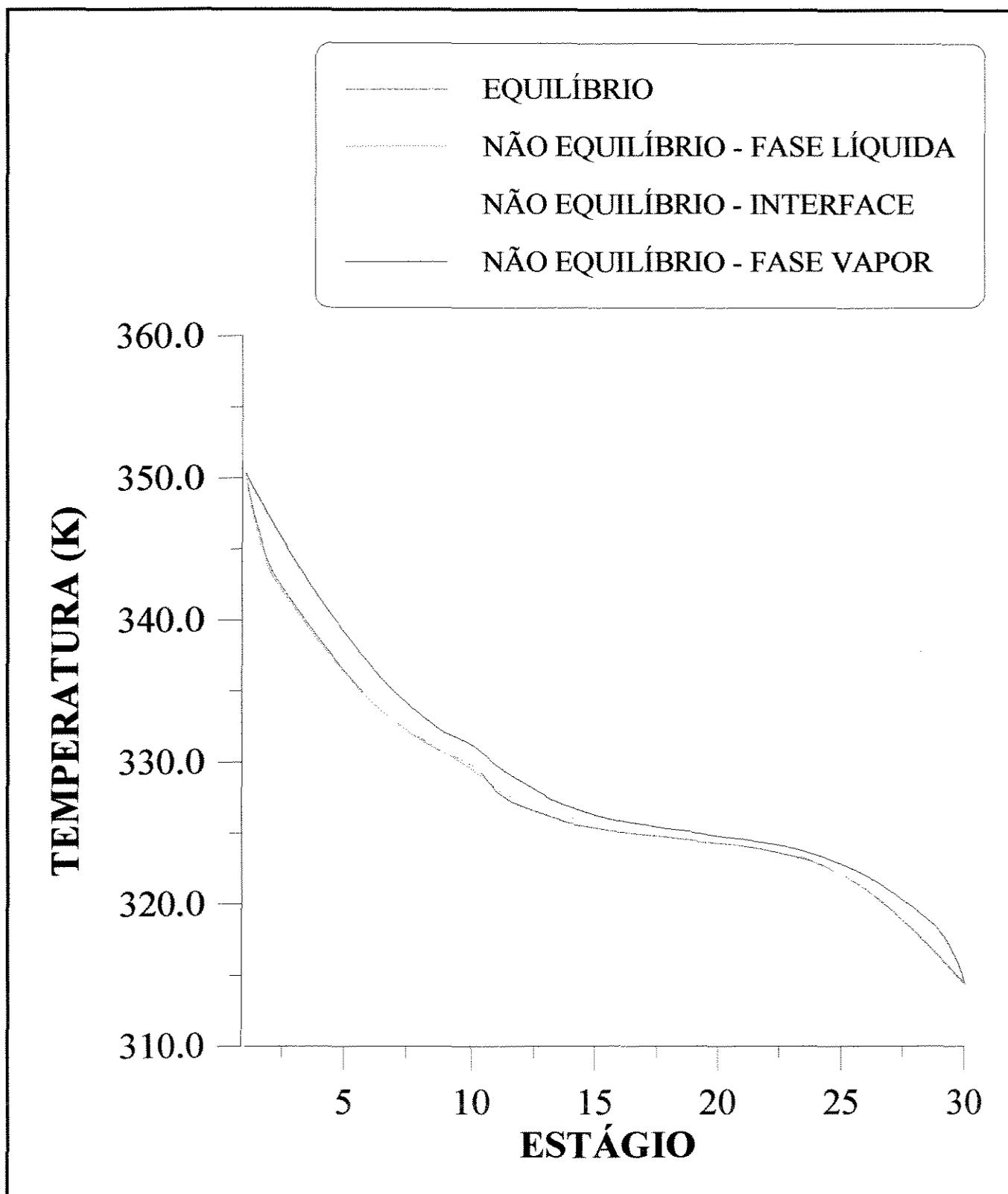


Figura 6-2a - Comparação dos perfis de temperatura do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 1

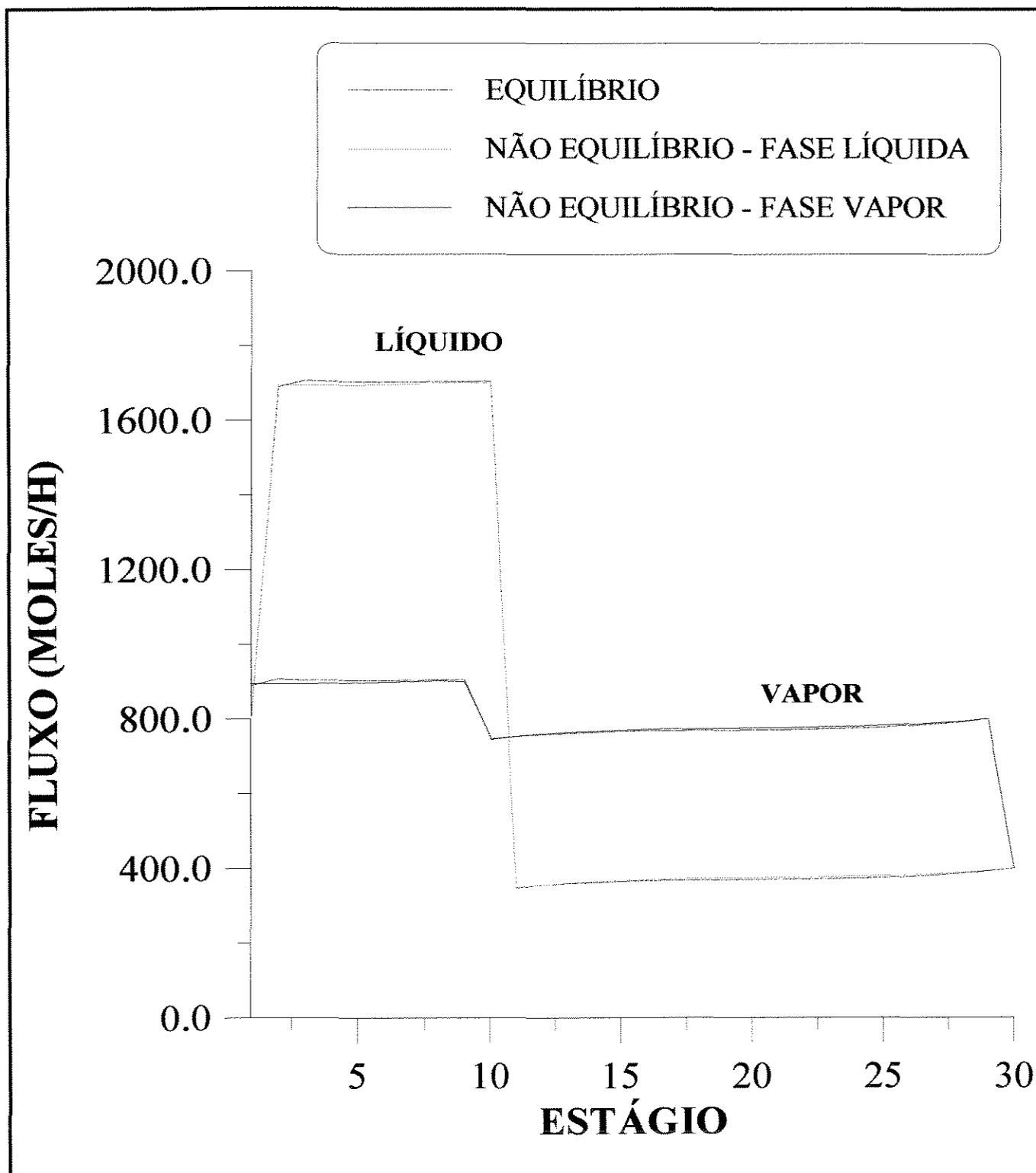


Figura 6-2b - Comparação dos perfis de fluxos molares de líquido e de vapor do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 1

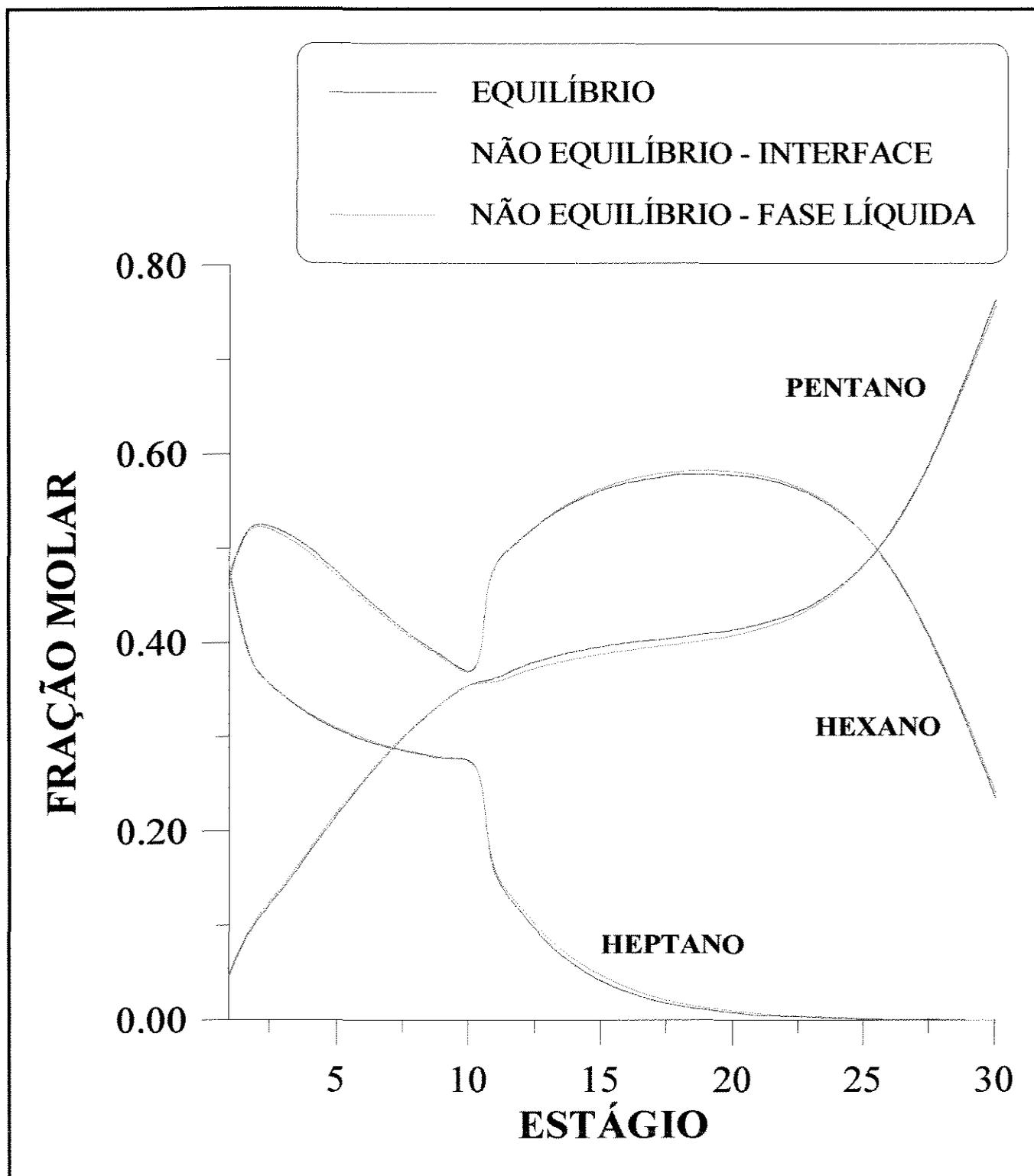


Figura 6-2c - Comparação dos perfis de fração molar de líquido do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 1

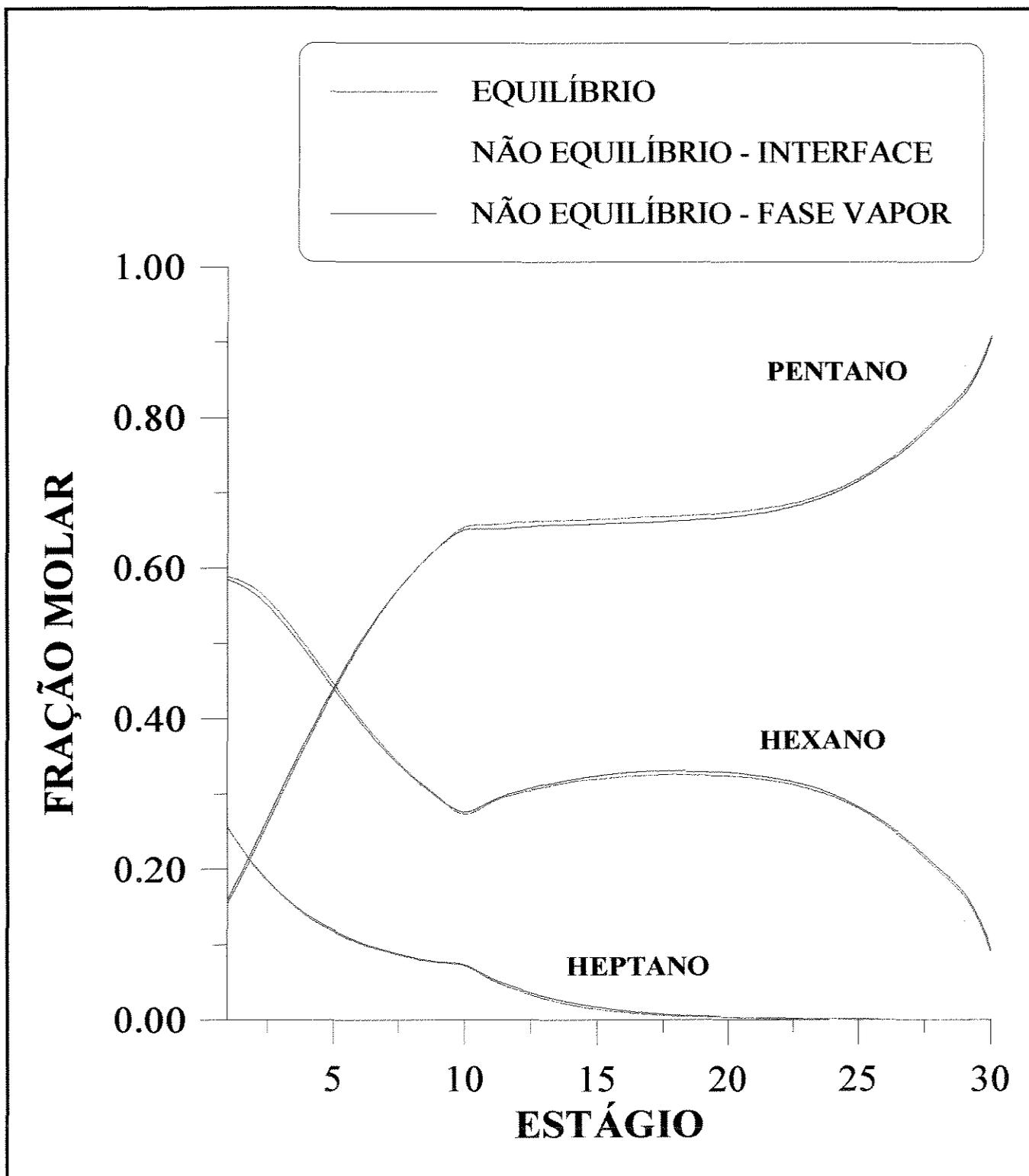


Figura 6-2d - Comparação dos perfis de fração molar de vapor do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 1

### 6.3.1.2 - CASO ESTUDO 2

Nesse caso, o sistema 1 é simulado utilizando-se os dados da tabela 6-1 e as especificações que constam na tabela 6-3.

Tabela 6-3 - Especificações no Caso Estudo 2

Sistema 1 : Pentano (1) / Hexano (2) / Heptano (3)	
Caso Estudo 2	
Especificações:	
Calor Fornecido ao Refervedor (KJ/h)	50.000
Calor Removido do Condensador (KJ/h)	30.000

Os perfis obtidos são comparados com os do modelo de equilíbrio com 100% e 50% de eficiência, respectivamente, nas figuras 6-3 e 6-4.

Os perfis obtidos utilizando o modelo de estágios de equilíbrio com eficiência de 100% (figura 6-3) são bem diferentes dos perfis do modelo de estágios de não equilíbrio, mas, novamente nesse caso, apesar de ter diferentes especificações, pode-se verificar a aproximação dos perfis do modelo de estágios de não equilíbrio aos perfis do modelo de equilíbrio com 50% de eficiência (figura 6-4).

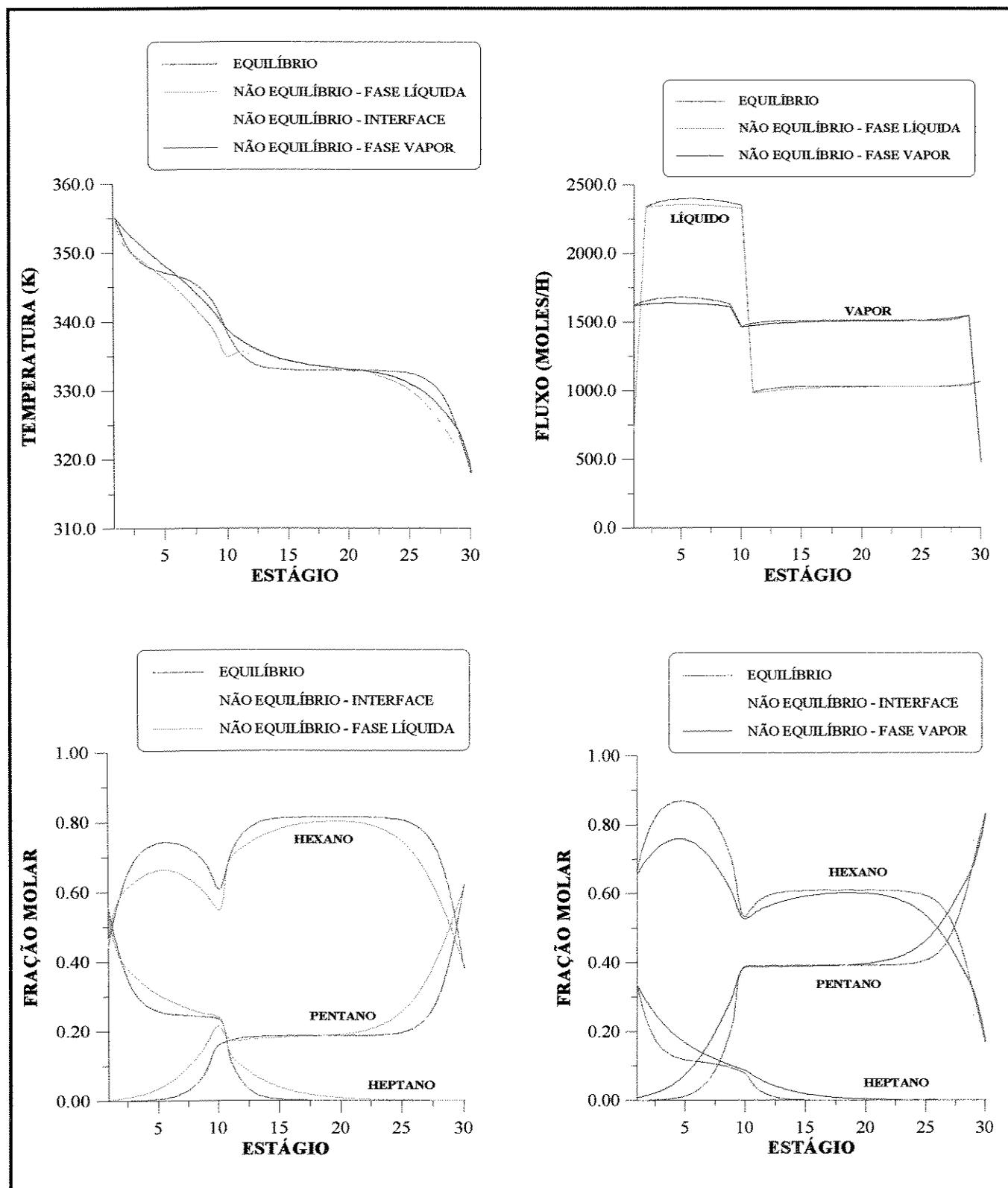


Figura 6-3 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência para o caso 2

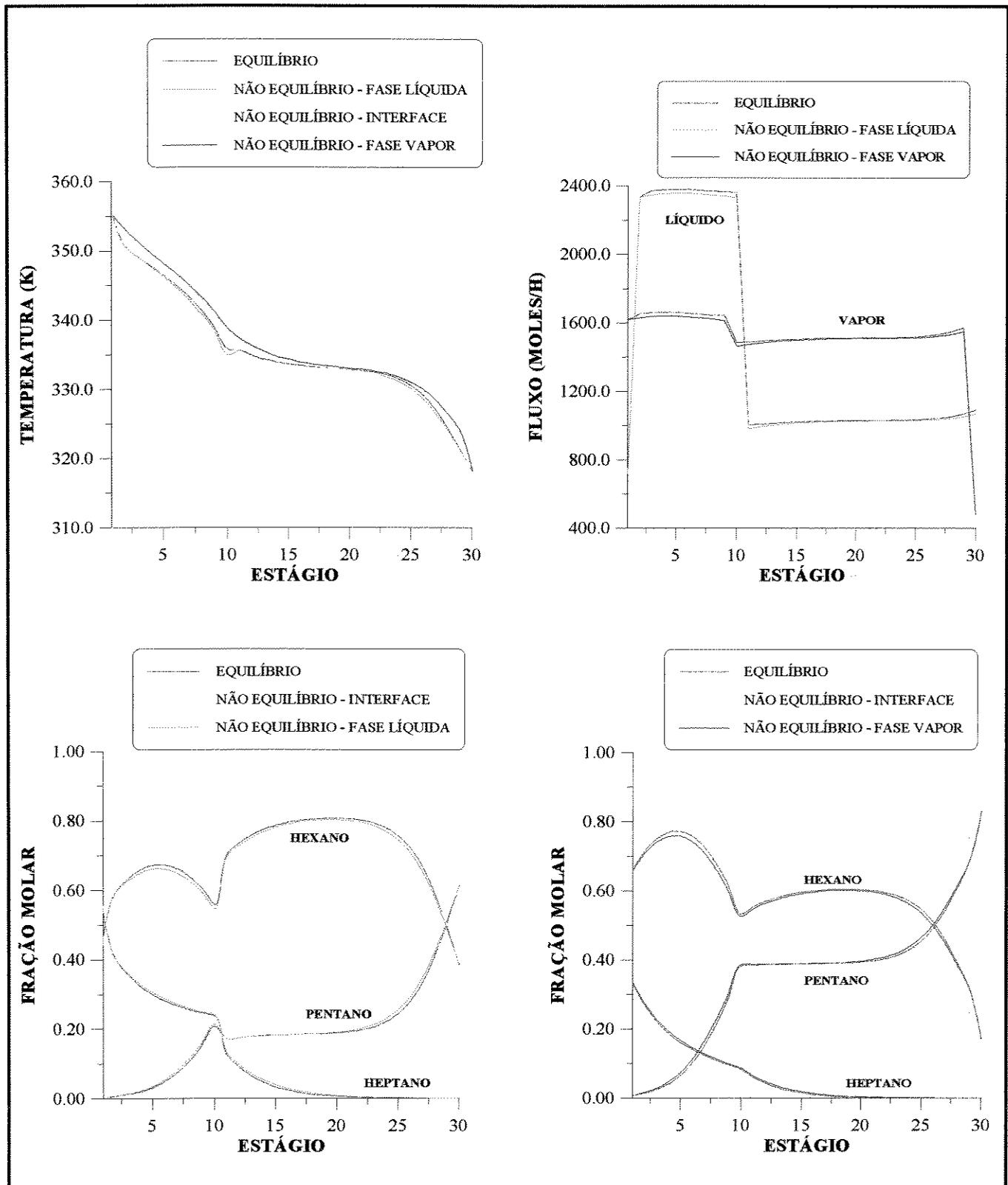


Figura 6-4 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 2

### 6.3.1.3 - CASO ESTUDO 3

Nesse caso estudo, o sistema 1 é simulado com os dados da tabela 6-1 e as especificações da tabela 6-4. Os perfis são comparados com os resultantes da modelagem de estágios de equilíbrio com eficiência de 100% e 50%, respectivamente, nas figuras 6-5 e 6-6.

Tabela 6-4 - Especificações no Caso Estudo 3

Sistema 1 : Pentano (1) / Hexano (2) / Heptano (3)	
Caso Estudo 3	
Especificações:	
Calor Removido do Condensador (KJ/h)	30.000
Produto de Fundo (moles/h)	800

No caso estudo 3, os perfis do modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência (figura 6-5) se afastam bastante dos perfis do modelo de estágios de não equilíbrio e os perfis do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência (figura 6-6) se aproximam dos perfis do modelo de estágios de não equilíbrio. Nesse caso, apesar de próximos, os perfis não são coincidentes.

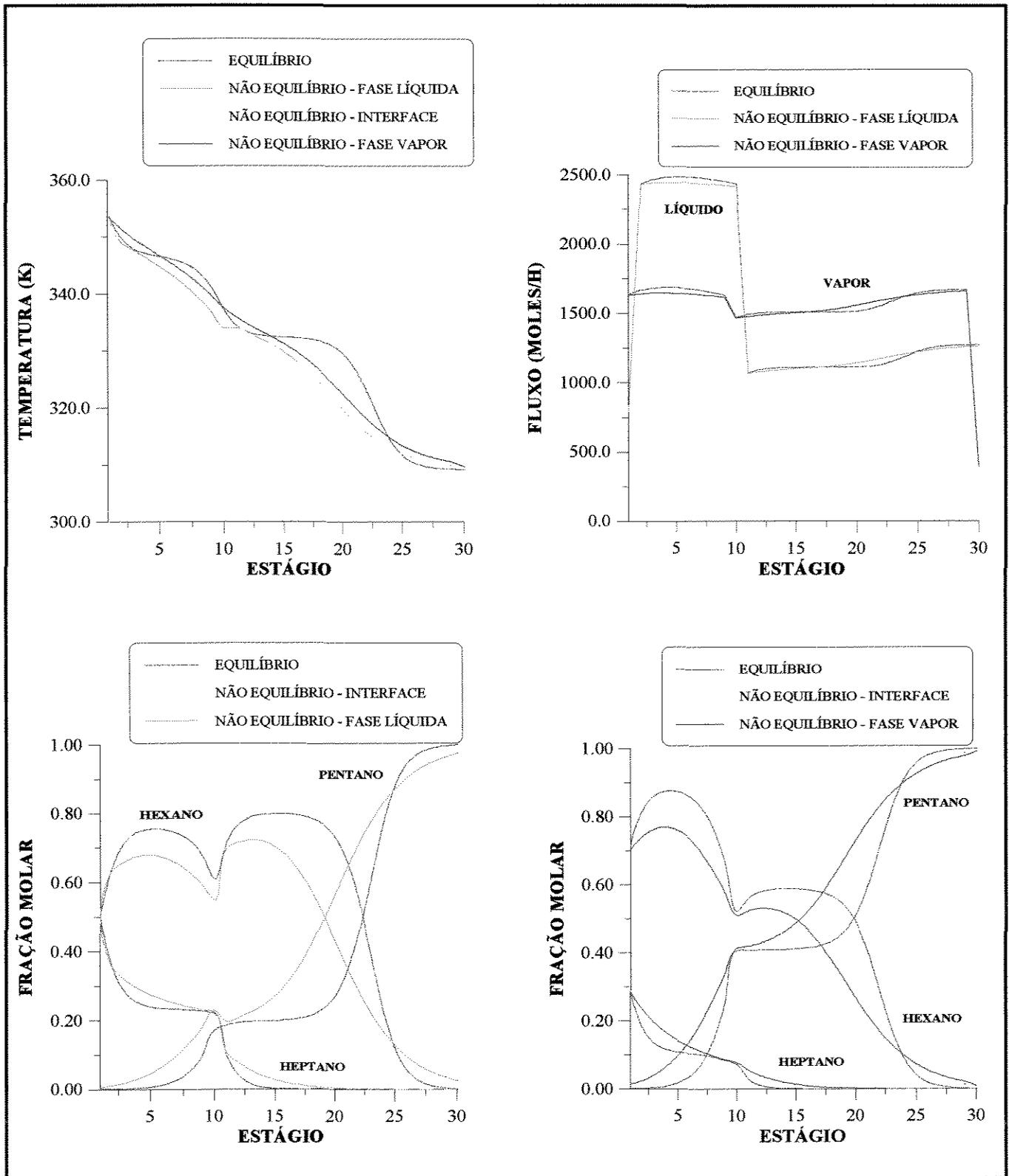


Figura 6-5 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência para o caso 3

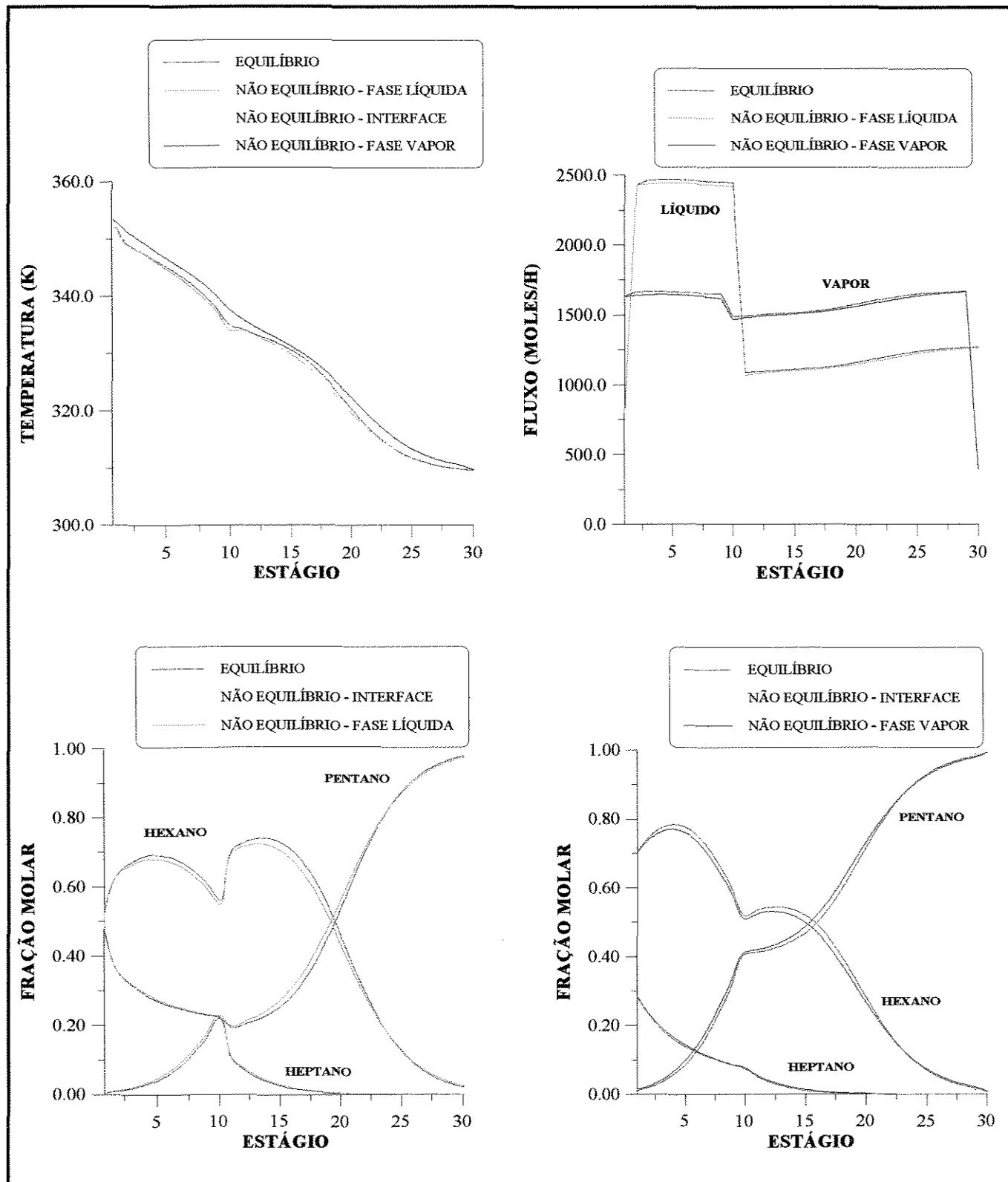


Figura 6-6 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 3

### 6.3.1.4 - CASO ESTUDO 4

Para a simulação do caso estudo 4 são utilizados os dados da tabela 6-1 e as especificações da tabela 6-5.

Tabela 6-5 - Especificações no Caso Estudo 4

Sistema 1 : Pentano (1) / Hexano (2) / Heptano (3)	
Caso Estudo 4	
Especificações:	
Calor Removido do Condensador (KJ/mol)	30.000
Fração Molar do Componente 1 no Destilado	0,99

Os perfis obtidos na simulação são comparados com os perfis obtidos através da mesma simulação utilizando a modelagem de estágios de equilíbrio com 100% (figura 6-7) e 50% (figura 6-8) de eficiência.

Nesse caso estudo, os perfis do modelo de equilíbrio com eficiência de 100% continuam muito afastados dos obtidos pela modelagem de estágios de não equilíbrio. Os perfis obtidos pelo modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência são próximos, mas não tanto quanto nos casos estudos anteriores; nesse caso estudo a eficiência do modelo de estágios de equilíbrio deve ser um pouco menor que 50% praticamente em todos os estágios, mas principalmente nos estágios entre a alimentação e o condensador .

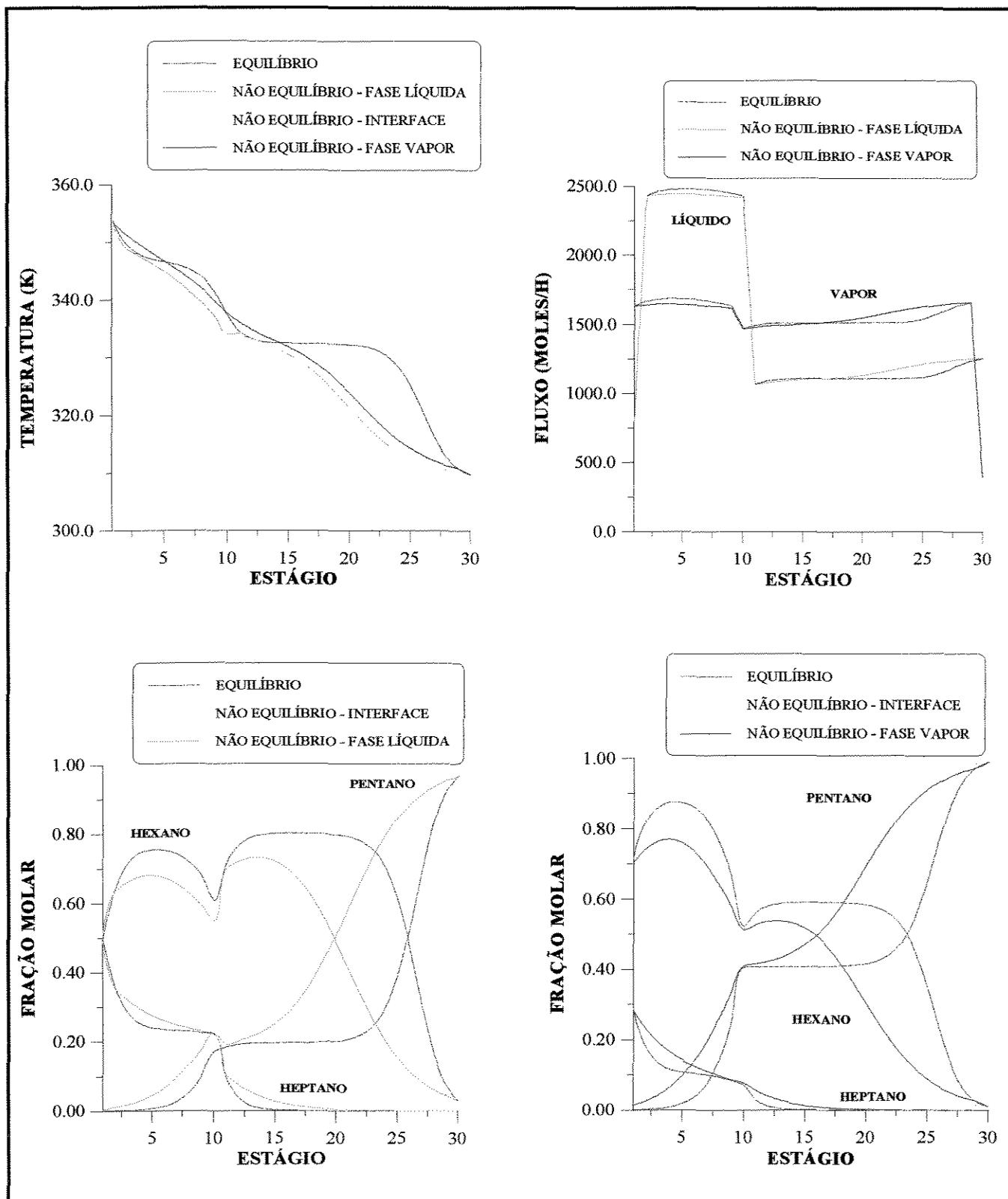


Figura 6-7 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência para o caso 4

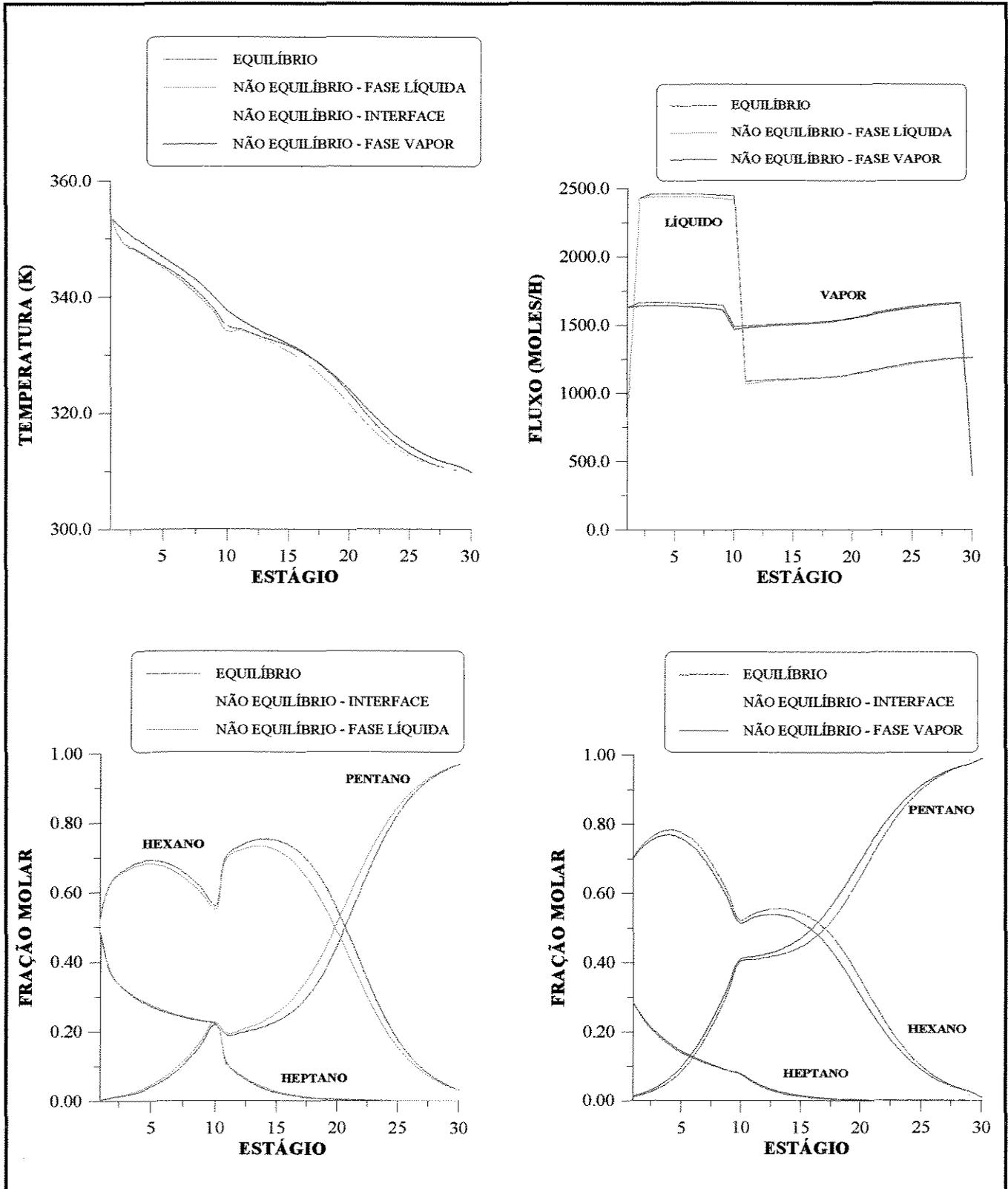


Figura 6-8 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 4

### 6.3.1.5 - CASO ESTUDO 5

O sistema 1 é testado de acordo com as especificações na tabela 6-6 e dados da tabela 6-1. Os perfis obtidos são comparados com os perfis da modelagem de estágios de equilíbrio com 100% (figura 6-9) e 50% (figura 6-10) de eficiência.

Tabela 6-6 - Especificações no Caso Estudo 5

Sistema 1 : Pentano (1) / Hexano (2) / Heptano (3)	
Caso Estudo 5	
Especificações:	
Vazão de Destilado (moles/h)	400
Fração Molar do Componente 1 no Destilado	0,99

Nesse caso estudo, novamente, os perfis do modelo de estágios de não equilíbrio estão bem afastados dos perfis do modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência. Os perfis do modelo de equilíbrio com 50% de eficiência nesse caso estão mais próximos do modelo de estágios de não equilíbrio que no caso estudo 4 visto anteriormente, a não ser pelos perfis dos fluxos molares.

Para o caso 5, o estágio ótimo de alimentação do modelo de estágios de não equilíbrio e do equilíbrio com 50% de eficiência coincide e é igual ao estágio 17. O modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência tem o estágio 16 como o ótimo para alimentação.

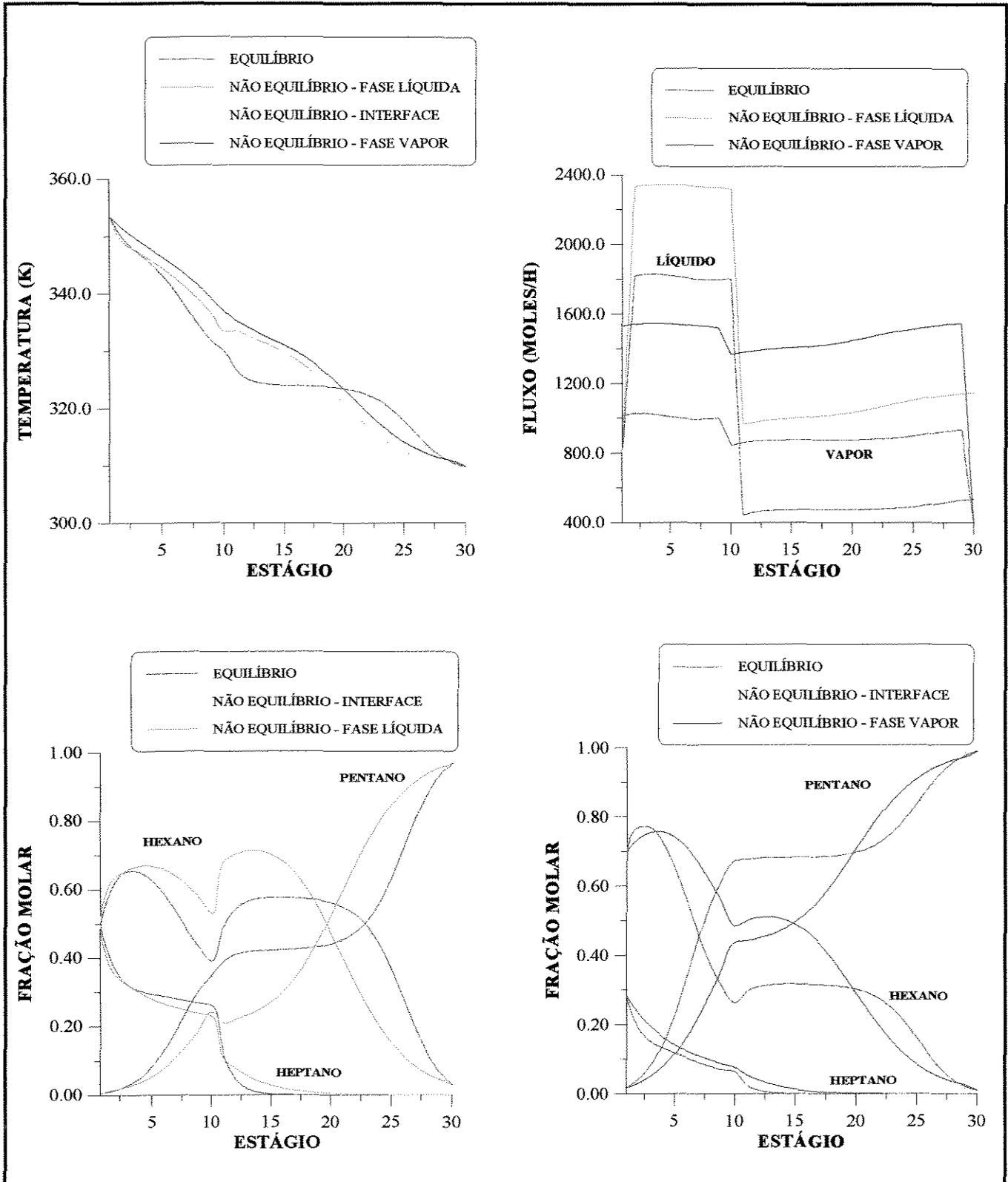


Figura 6-9 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência para o caso 5

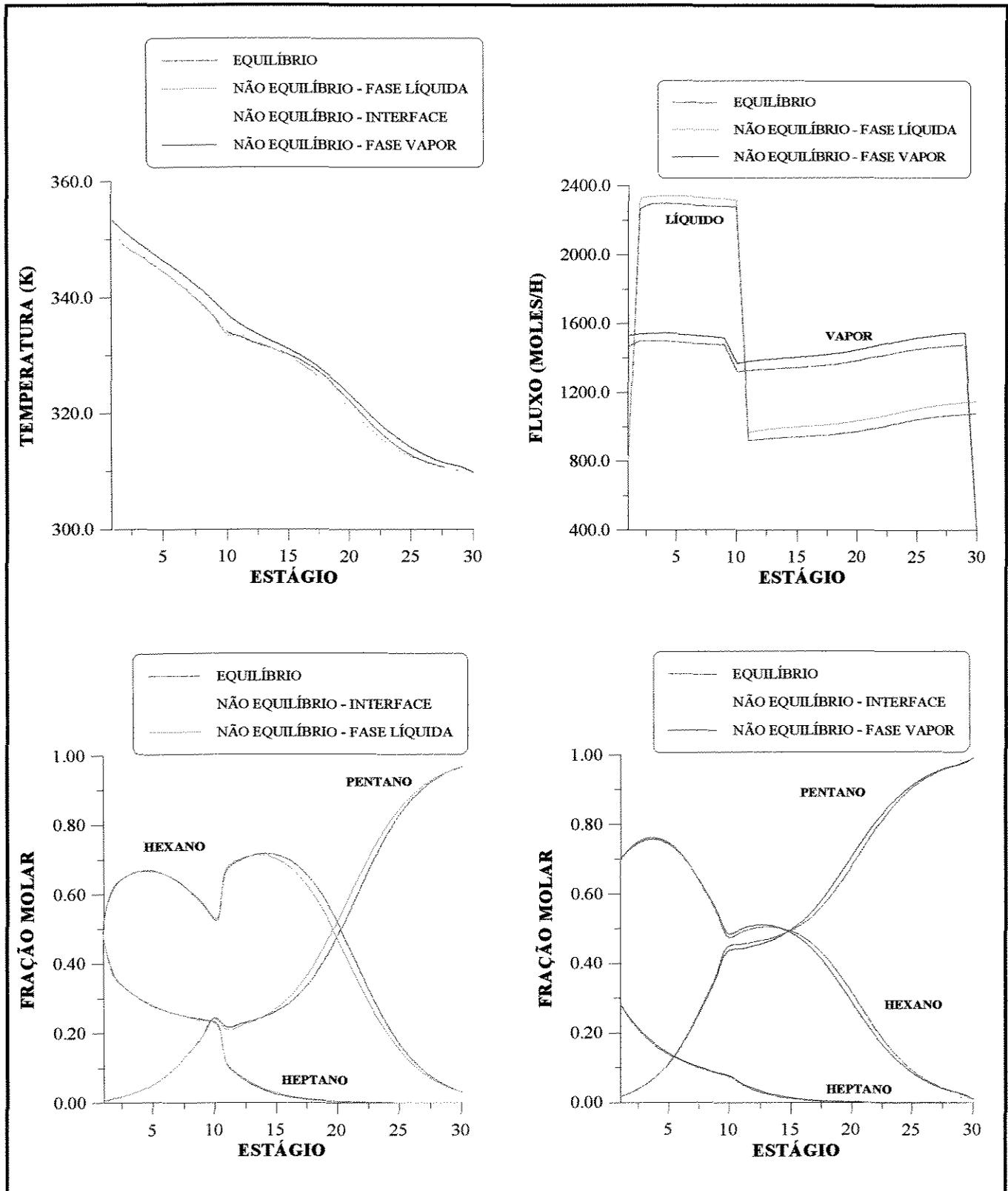


Figura 6-10 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 5

### **6.3.1.6 - CONCLUSÃO**

O tipo de especificação altera a performance da coluna e portanto altera os perfis resultantes. Uma especificação mais difícil faz com que o desempenho da coluna caia, ou seja, diminui a sua eficiência.

Dos 5 primeiros casos estudados, pode-se concluir que, em algumas especificações, os perfis do modelo de não equilíbrio se aproximam mais dos perfis do modelo de equilíbrio com 50% de eficiência, do que em outras.

### **6.3.2 - ALTERAÇÃO NO TIPO DE CONDENSADOR**

Todas as simulações feitas até esse ponto utilizam condensador parcial. Para testar o programa com condensador do tipo total, são simulados dois casos estudados utilizando os dados fornecidos na tabela 6-1 considerando condensador total.

#### **6.3.2.1 - CASO ESTUDO 6**

O sistema 1 é simulado com os dados da tabela 6-1 e especificações na tabela 6-2. Os perfis resultantes são comparados com os perfis obtidos com a simulação utilizando a modelagem de estágios de equilíbrio com 100% e 50% de eficiência nas figuras 6-11 e 6-12, respectivamente.

Os resultados obtidos para o caso estudo 6, não diferem dos obtidos para o caso estudo 1 que tem as mesmas especificações e condensador parcial.

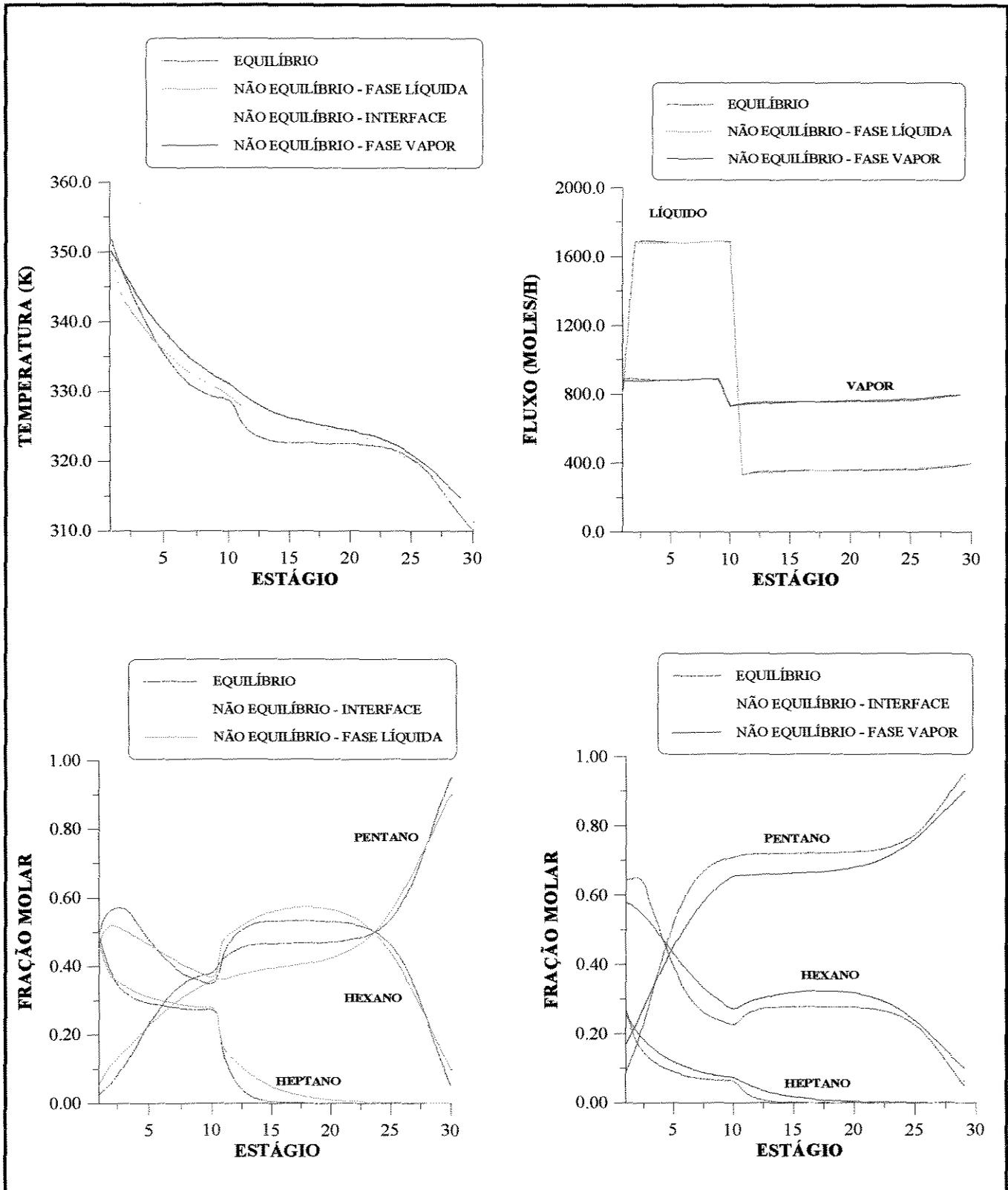


Figura 6-11 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência para o caso 6

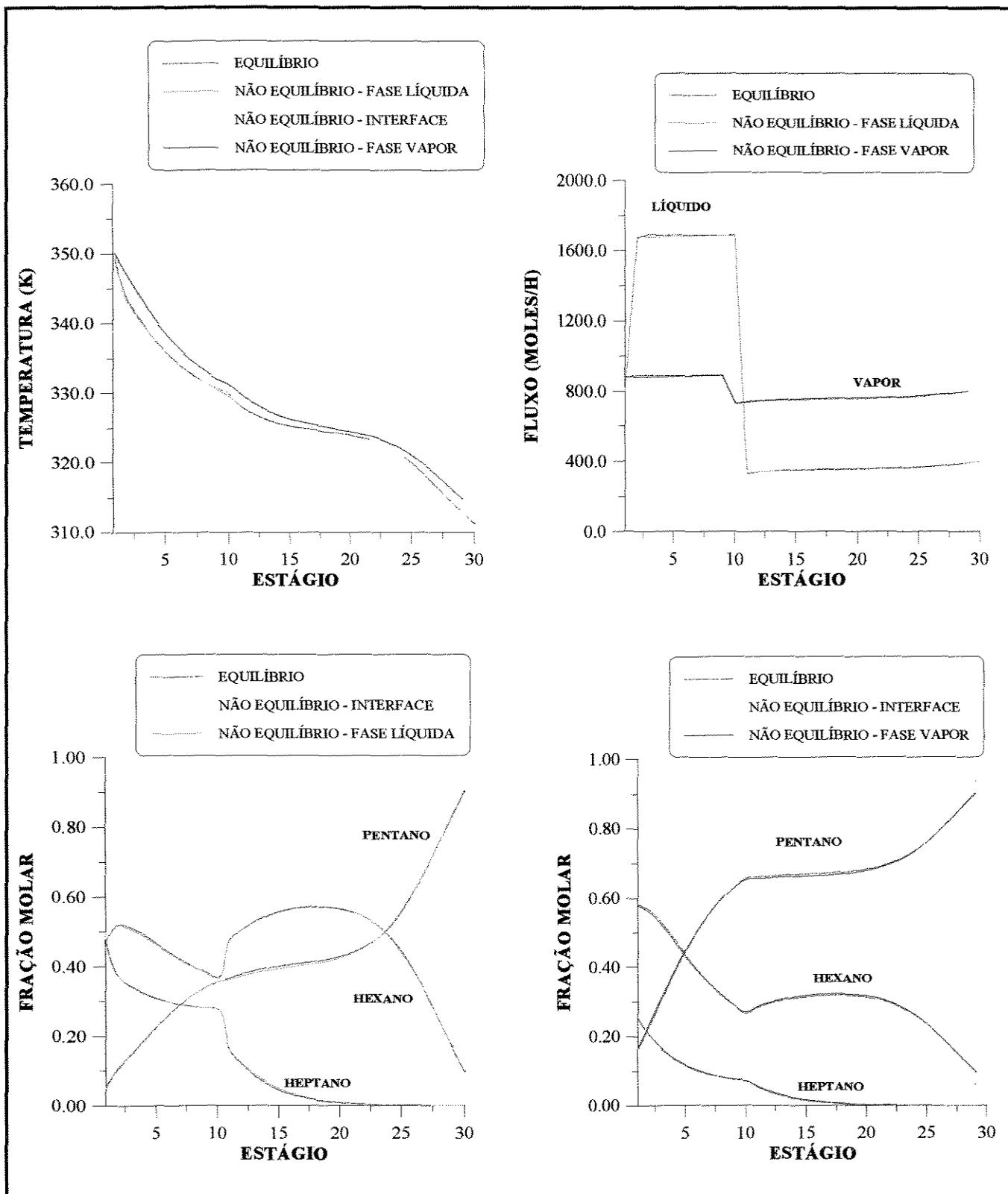


Figura 6-12 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência para o caso 6

### **6.3.2.2 - CASO ESTUDO 7**

Nesse caso estudo, o sistema 1 é testado com os dados da tabela 6-1, considerando condensador total, e especificações na tabela 6-6.

Os perfis resultantes do modelo de estágios de não equilíbrio são comparados com os perfis do modelo de estágios de equilíbrio com 100% e 50% de eficiência, respectivamente, nas figuras 6-13 e 6-14.

No caso estudo 7, como no caso estudo 5 que tem as mesmas especificações, somente diferindo no tipo de condensador, que no caso estudo 5 é parcial e nesse caso é total, os resultados obtidos foram coincidentes.

### **6.3.2.3 - CONCLUSÃO**

Dos casos estudos 6 e 7, verificou-se que não houve qualquer alteração nos resultados obtidos, devido à alteração no tipo de condensador utilizado.

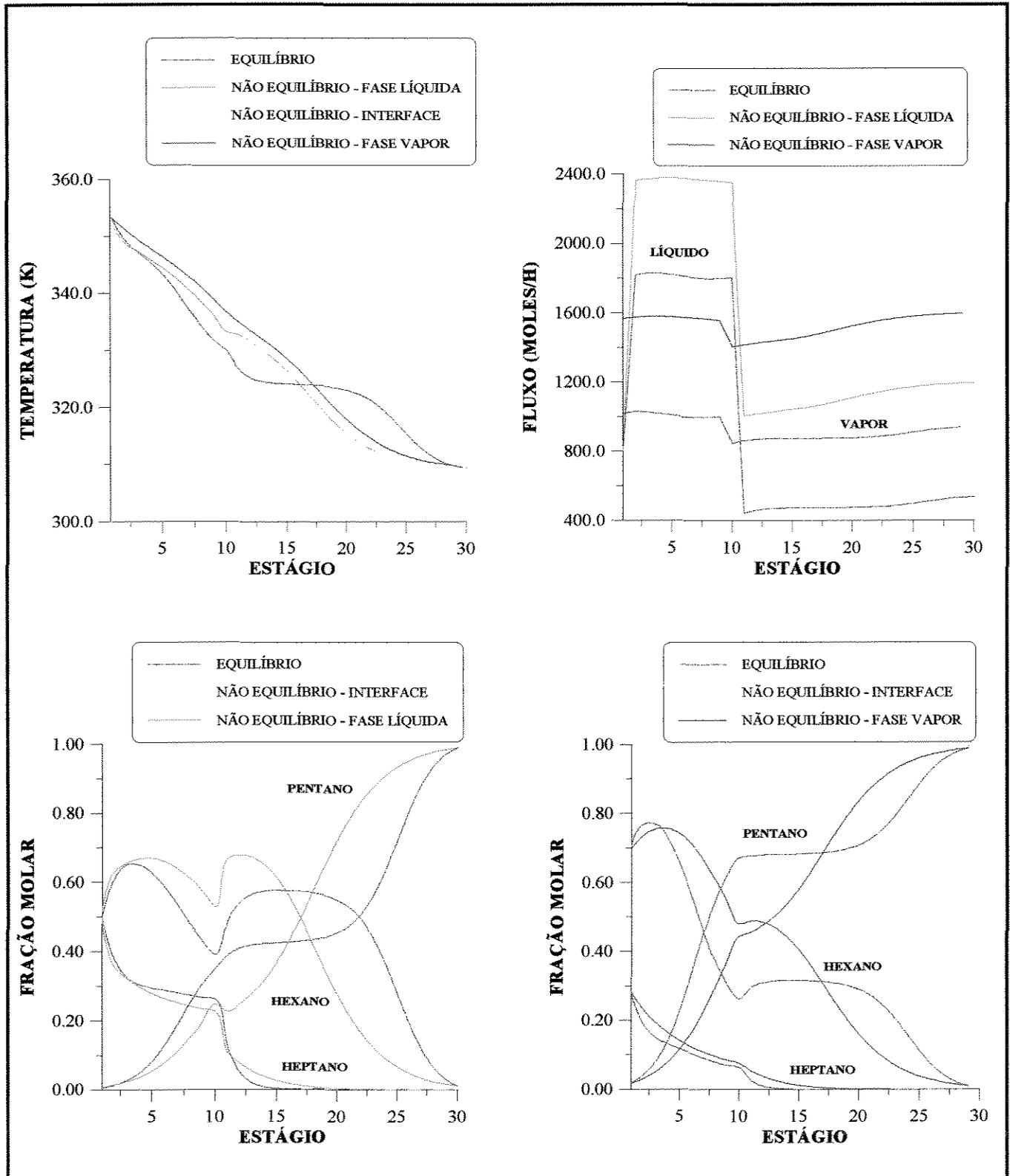


Figura 6-13 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência para o caso 7

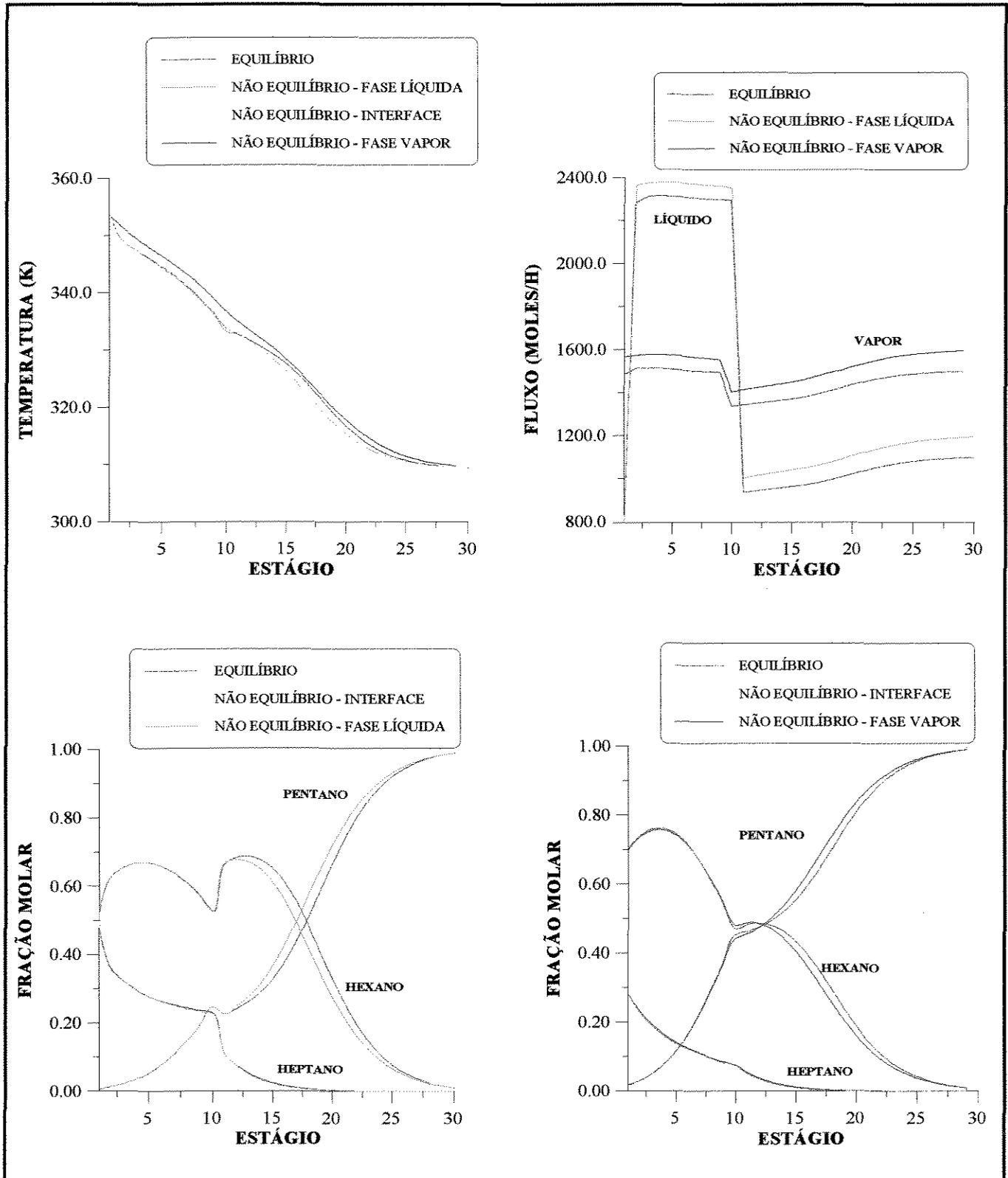


Figura 6-14 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 7

### **6.3.3 - INFLUÊNCIA DO NÚMERO DE ESTÁGIOS**

É alterado o número de estágios na simulação do sistema 1, para se verificar se os perfis resultantes continuam convergindo para perfis próximos dos obtidos pelo modelo de equilíbrio com 50% de eficiência.

#### **6.3.3.1 - CASO ESTUDO 8**

O sistema 1 é testado com dados da tabela 6-1, com 20 estágios e especificações fornecidas na tabela 6-2.

Os resultados obtidos com a simulação do caso estudo 8 para o sistema 1 são comparados com os perfis do modelo de estágios de equilíbrio com eficiência de 100% (figura 6-15) e 50% (figura 6-16).

Pelos perfis obtidos nas figuras 6-15 e 6-16, se constata o mesmo comportamento visto anteriormente no caso 1, o qual somente se diferencia desse caso estudo com relação ao número de estágios.

No caso estudo 8, a alimentação ótima no modelo de estágios de não equilíbrio é no estágio 11, enquanto que, no modelo de estágios de equilíbrio, tanto com eficiência de 50% como de 100%, é no estágio 12.

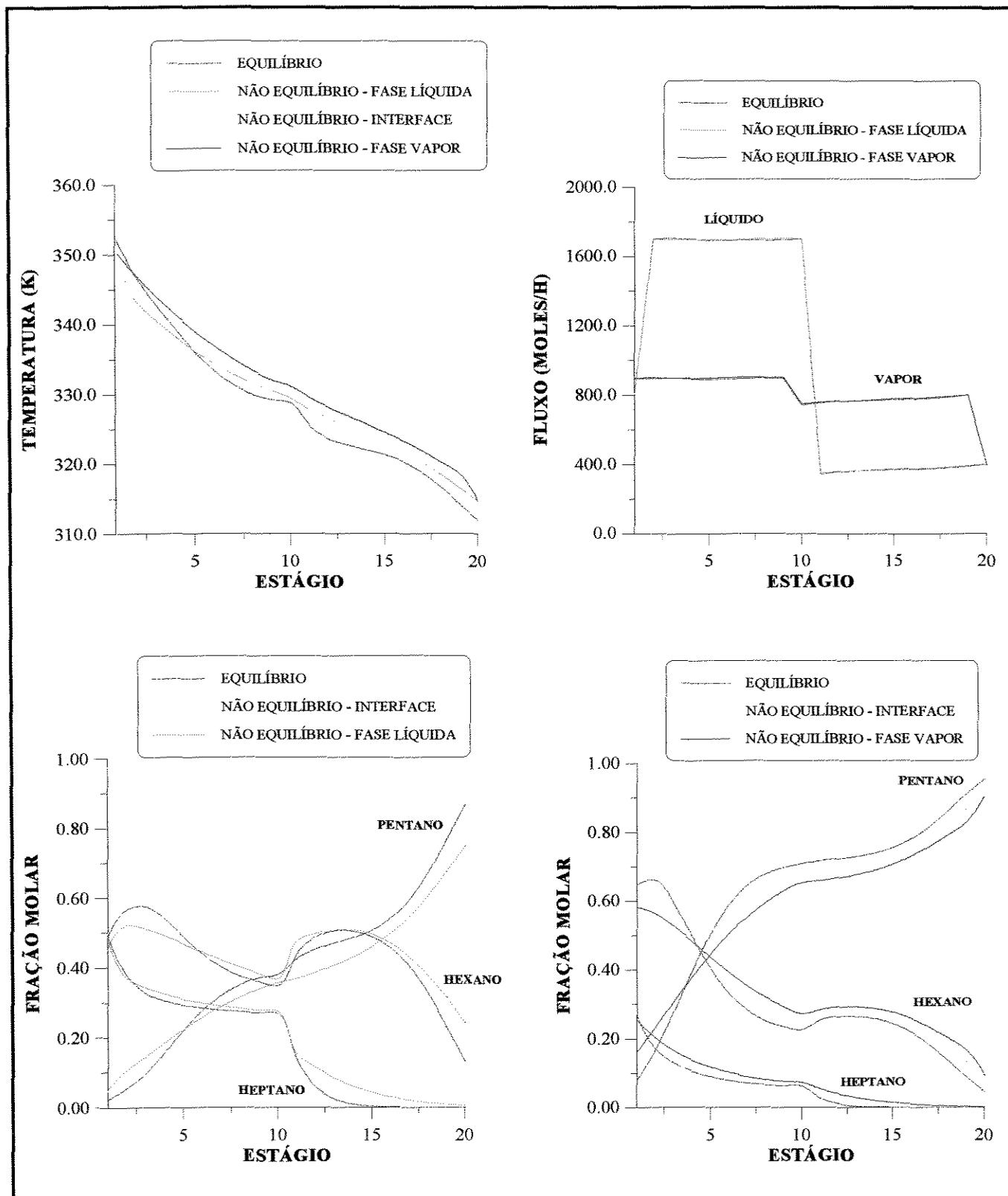


Figura 6-15 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência para o caso 8

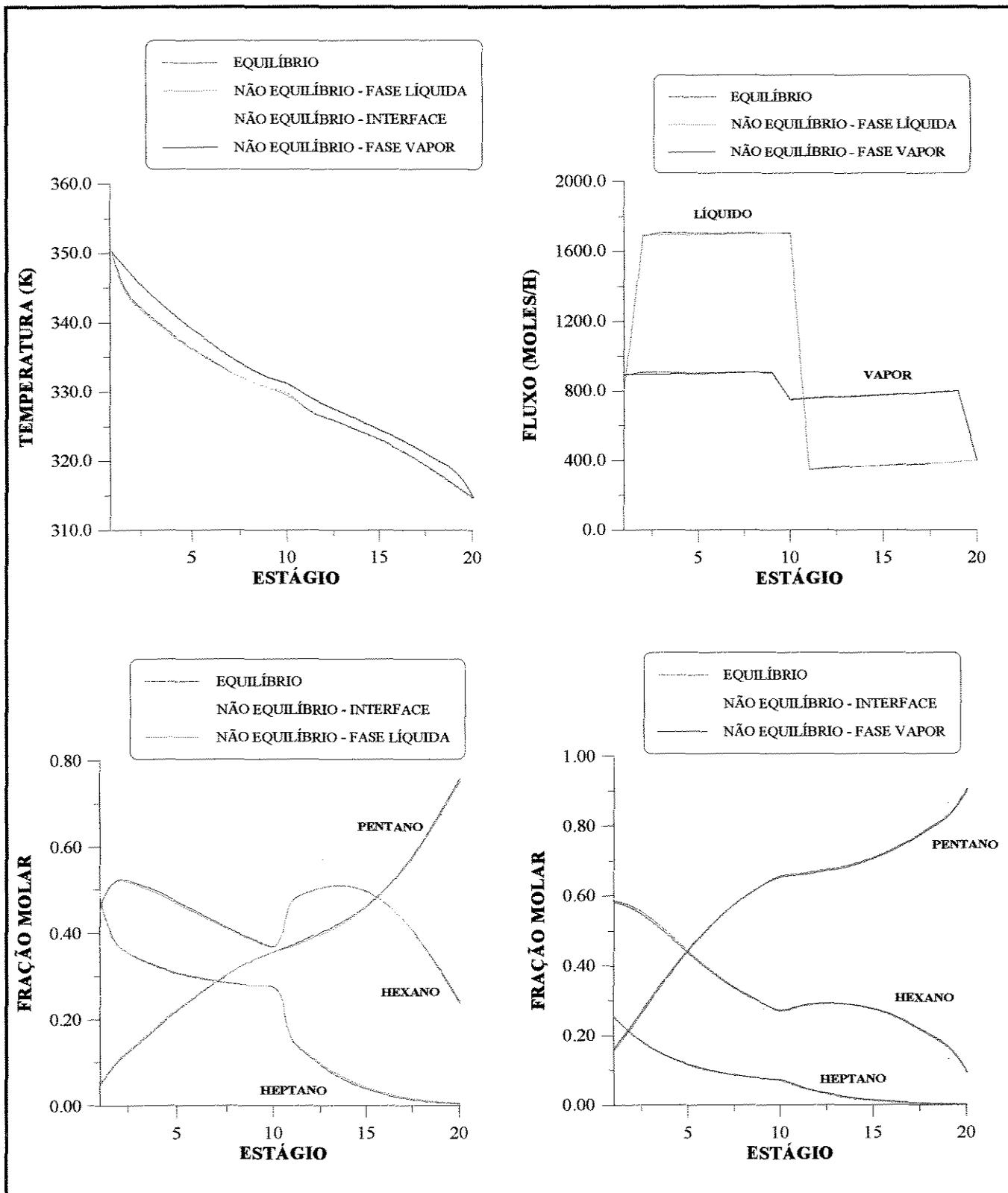


Figura 6-16 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 8

### 6.3.3.2 - CASO ESTUDO 9

Nesse caso, o sistema 1 é simulado com um número maior de estágios (50). Os dados utilizados, são os da tabela 6-1 e as especificações constam na tabela 6-2. Os resultados da simulação com a modelagem de estágios de não equilíbrio são comparados com o modelo de estágios de equilíbrio com eficiência de 100% (figura 6-17) e 50% (figura 6-18).

Os resultados obtidos na simulação do caso estudo 9, não são diferentes dos anteriores.

No caso estudo 9, o estágio ótimo de alimentação para a modelagem de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência é o 29, enquanto que, no equilíbrio com 100% de eficiência este estágio é o 26.

### 6.3.3.3 - CONCLUSÃO

Pelos casos estudos 8 e 9, conclui-se que alterando-se o número de estágios, os resultados não se alteram, ou seja, continua a existir a convergência de perfis do modelo de estágios de não equilíbrio aos perfis do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência global de Murphree.

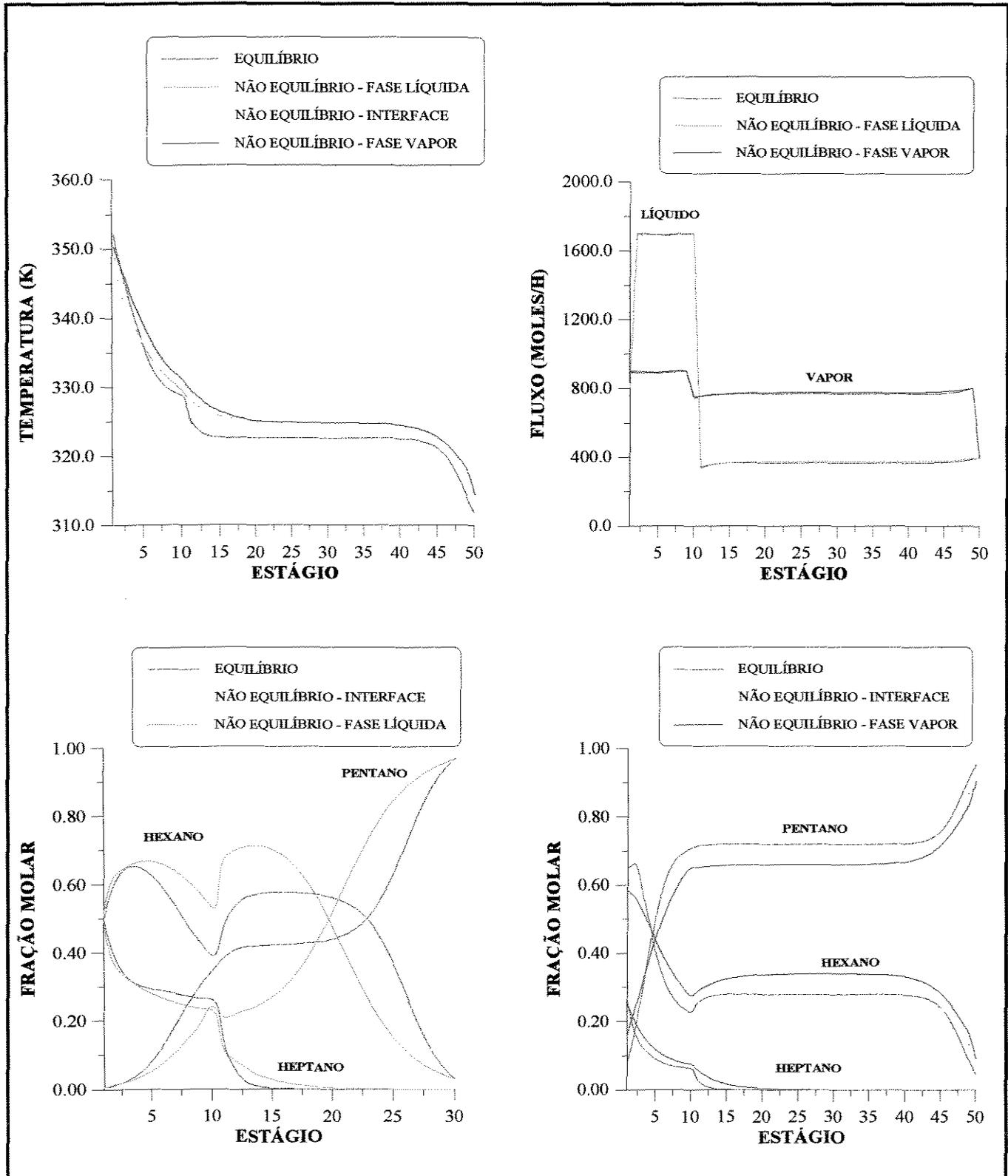


Figura 6-17 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência para o caso 9

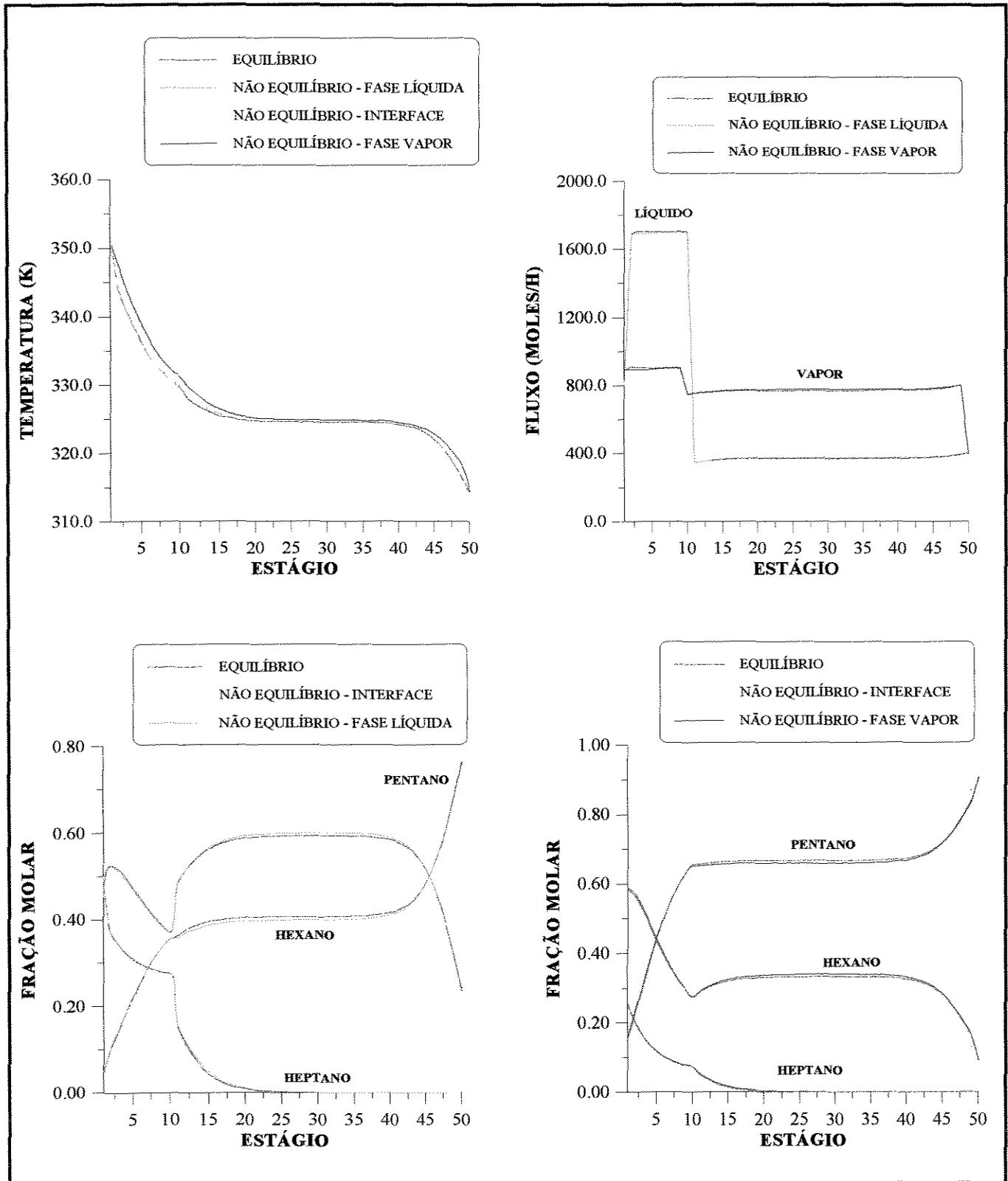


Figura 6-18 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 9

### 6.3.4 - COMPARAÇÃO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS NECESSÁRIOS PARA UMA DETERMINADA SEPARAÇÃO NOS MODELOS DE ESTÁGIOS DE EQUILÍBRIO E NÃO EQUILÍBRIO

Com os dados e especificações fornecidos na tabela 6-7 é simulado o sistema 1 utilizando a modelagem de estágios de equilíbrio com eficiência de 100% e 50% e a modelagem de estágios de não equilíbrio. O número de estágios mínimos para conseguir a convergência do programa estão tabelados (tabela 6-8).

Tabela 6-7 - Dados e Especificações para Determinação do Número de Estágios na Separação

Sistema 1 : Pentano (1) / Hexano (2) / Heptano (3)	
Prato de alimentação	10
Temperatura de alimentação ( $^{\circ}$ C)	40
Vazão de Alimentação (mol/h)	1.200
Fração molar	
(1)	0,333
(2)	0,333
(3)	0,334
Pressão (atm)	1,0
Tipo de Condensador	Parcial
Diâmetro do Prato (m)	0,3
Especificações:	
Vazão de Destilado (moles/h)	400
Fração Molar do Componente 1 no Destilado	0,99

De acordo com os resultados apresentados na tabela 6-8, o número de estágios mínimos para se obter uma determinada separação utilizando o modelo de estágios de não equilíbrio é maior que o número de estágios necessários para se obter a mesma

separação utilizando o modelo de estágios de equilíbrio com 100% e 50% de eficiência global.

Tabela 6-8 - Comparação do Número Mínimo de Estágios para uma dada Separação

Modelo	Número Mínimos de Estágios para uma Separação
Equilíbrio ( Eficiência 100% )	11
Equilíbrio ( Eficiência 50% )	17
Não Equilíbrio	21

Quanto ao equilíbrio com 100% de eficiência, é de se esperar que necessite de um menor número de estágios para se atingir determinada separação. Mas, quanto ao equilíbrio com 50% de eficiência, como os perfis resultantes foram próximos dos perfis do modelo de estágios de não equilíbrio, talvez fosse de se esperar que o número mínimos de estágios para se obter uma dada separação fosse coincidente.

No caso mostrado, o modelo de estágios de não equilíbrio demanda 4 estágios a mais que o modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência.

Krishnamurthy e Taylor (1985c) em seus trabalhos, também verificaram que o número de estágios requisitados no modelo de estágios de não equilíbrio é maior que no modelo de estágios de equilíbrio.

## 6.4 - SISTEMA 2 - ETANOL / 1-PROPANOL / ÁGUA

O segundo sistema estudado é um sistema não ideal ternário constituído por: etanol, 1-propanol e água. O sistema 2 é testado com 2 especificações diferentes. Os dados necessários para a simulação do sistema 2 estão na tabela 6-9.

Tabela 6-9 - Dados para a Simulação do Sistema 2

Sistema 2 : Etanol (1) / 1-Propanol (2) / Água (3)		
Número de pratos		20
Prato de alimentação		10
Temperatura de alimentação (° C)		40
Vazão de Alimentação (mol/h)		1.200
Fração molar		
	(1)	0,5
	(2)	0,2
	(3)	0,3
Pressão (atm)		1,0
Tipo de Condensador		Total
Diâmetro do Prato (m)		0,4

### 6.4.1 - CASO ESTUDO 10

As especificações do caso estudo 10 para o sistema 2 seguem na tabela 6-10. Os gráficos obtidos com a simulação, seguem nas figuras 6-19 e 6-20, onde os perfis do modelo de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 100% e 50% de eficiência, respectivamente, são comparados.

Tabela 6-10 - Especificações no Caso Estudo 10

Sistema 2 : Etanol (1) / 1-Propanol (2) / Água (3)	
Caso Estudo 10	
Especificações:	
Razão de Refluxo	1,0
Vazão de Destilado (moles/h)	500,0

Os perfis dos fluxos molares do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 100% e 50% de eficiência coincidem.

No sistema 2, a diferença entre os perfis de composição com eficiência de 100% e 50% não é tão grande quanto no sistema 1, isto porque nesse sistema, a variação da fração molar dos componentes é pequena, não varia mais que 0,2 entre o topo e o fundo da coluna, enquanto que, no sistema 1 varia mais de 0,8. O mesmo ocorre com a temperatura que no sistema 2 não varia mais que 3 K enquanto no sistema 1 varia mais de 30 K. Essa pequena faixa de variação de temperatura explica a oscilação nos perfis de temperatura desse sistema.

Pelo gráfico de temperatura apresentado nas figuras 6-19 e 6-20 pode-se verificar que a alimentação de líquido a 40°C provoca uma queda de temperatura da fase líquida nesse prato.

#### 6.4.2 - CASO ESTUDO 11

No caso estudo 11, utiliza-se os dados da tabela 6-9. As especificações do caso estudo 11 para o sistema 2, seguem na tabela 6-11.

Tabela 6-11 - Especificações no Caso Estudo 11

Sistema 2 : Etanol (1) / 1-Propanol (2) / Água (3)	
Caso Estudo 11	
Especificações:	
Vazão de Destilado (moles/h)	500
Fração Molar do Componente 1 no Destilado	0,7

Os gráficos obtidos com a simulação do caso 11 para o sistema 2 seguem nas figuras 6-21 e 6-22 abaixo.

Primeiramente, foram comparados os perfis do modelo de estágios de não equilíbrio com os perfis do modelo de estágios de equilíbrio com eficiência de 100% (figura 6-21) e posteriormente com os perfis do modelo de estágios de equilíbrio com eficiência de 50% (figura 6-22). Foram obtidos os mesmos resultados do sistema 1, estudado anteriormente.

Pelos perfis obtidos, pode-se concluir que no sistema 2, a fase vapor também controla a transferência de massa e energia, mas nesse sistema as diferenças entre as composições e temperatura na interface e no seio da fase vapor são bastante pequenas.

### 6.4.3 - CONCLUSÃO

Nos casos estudos 10 e 11, apesar de praticamente não estar havendo separação, pode-se verificar que os resultados obtidos para o sistema 2, um sistema não ideal, coincidem com os obtidos no sistema 1, que é ideal.

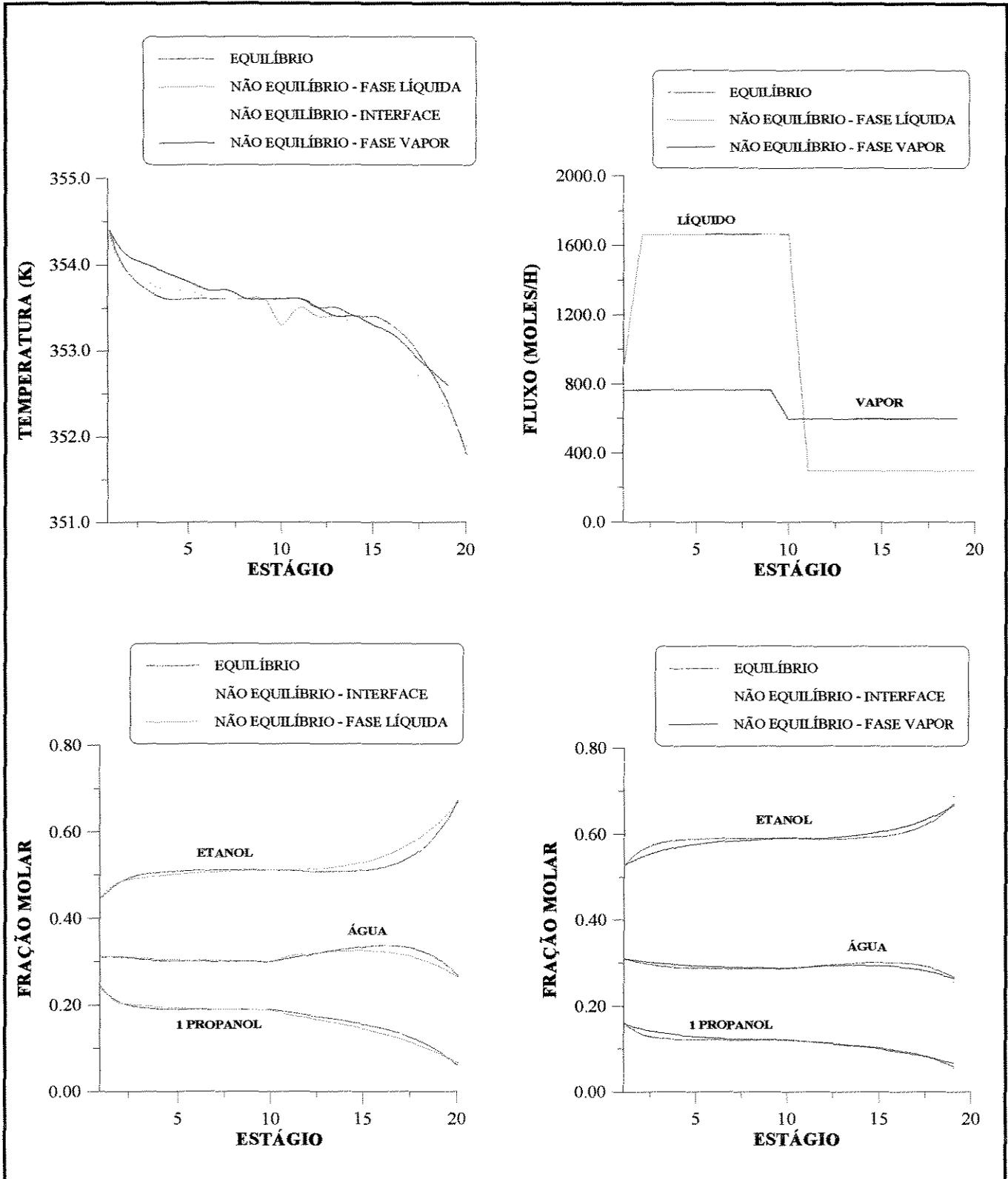


Figura 6-19 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência para o caso 10

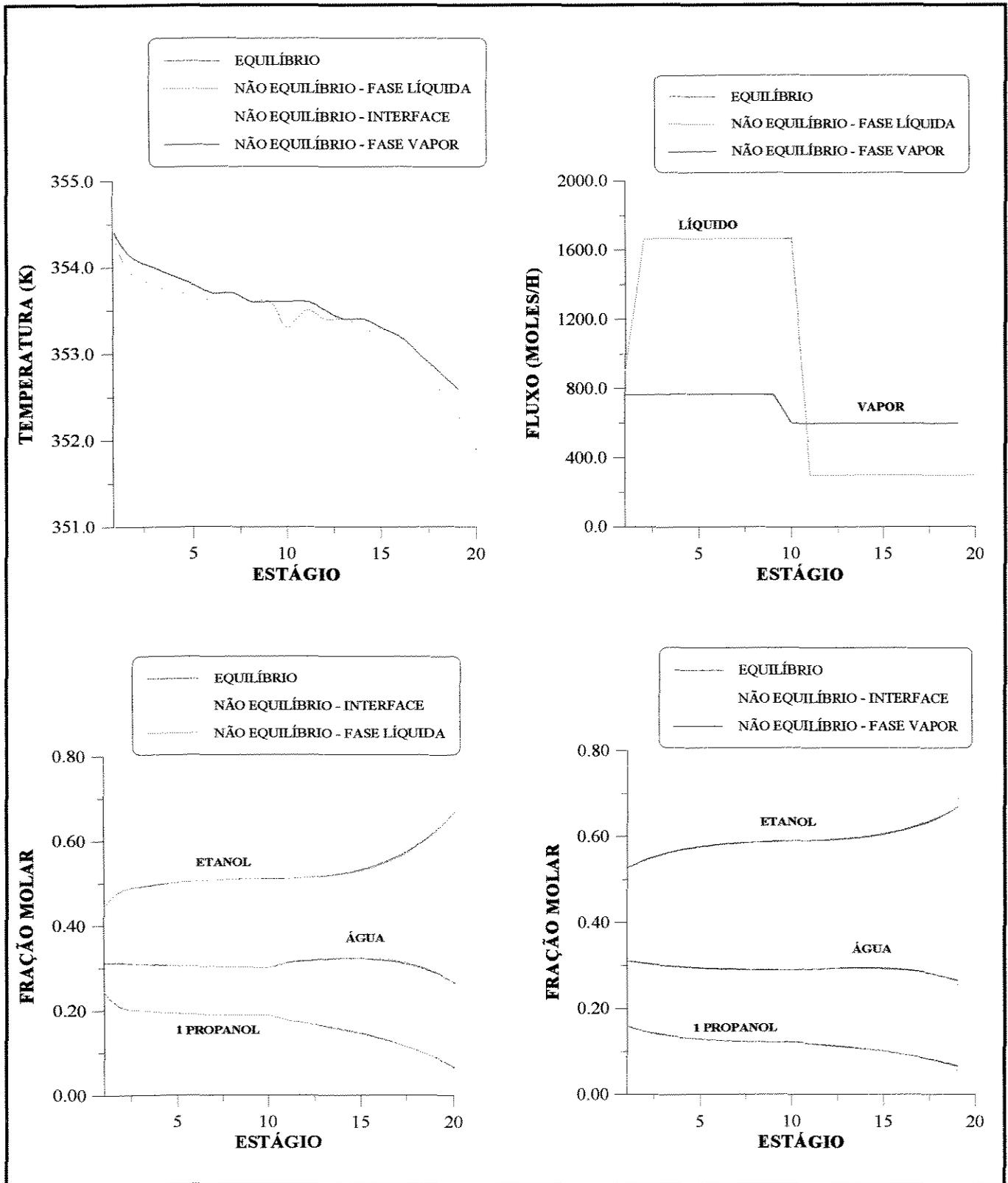


Figura 6-20 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 10

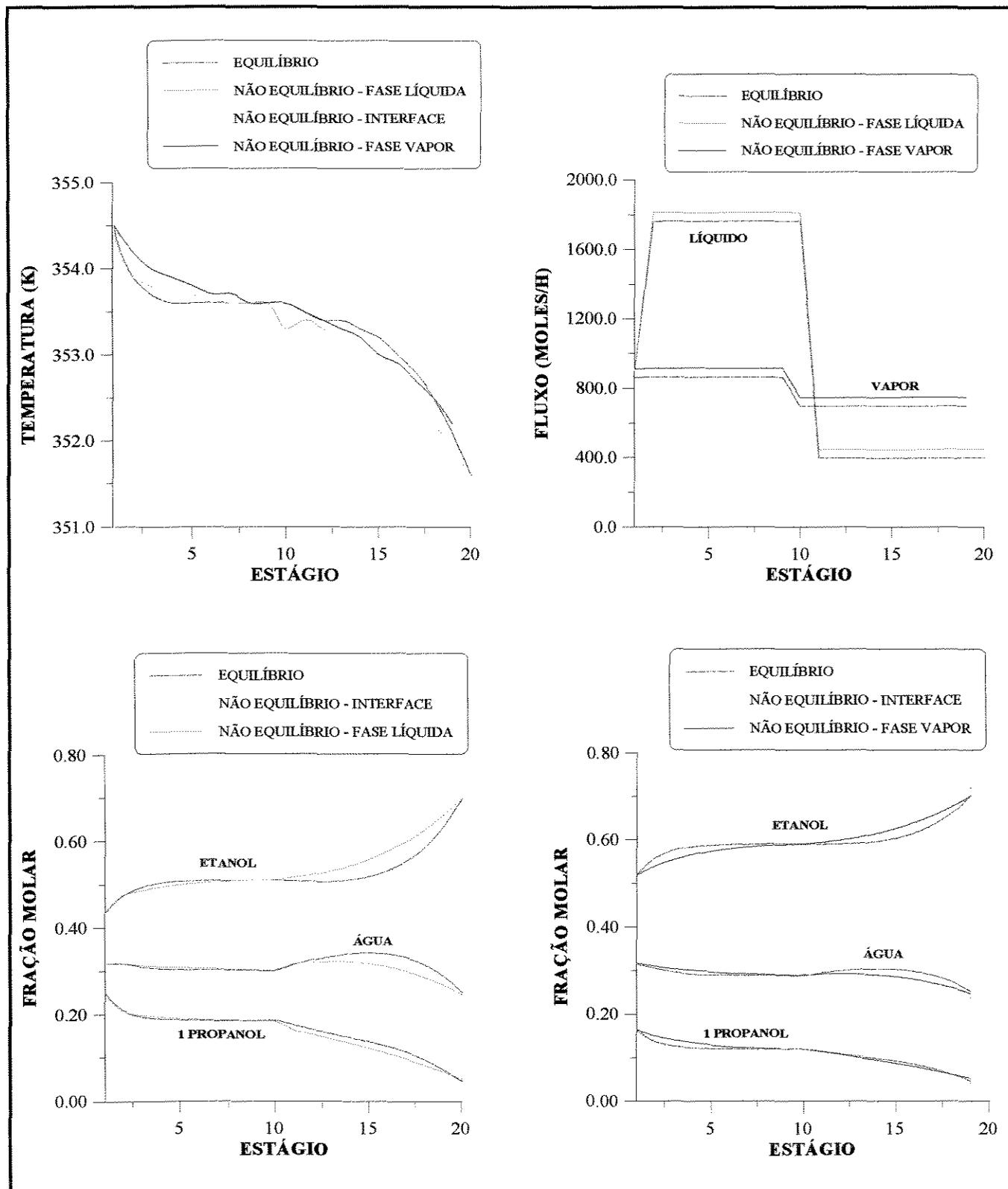


Figura 6-21 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência para o caso 11

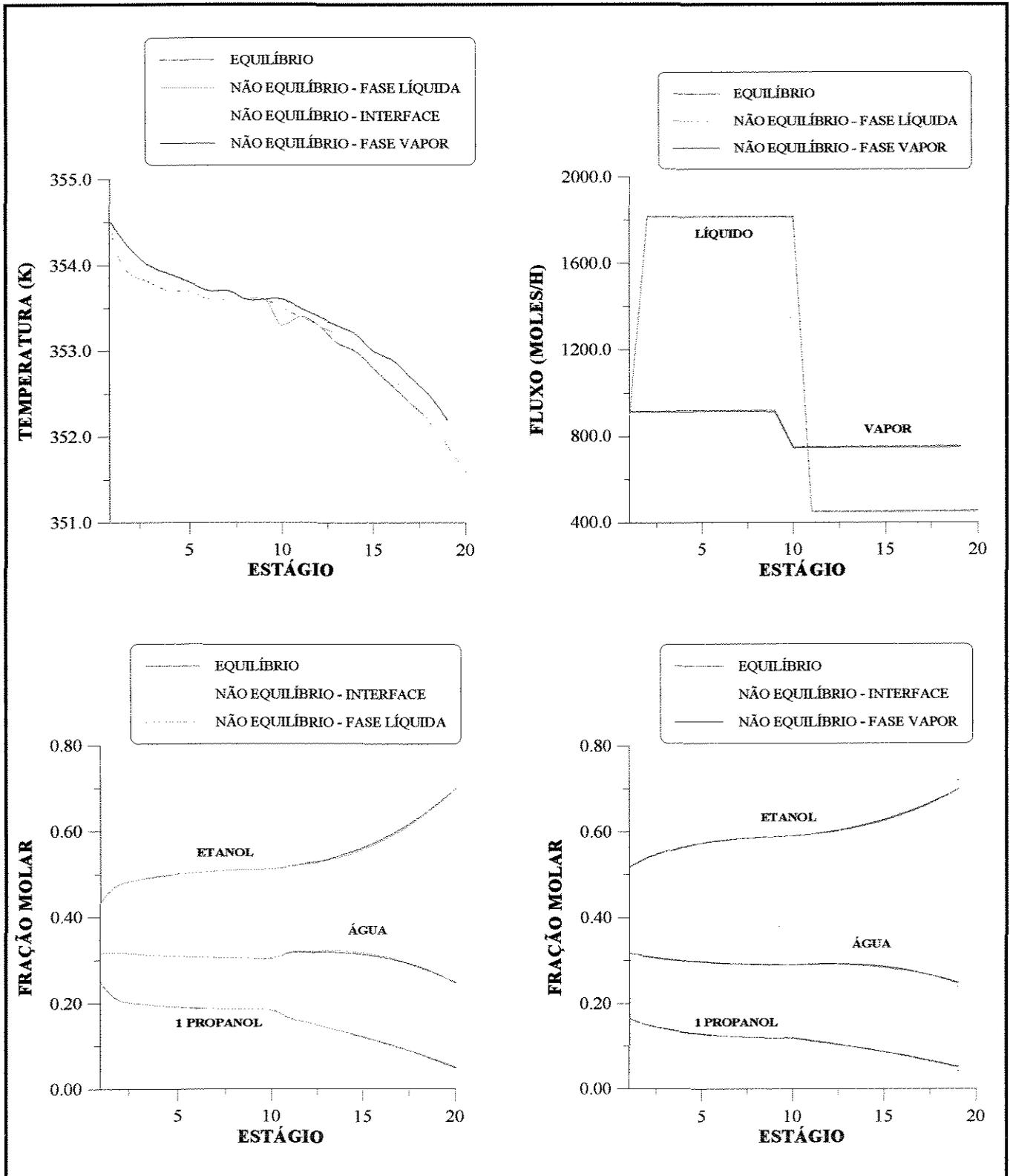


Figura 6-22 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 11

## 6.5 - SISTEMA 3 - BENZENO / TOLUENO / ORTOXILENO

O sistema 3 é uma mistura levemente não ideal, formada por benzeno, tolueno e ortoxileno. Os dados necessários para a simulação do sistema 3 constam na tabela 6-12.

Tabela 6-12 - Dados para a Simulação do Sistema 3

Sistema 3 : Benzeno (1) / Tolueno (2) / OrtoXileno (3)		
Número de pratos		30
Prato de alimentação		15
Temperatura de alimentação ( $^{\circ}$ C)		70
Vazão de Alimentação (mol/h)		1.500
Fração molar		
	(1)	0,25
	(2)	0,25
	(3)	0,5
Pressão (atm)		1,0
Tipo de Condensador		Parcial
Diâmetro do Prato (m)		0,4

### 6.5.1 - CASO ESTUDO 12

Os dados necessários para simulação do caso estudo 12 estão na tabela 6-12 e as especificações na tabela 6-13. Os gráficos obtidos com a simulação do caso 12 para o sistema 2 seguem nas figuras 6-23 e 6-24 abaixo.

Os resultados obtidos não diferem dos vistos anteriormente (figuras 6-23 e 6-24). No sistema 3, como nos sistema 1 e 2, a fase vapor controla as transferências de massa e energia, enquanto que, a resistência às transferências de massa e energia na fase líquida é negligenciável.

Tabela 6-13 - Especificações no Caso Estudo 12

Sistema 3 : Benzeno (1) / Tolueno (2) / OrtoXileno (3)	
Caso Estudo 12	
Especificações:	
Razão de Refluxo	1,0
Vazão de Destilado (moles/h)	500,0

### 6.5.2 - CASO ESTUDO 13

Para simular o sistema 2, no caso estudo 13, são utilizados os dados na tabela 6-12 e as especificações na tabela 6-14. Os perfis resultantes do modelo de estágios de não equilíbrio são mostrados nas figuras 6-25 e 6-26. Nesse caso estudo, os resultados também coincidem com os resultados obtidos anteriormente, nos sistemas 1 e 2.

Tabela 6-14 - Especificações no Caso Estudo 13

Sistema 3 : Benzeno (1) / Tolueno (2) / OrtoXileno (3)	
Caso Estudo 13	
Especificações:	
Vazão de Destilado (moles/h)	500,0
Fração Molar do Componente 1 no Destilado	0,7

### 6.5.3- CONCLUSÃO

No sistema 3, foram obtidos os mesmos resultados dos sistemas 1 e 2, estudados anteriormente.

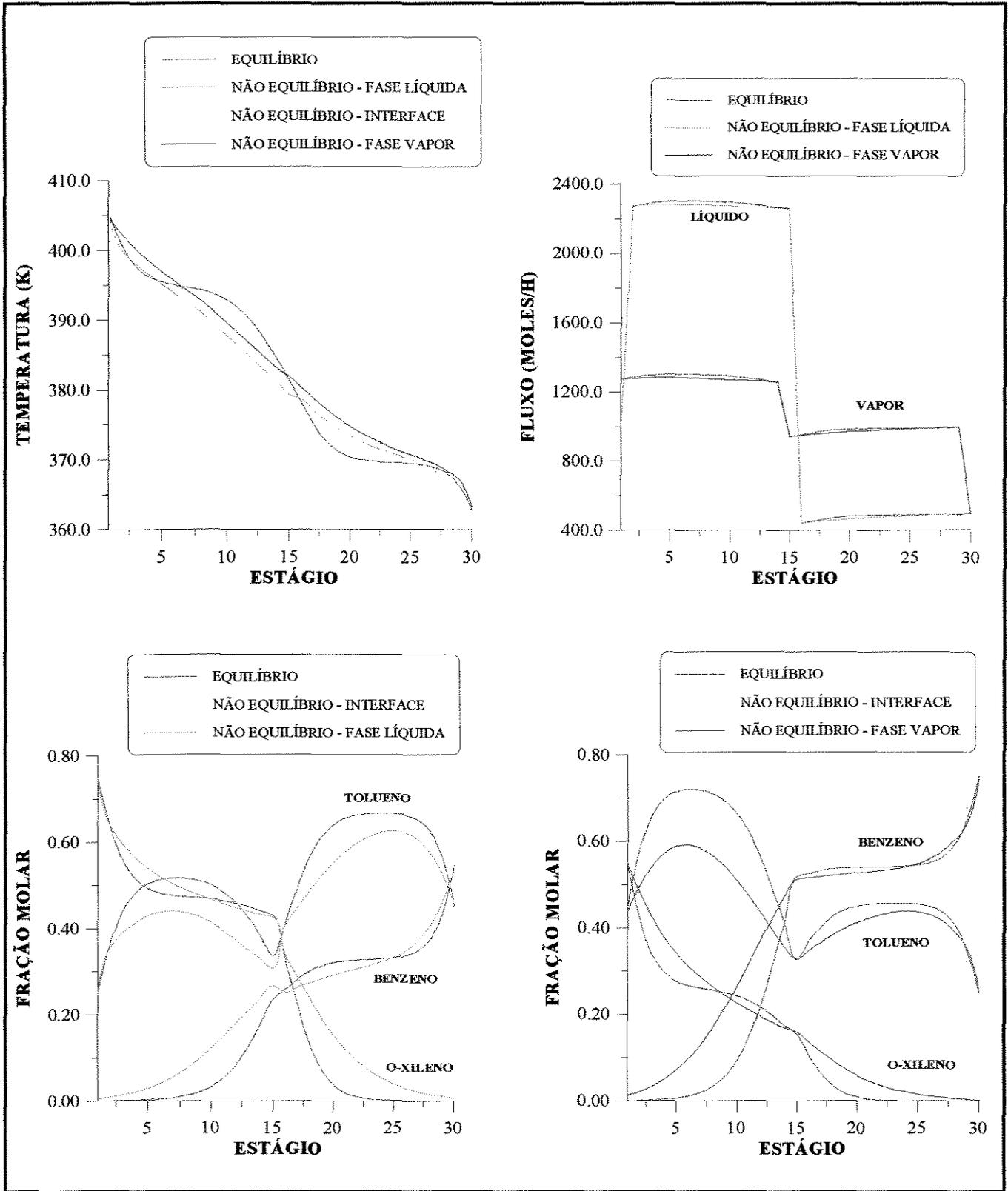


Figura 6-23 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência para o caso 12

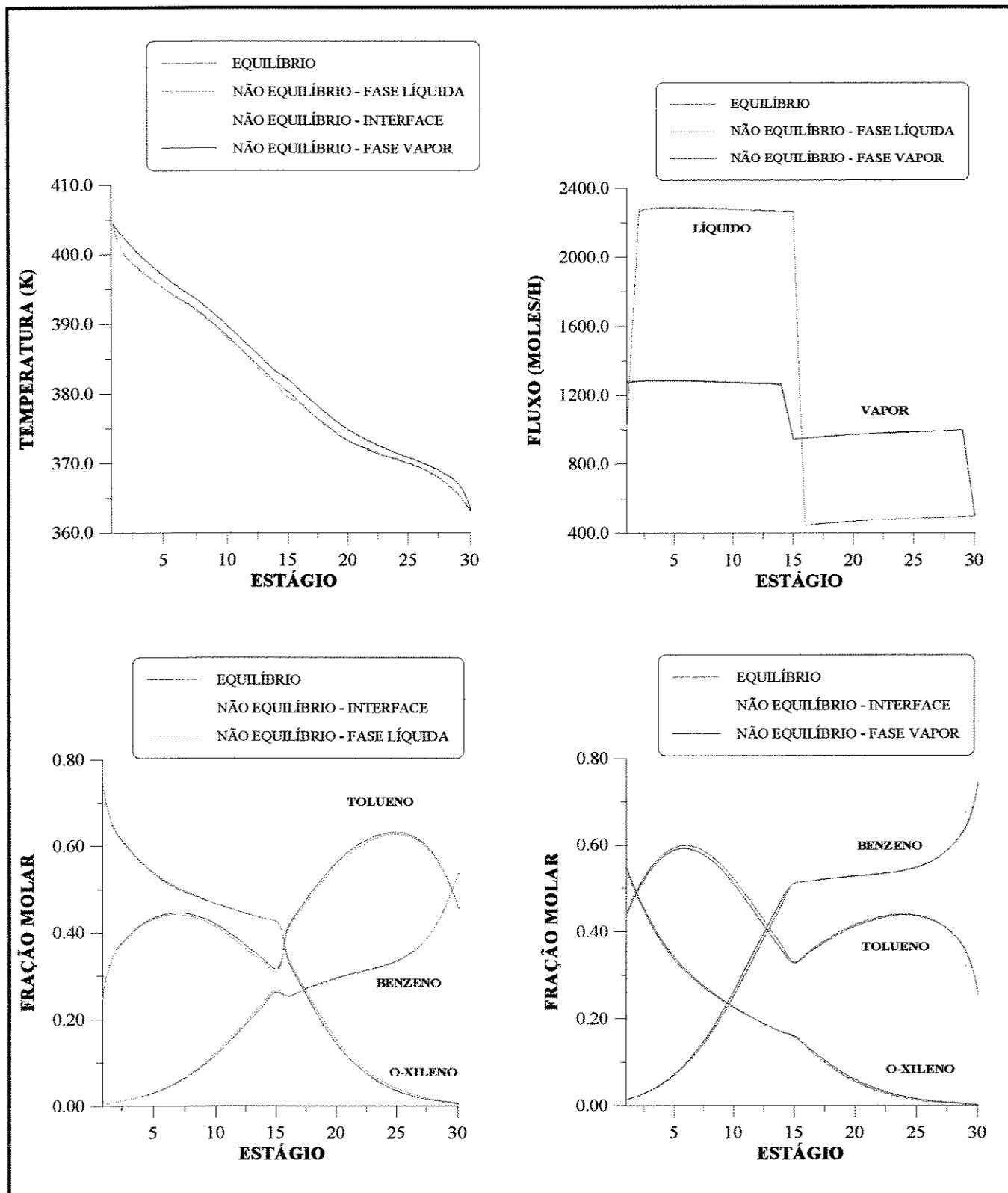


Figura 6-24- Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 12

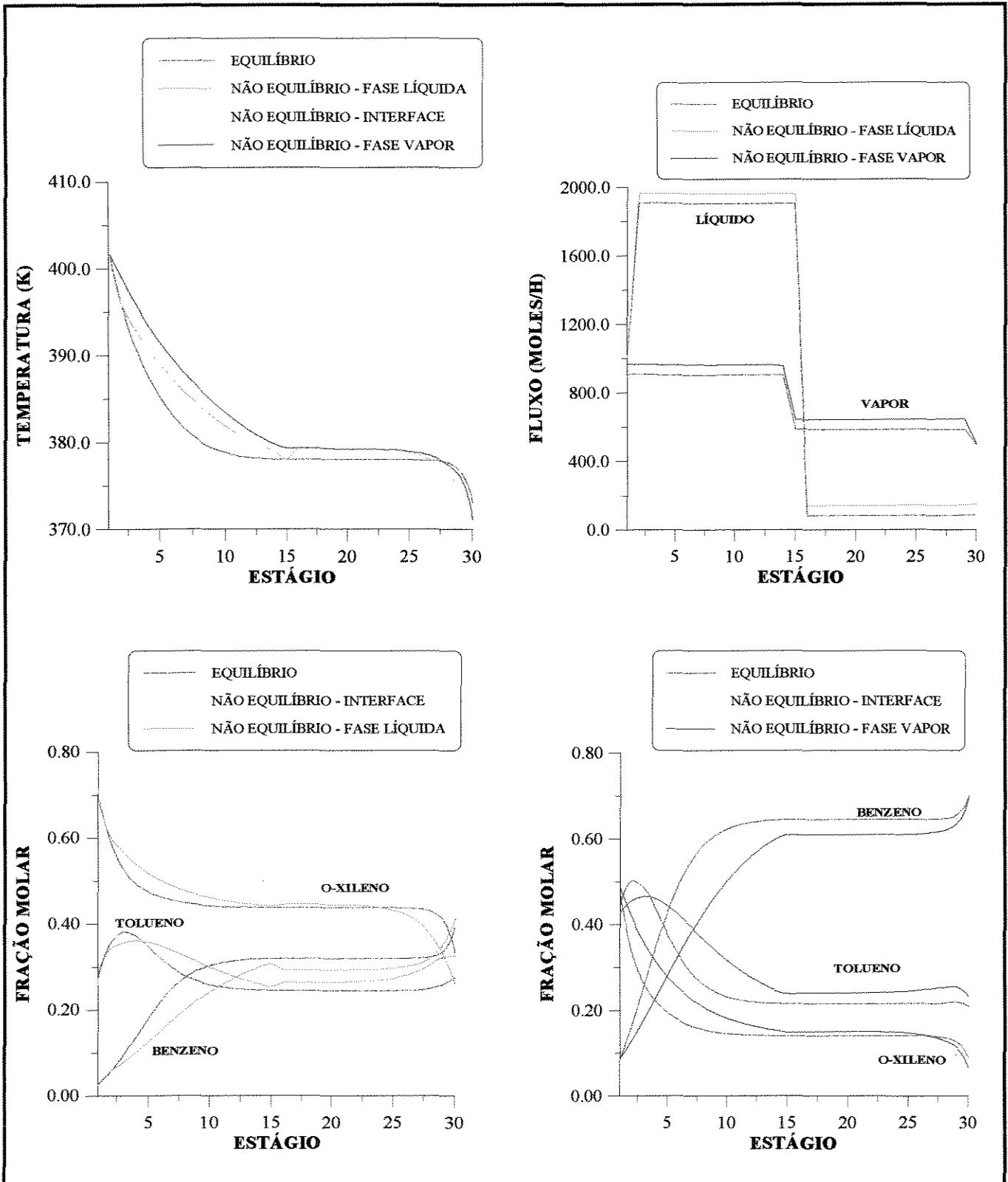


Figura 6-25- Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência para o caso 13

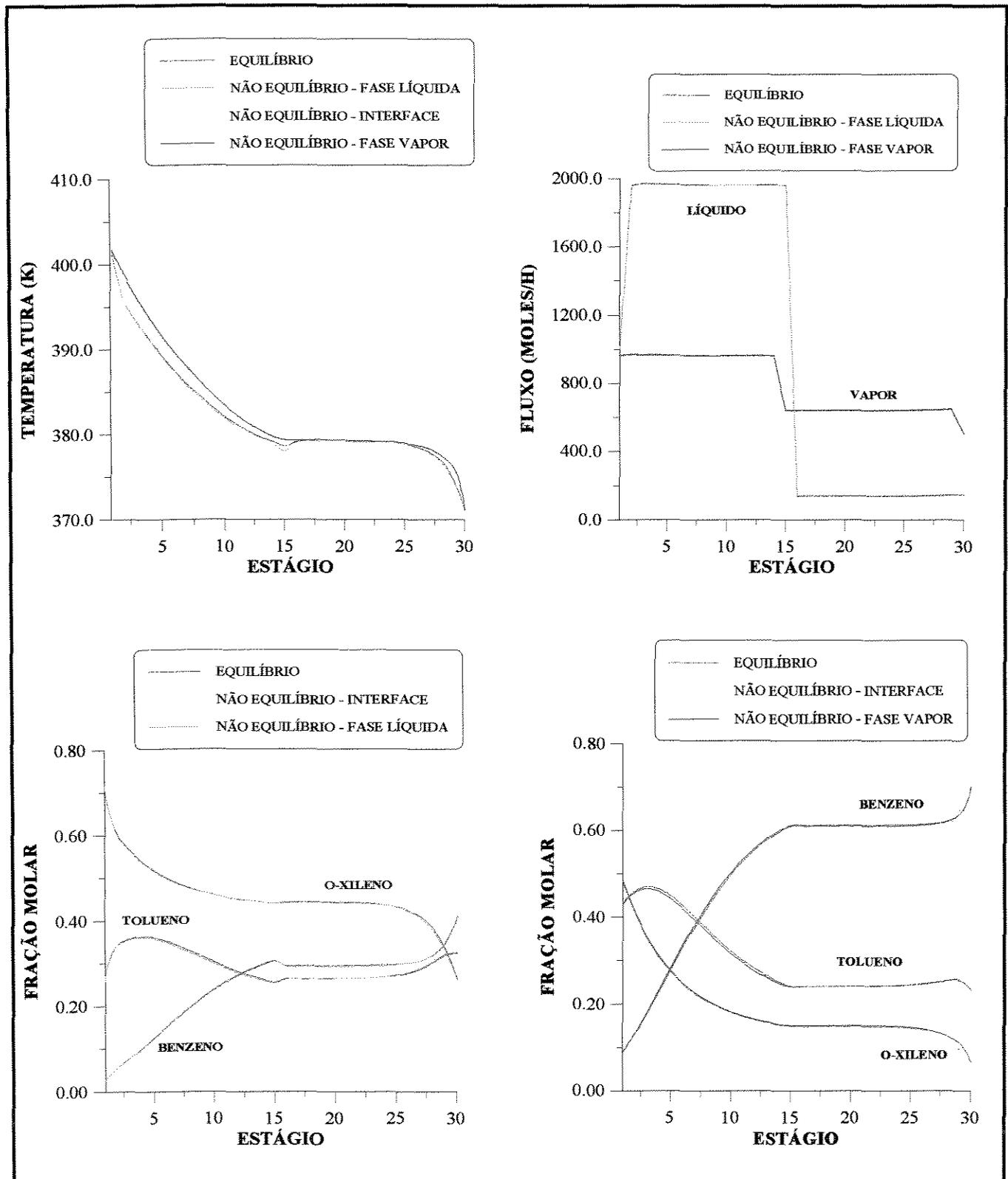


Figura 6-26- Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 13

## 6.6 - SISTEMA 4 - ACETONA / ETANOL / ÁGUA

O sistema 4 estudado é um sistema não ideal ternário, constituído por acetona, etanol e água. O sistema 4 é testado em 2 casos diferentes, ou seja, para 2 diferentes especificações.

Para a simulação do sistema 4 são considerados os dados fornecidos na tabela 6-15.

Tabela 6-15 - Dados para a Simulação do Sistema 4

Sistema 4 : Acetona (1) / Etanol (2) / Água (3)		
Número de pratos		20
Prato de alimentação		10
Temperatura de alimentação (° C)		40
Vazão de Alimentação (mol/h)		1.500
Fração molar		
	(1)	0,5
	(2)	0,2
	(3)	0,3
Pressão (atm)		1,0
Tipo de Condensador		Parcial
Diâmetro do Prato (m)		0,3

### 6.6.1 - CASO ESTUDO 14

Os dados para a simulação do caso estudo 14 estão na tabela 6-15 e as especificações seguem na tabela 6-16.

Os perfis obtidos com a simulação são comparados com o modelo de estágio de equilíbrio com 100% de eficiência (figura 6-27) e 50% de eficiência (figura 6-28).

Tabela 6-16 - Especificações no Caso Estudo 14

Sistema 4 : Acetona (1) / Etanol (2) / Água (3)	
Caso Estudo 14	
Especificações:	
Razão de Refluxo	1,0
Vazão de Destilado (moles/h)	500,0

Novamente nesse caso, o comportamento dos perfis do modelo de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% e 100% de eficiência global de Murphree, se mantiveram.

No sistema 4, a fase vapor controla as transferências de massa e energia e a resistência na fase líquida é desprezível, da mesma maneira que nos sistemas anteriores estudados.

### 6.6.2 - CASO ESTUDO 15

Os dados para a simulação do caso estudo 15 estão na tabela 6-15 e as especificações seguem na tabela 6-17.

Os perfis obtidos com a simulação são comparados com o modelo de estágio de equilíbrio com 100% de eficiência (figura 6-29) e 50% de eficiência (figura 6-30). No caso estudo 15, os resultados obtidos não diferem dos obtidos anteriormente.

Tabela 6-17 - Especificações no Caso Estudo 15

Sistema 4 : Acetona (1) / Etanol (2) / Água (3)	
Caso Estudo 15	
Especificações:	
Vazão de Destilado (moles/h)	500,0
Fração Molar do Componente 1 no Destilado	0,9

### 6.6.3 - CONCLUSÃO

No sistema 4, foram observados os mesmos resultados dos demais sistemas anteriormente estudados.

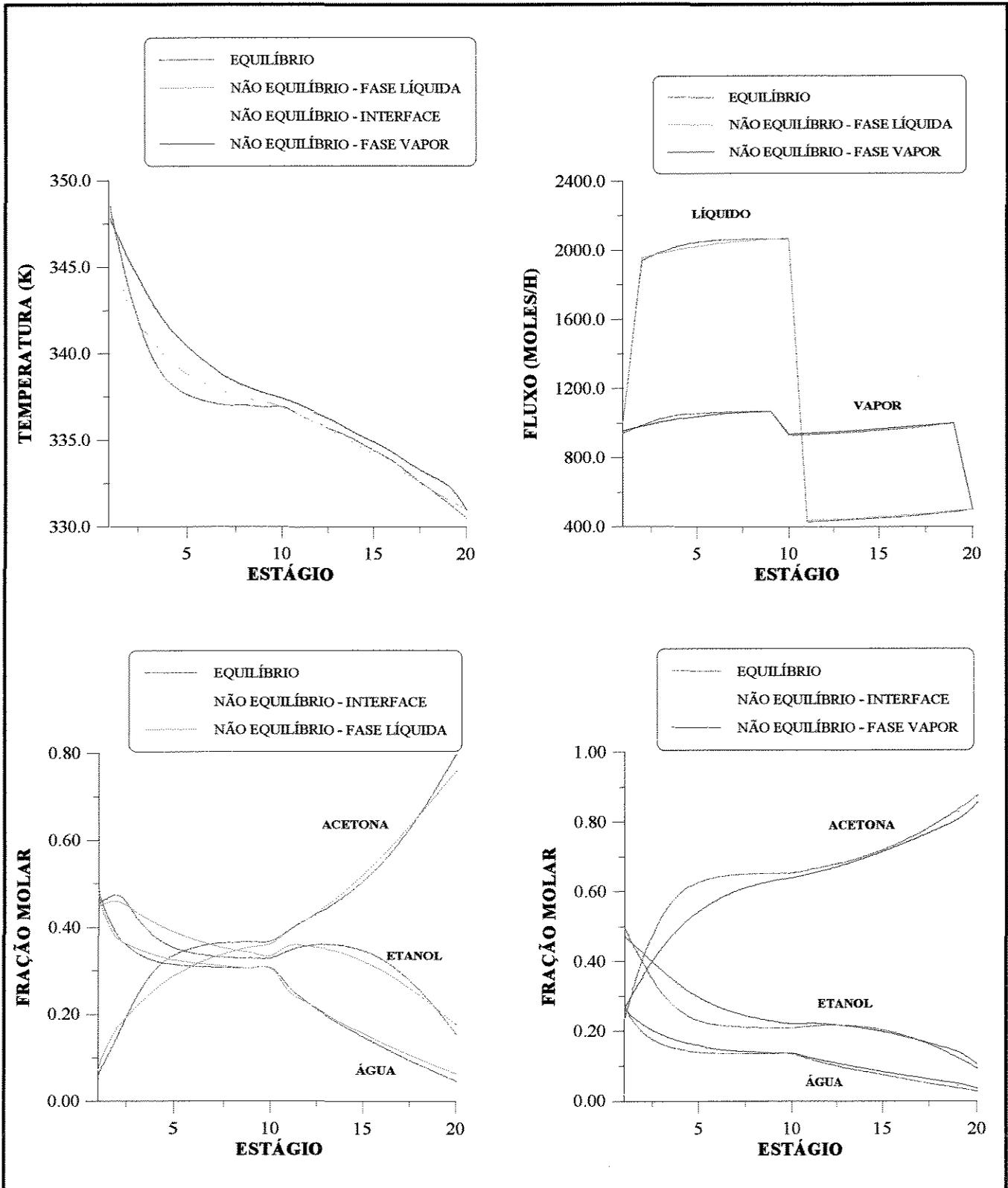


Figura 6-27- Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência para o caso 14

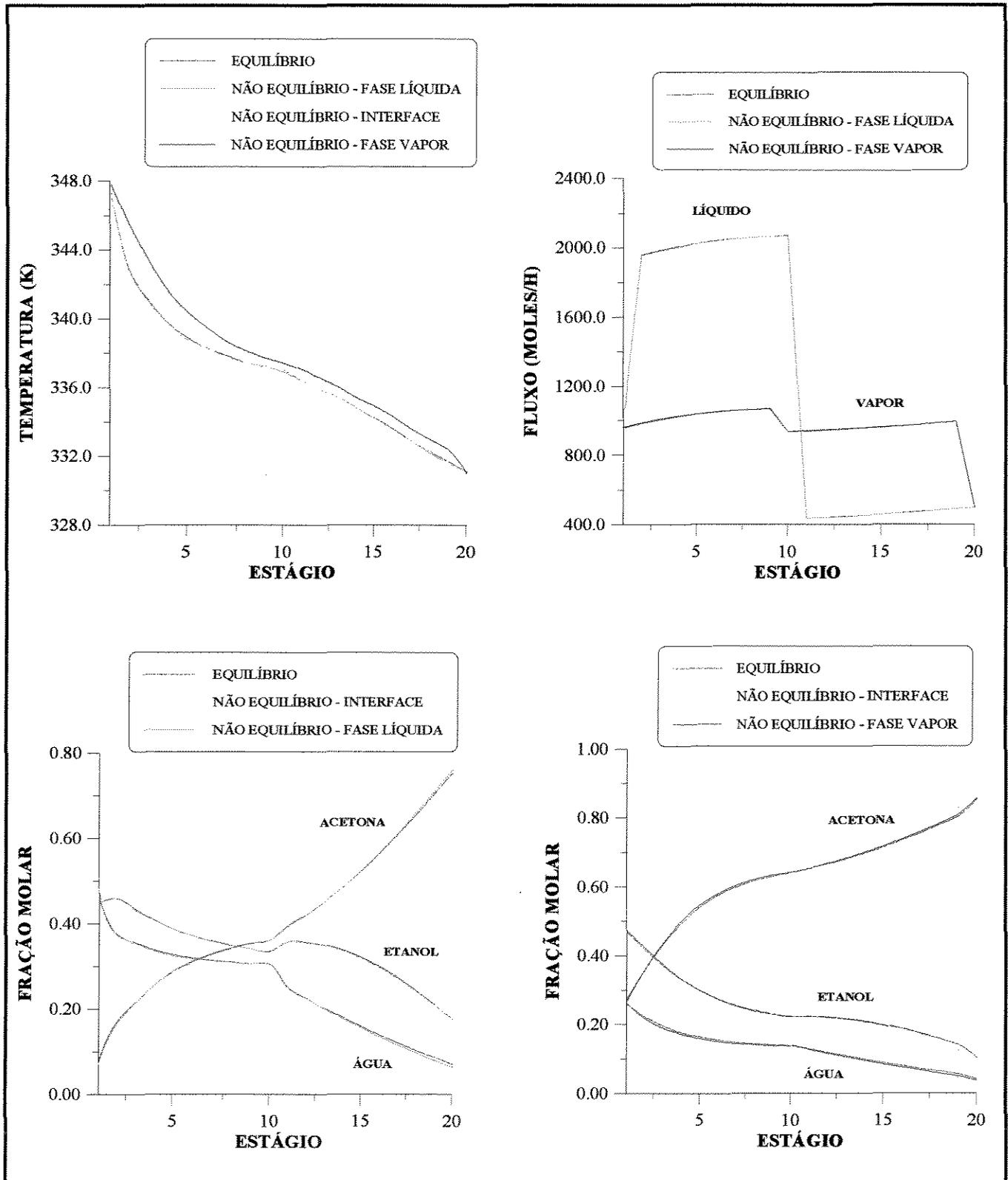


Figura 6-28- Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 14

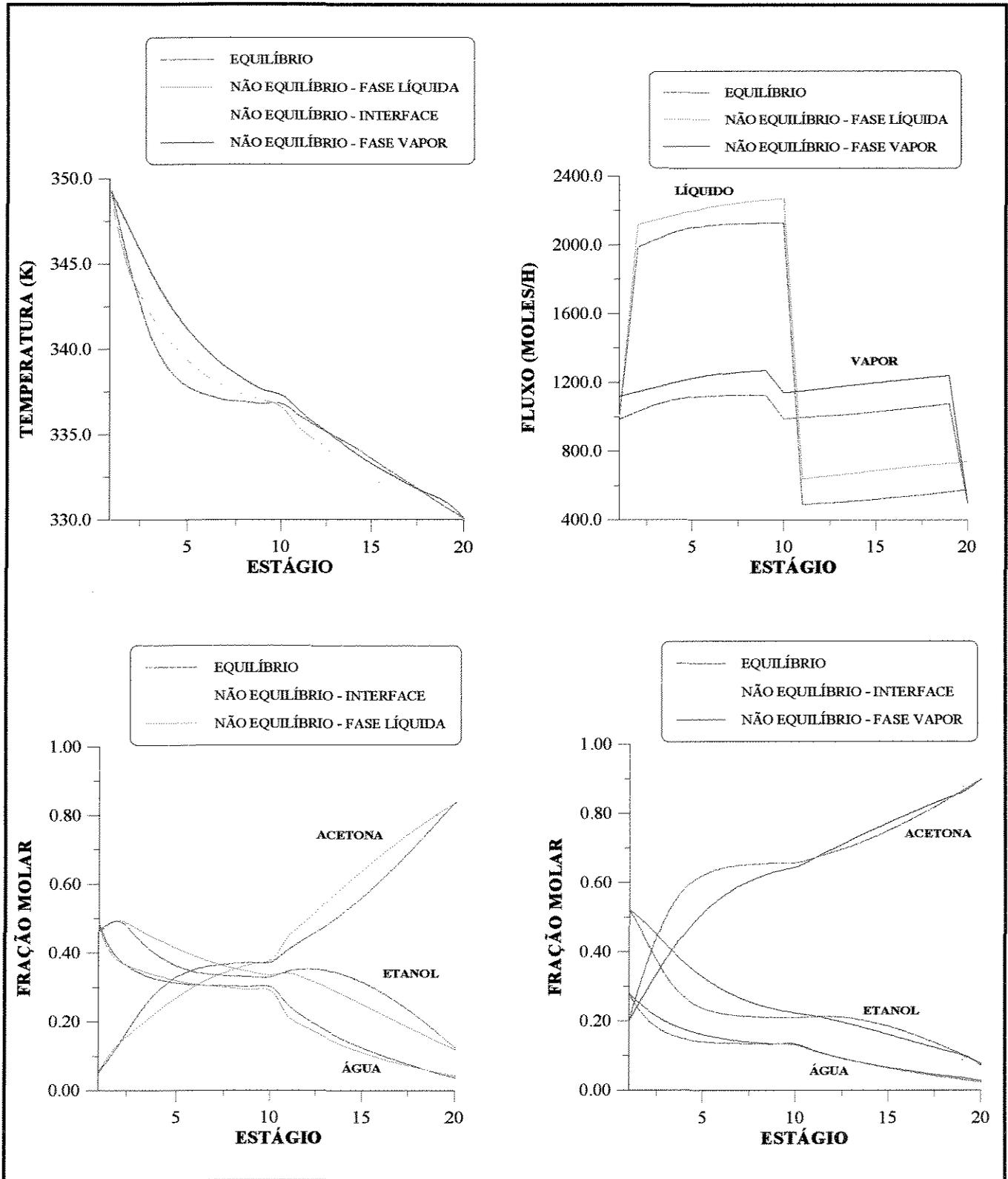


Figura 6-29- Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência para o caso 15

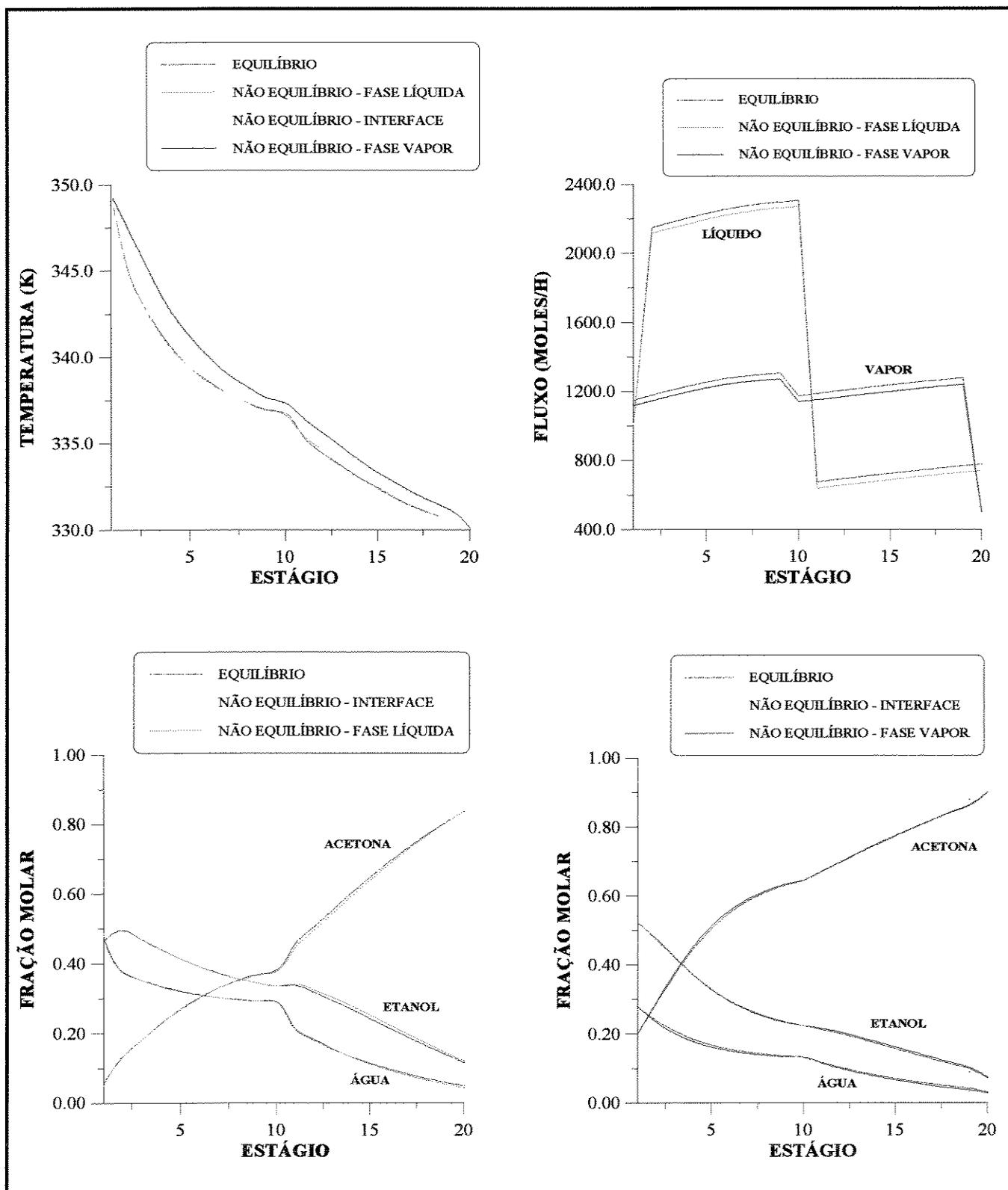


Figura 6-30- Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 15

## 6.7 - SISTEMA 5 - ACETALDEÍDO / ETANOL / ÁGUA

O sistema 5 estudado é uma mistura não ideal ternária constituída por: acetaldeído, etanol e água. O sistema 5 é testado com 2 especificações diferentes, os dados necessários para as simulações estão na tabela 6-18.

Tabela 6-18 - Dados para a Simulação do Sistema 5

Sistema 2 : Acetaldeído (1) / Etanol (2) / Água (3)		
Número de pratos		30
Prato de alimentação		10
Temperatura de alimentação (° C)		30
Vazão de Alimentação (mol/h)		1.500
Fração molar		
	(1)	0,45
	(2)	0,01
	(3)	0,54
Pressão (atm)		1,0
Tipo de Condensador		Total
Diâmetro do Prato (m)		0,4

### 6.7.1 - CASO ESTUDO 16

As especificações do caso estudo 16, para o sistema 5, seguem na tabela 6-19. Os gráficos obtidos com a simulação do caso 16 seguem nas figuras 6-31 e 6-32 abaixo. Os resultados obtidos não diferem dos vistos anteriormente.

No sistema 5 praticamente não há resistência à transferência de massa em ambas as fases, uma vez que as frações molares na interface e no seio das fases líquida e vapor são iguais. Somente o perfil de temperatura na fase vapor é diferente dos perfis da interface e fase líquida.

Tabela 6-19 - Especificações no Caso Estudo 16

Sistema 5 : Acetaldeído (1) / Etanol (2) / Água (3)	
Caso Estudo 16	
Especificações:	
Razão de Refluxo	1,0
Vazão de Destilado (moles/h)	500,0

Pelos gráficos nas figuras 6-31 e 6-32, pode-se concluir que após o estágio 18 praticamente não há mais troca de massa e energia pois todos os perfis se mantêm constantes.

### 6.7.2 - CASO ESTUDO 17

As especificações do caso estudo 17, para o sistema 5, seguem na tabela 6-20. Os gráficos obtidos com a simulação do caso 17 seguem nas figuras 6-33 e 6-34 abaixo. Os resultados continuam coincidentes com os anteriores.

Tabela 6-20 - Especificações no Caso Estudo 17

Sistema 5 : Acetaldeído (1) / Etanol (2) / Água (3)	
Caso Estudo 17	
Especificações:	
Vazão de Destilado (moles/h)	500
Fração Molar do Componente 1 no Destilado	0,9999

### **6.7.3 - CONCLUSÃO**

Para todos os sistemas testados, ideais e não ideais, o comportamento do modelo de estágios de não equilíbrio, em relação ao modelo de estágios de equilíbrio foi o mesmo. Uma explicação para isso, é o fato de que em todos os sistemas estudados, o tempo de contato é praticamente o mesmo.

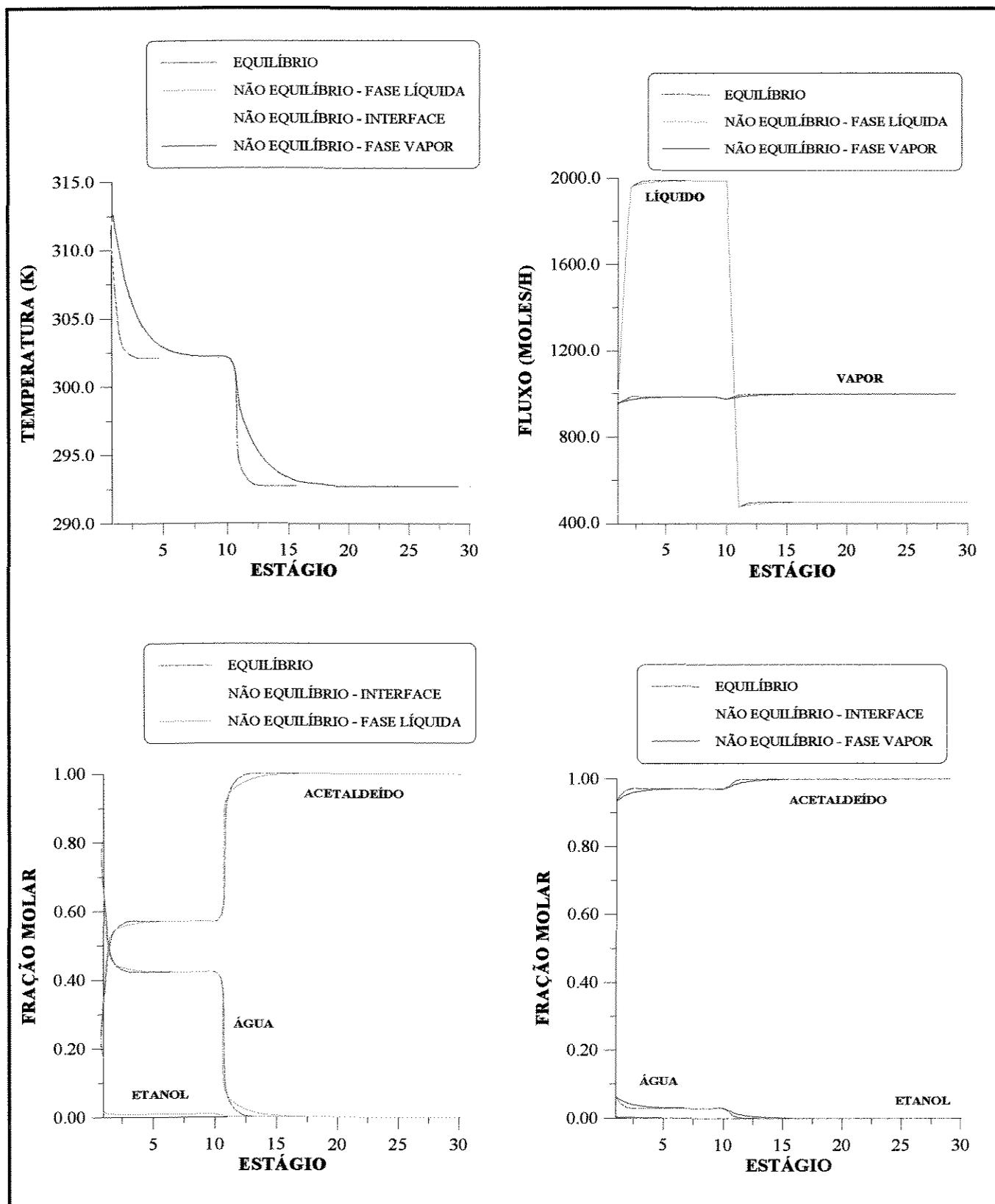


Figura 6-31- Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência para o caso 16

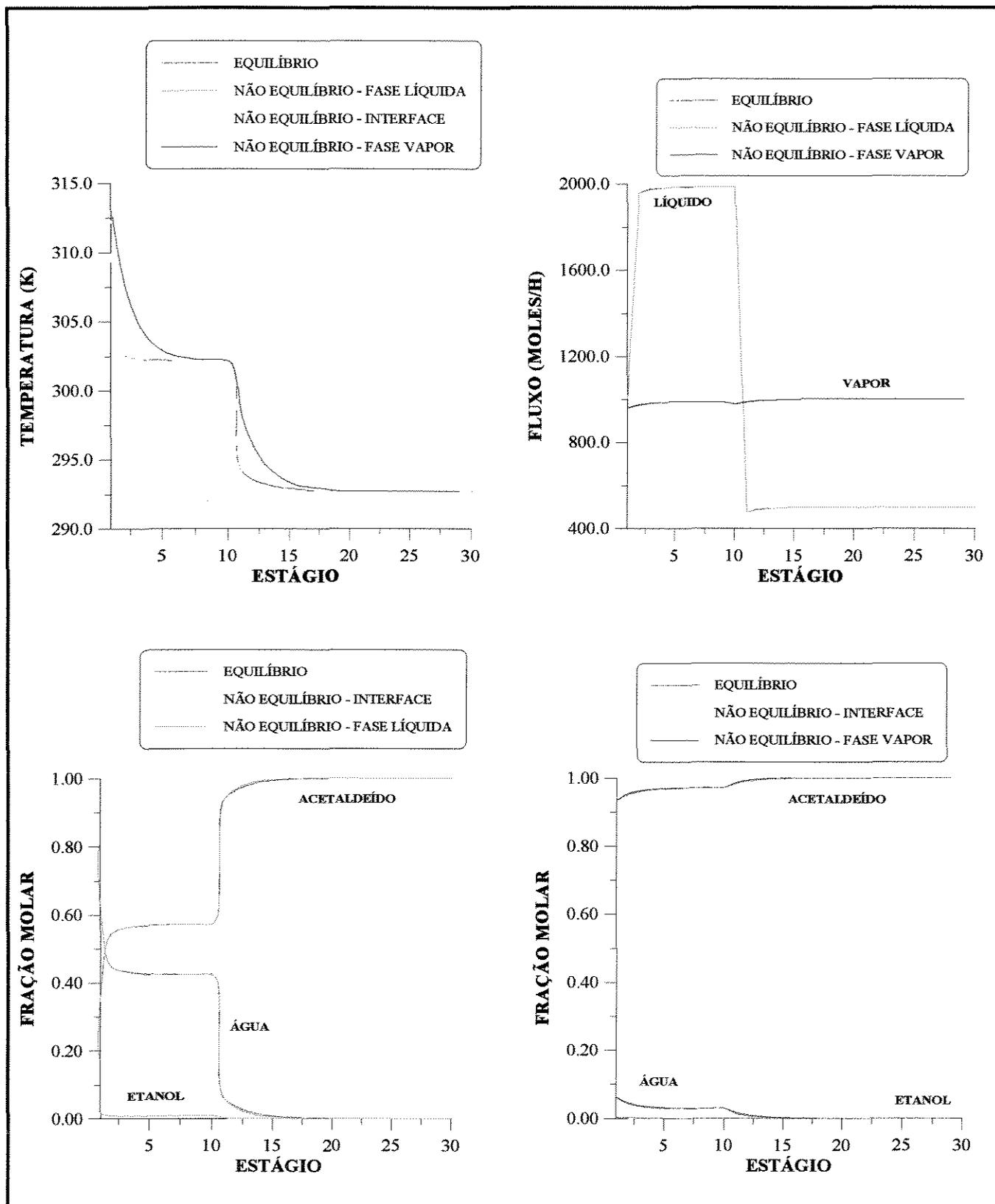


Figura 6-32- Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 16

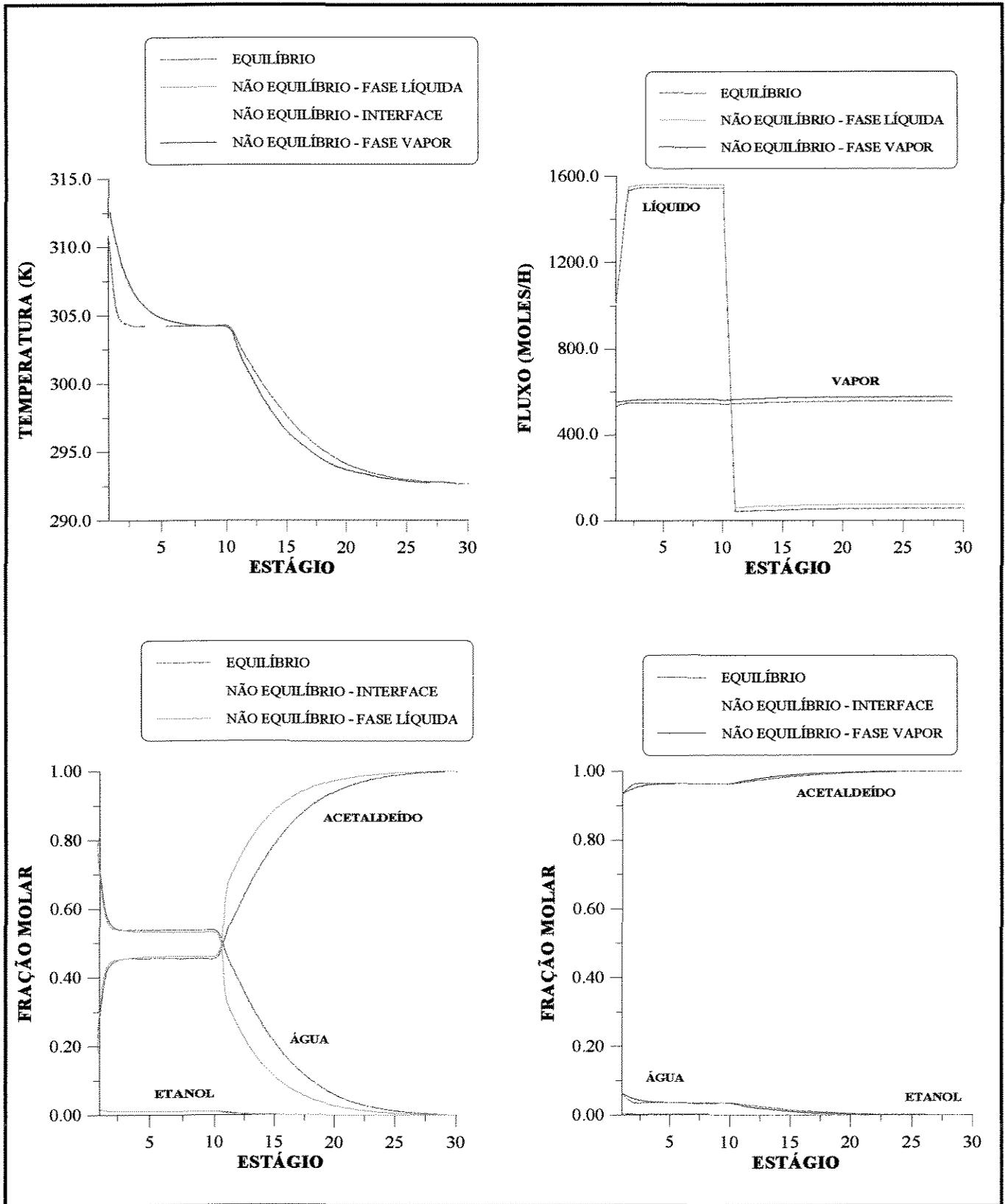


Figura 6-33 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência para o caso 17

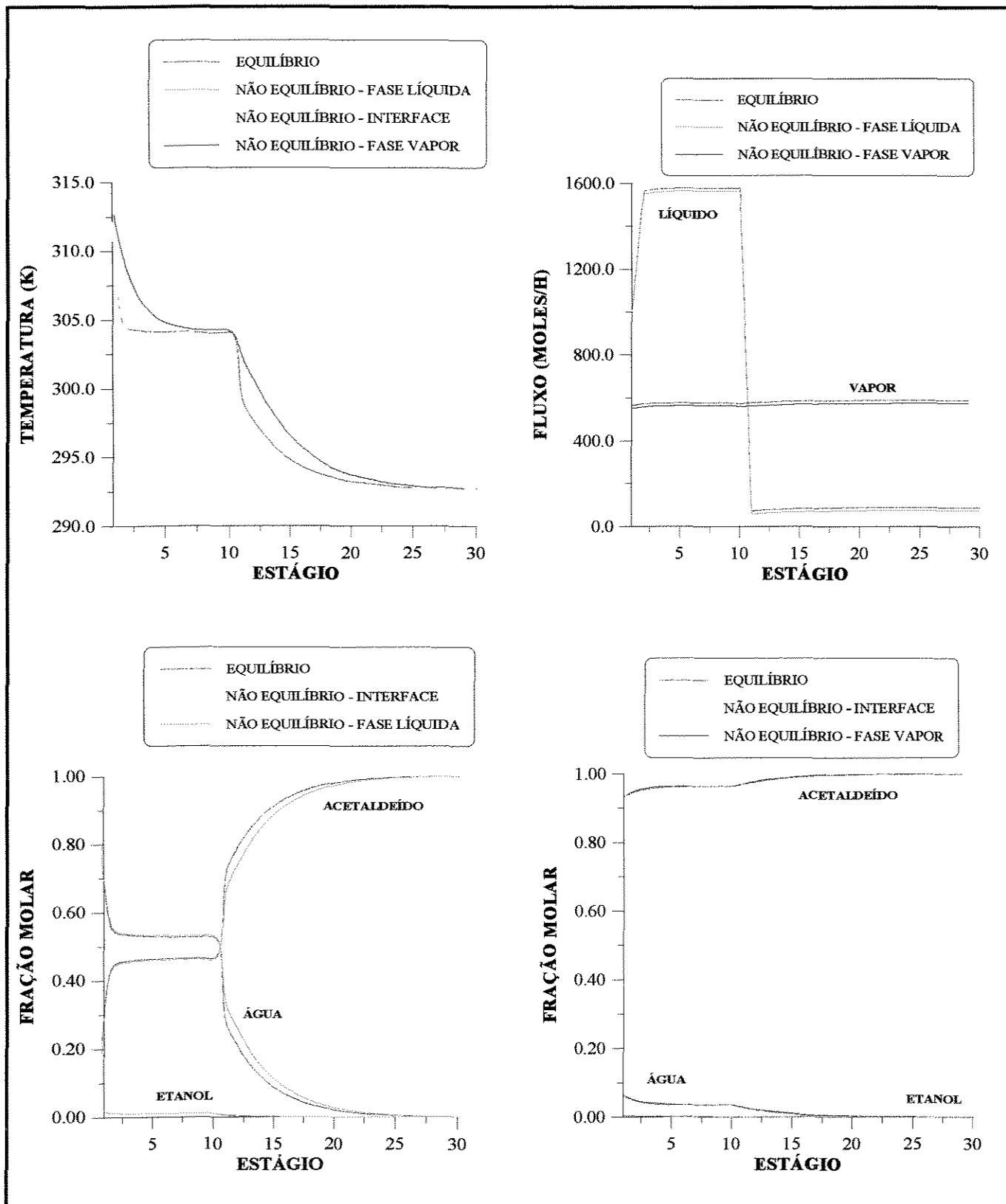


Figura 6-34- Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 17

## 6.8 - SISTEMA 6 - BUTANO / PENTANO / HEXANO / HEPTANO

O sistema 6 estudado é uma mistura ideal quaternária constituída por: butano, pentano, hexano e heptano. Os dados necessários para a simulação do sistema 6 estão na tabela 6-21.

Tabela 6-21 - Dados para a Simulação do Sistema 6

Sistema 6 : Butano (1) / Pentano (2) / Hexano (3) / Heptano (4)		
Número de pratos		30
Prato de alimentação		15
Temperatura de alimentação (°C)		30
Vazão de Alimentação (mol/h)		1.500
Fração molar		
	(1)	0,25
	(2)	0,25
	(3)	0,25
	(4)	0,25
Pressão (atm)		1,0
Tipo de Condensador		Parcial
Diâmetro do Prato (m)		0,5

### 6.8.1 - CASO ESTUDO 18

Os dados necessários para a simulação do caso estudo 18, para o sistema 6, seguem na tabela 6-21 e as especificações na tabela 6-22. Os perfis obtidos seguem nas figuras 6-35 e 6-36, onde são comparados com os perfis do modelo de estágios de equilíbrio com 100% e 50% de eficiência, respectivamente.

Tabela 6-22 - Especificações no Caso Estudo 18

Sistema 6 : Butano (1) / Pentano (2) / Hexano (3) / Heptano (4)		
Caso Estudo 18		
Especificações:		
Razão de Refluxo		1,0
Vazão de Destilado (moles/h)		200,0

No sistema 6, apesar do maior número de componentes, também os perfis do modelo de estágios de não equilíbrio são similares aos do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência e afastados dos perfis do modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência global de Murphree.

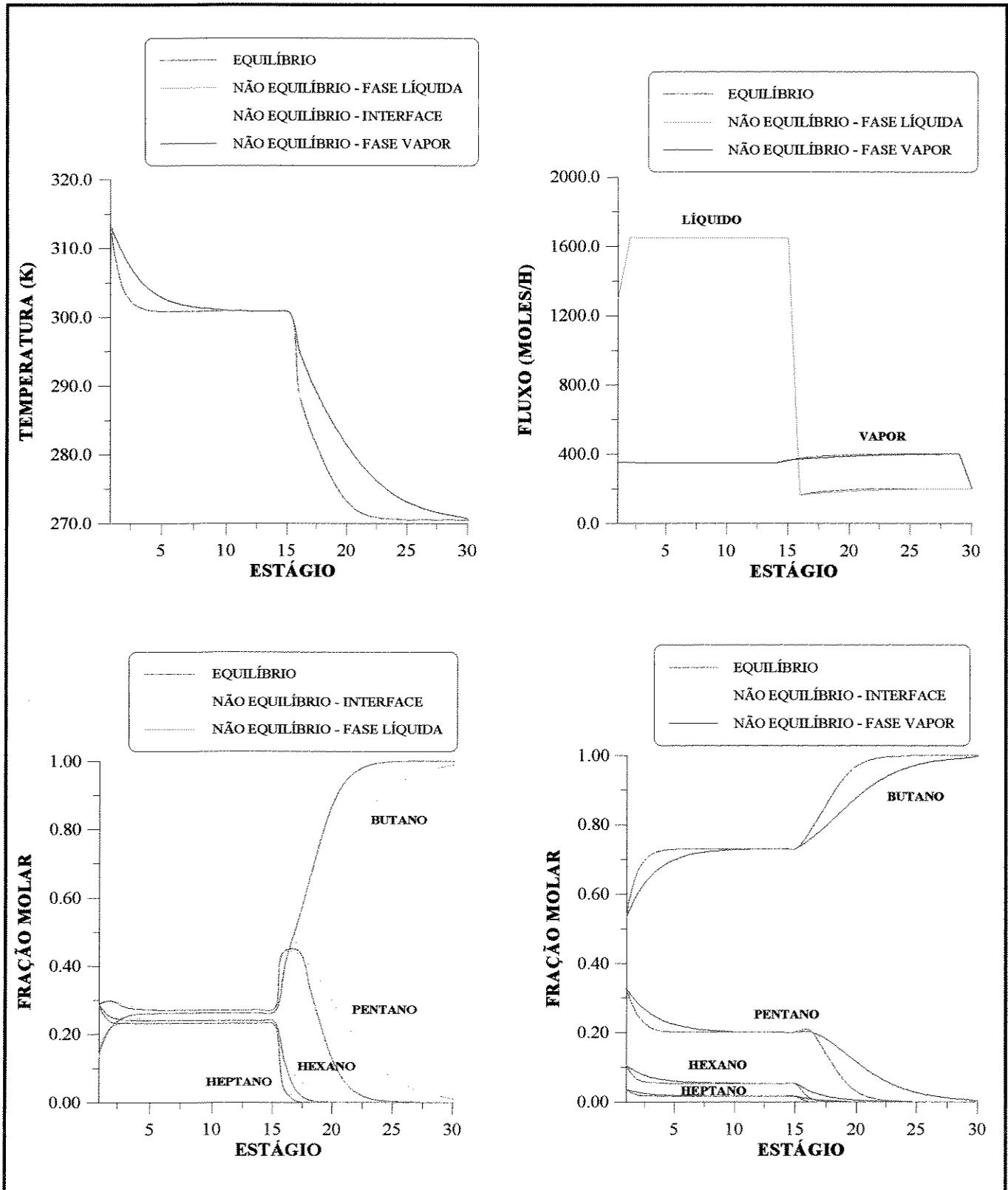


Figura 6-35- Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência para o caso 18

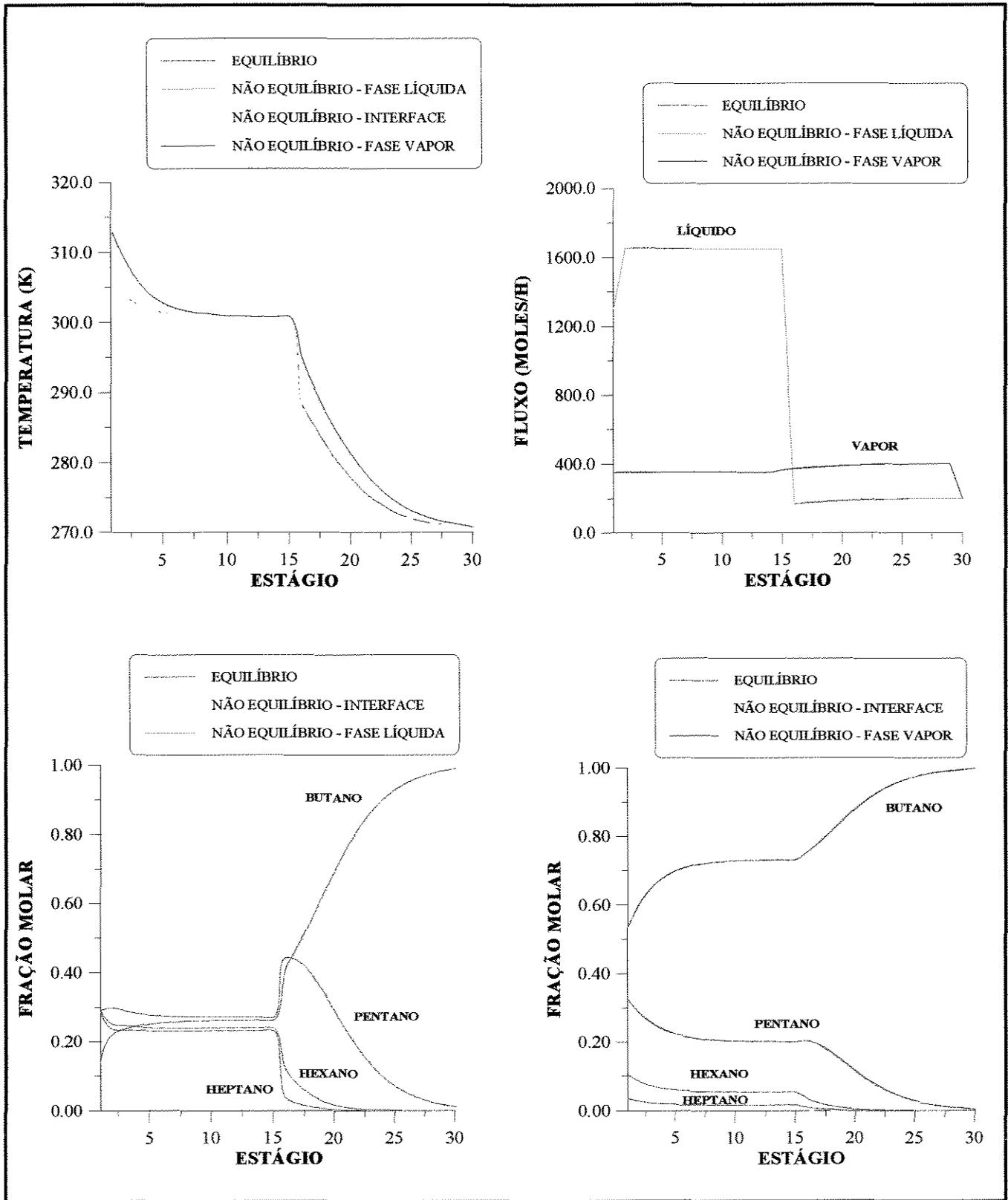


Figura 6-36- Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 18

## **6.9 - INFLUÊNCIA DOS COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E ENERGIA NA MODELAGEM DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO**

Nesse item do trabalho, são verificadas as influências dos coeficientes de transferência de massa e energia numa determinada separação, através da verificação das mudanças ocorridas nos perfis de composição, de fluxos molares de líquido e vapor e de temperatura.

Através destas simulações, pretende-se verificar a importância do cálculo dos coeficientes de transferência de massa e energia na modelagem de estágios de não equilíbrio.

Partindo-se do caso estudo 1 apresentado anteriormente, os coeficientes de transferência de massa e energia são multiplicados por diferentes fatores e novos perfis são traçados e comparados com os perfis obtidos anteriormente na figura 6-2, que compara os perfis da simulação da modelagem de estágios de não equilíbrio com a modelagem de estágios de equilíbrio com eficiência de 50%.

### **6.9.1 - INFLUÊNCIA DOS COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA BINÁRIO NA FASE VAPOR**

Primeiramente, é verificada a influência dos coeficientes de transferência de massa binários na fase vapor nos perfis resultantes.

O produto do coeficiente de transferência de massa binário e área interfacial tem valor em torno de 0,25 moles/s no caso estudo 1. Essa informação é importante, para se ter uma noção da ordem de grandeza dos valores dos coeficientes de transferência de

massa nos casos estudos seguintes.

### 6.9.1.1 - CASO ESTUDO 19

A figura 6-37 mostra os perfis de composição, temperatura e fluxos molares de vapor e líquido na coluna, quando os coeficientes de transferência de massa na fase vapor são 100 vezes maiores que no caso estudo 1.

Pelos perfis obtidos (figura 6-37), pode-se verificar que com o grande aumento dos coeficientes de transferência de massa, todos os perfis que anteriormente eram próximos dos perfis do equilíbrio com 50% de eficiência são alterados. Pode-se notar nos gráficos de temperatura e fração molar na fase vapor, que os perfis do seio da fase vapor e da interface coincidem, isto é explicado pelo fato de que com o grande aumento dos coeficientes de transferência de massa, que também é refletido nos coeficientes de transferência de energia, já que estes são funções dos primeiros, a resistência tanto à transferência de massa como de energia na fase vapor se torna desprezível, e portanto, tanto a temperatura na fase vapor como as frações molares de vapor dos componentes no seio da fase vapor e interface se tornam iguais.

Os perfis obtidos, se os coeficientes de transferência de massa binários na fase vapor são multiplicados por 1000, coincidem com os perfis mostrados na figura 6-37. Conclui-se, então, que a partir de determinado valor dos coeficientes de transferência de massa binários, os perfis não mais se alteram isto porque a resistência à transferência de massa e energia se torna desprezível a partir desse valor.

A transferência de massa na fase líquida também aumenta, uma vez que a transferência de massa entre a fase vapor e interface aumenta, isto pode ser verificado nos gráficos de perfis de fração molar de líquido apresentados na figura 6-37.

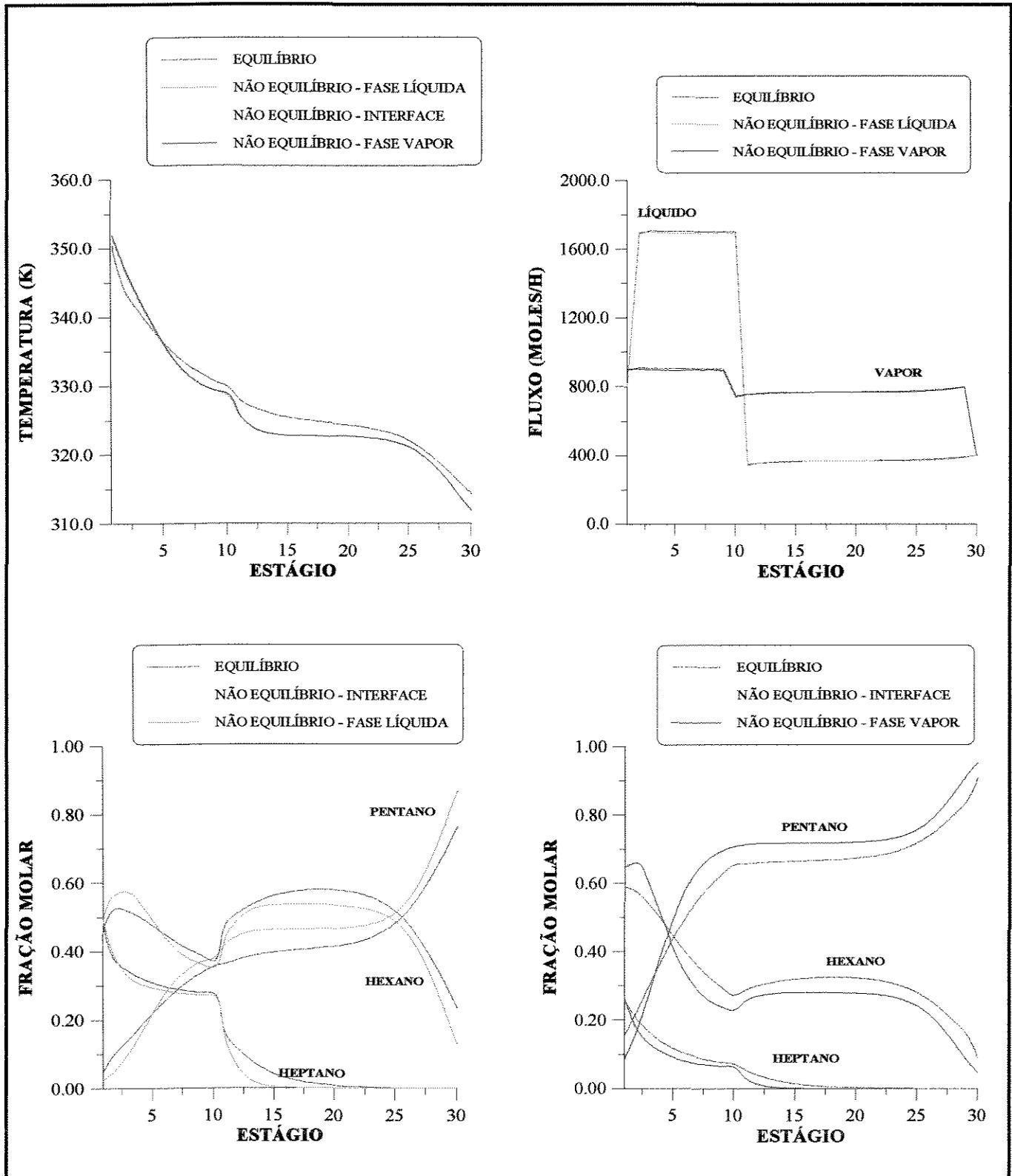


Figura 6-37- Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 19

Altos coeficientes de transferência de massa na fase vapor significam aumento na facilidade de transferência de massa entre a fase vapor e a interface. Quando a transferência de massa na fase vapor aumenta, aumenta também a transferência na fase líquida, pois a fase vapor é que controla o processo de transferência já que tem a maior resistência.

Nos perfis apresentados é evidente o aumento na eficiência da separação. Os perfis do modelo de estágios de equilíbrio com eficiência de 50% não mais coincidem com os perfis do modelo de estágios de não equilíbrio.

#### **6.9.1.2 - CASO ESTUDO 20**

A figura 6-38 mostra os perfis de composição, temperatura e fluxos molares nas fases líquida e vapor da coluna comparados com o modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência global, para quando os coeficientes de transferência de massa na fase vapor são multiplicados por dois.

Pelos perfis apresentados na figura 6-38, pode-se verificar a tendência de aproximação dos perfis de composição e temperatura do seio da fase vapor e da interface em decorrência do aumento do coeficiente de transferência de massa na fase vapor. Nesse caso, já se vê uma sensível modificação nos perfis, com exceção dos perfis dos fluxos totais de líquido e vapor. Pode-se também verificar o aumento na transferência de massa tanto na fase vapor como na fase líquida.

Na figura 6-38, os perfis do modelo de estágios de não equilíbrio se afastam um pouco dos perfis de equilíbrio com 50% de eficiência.

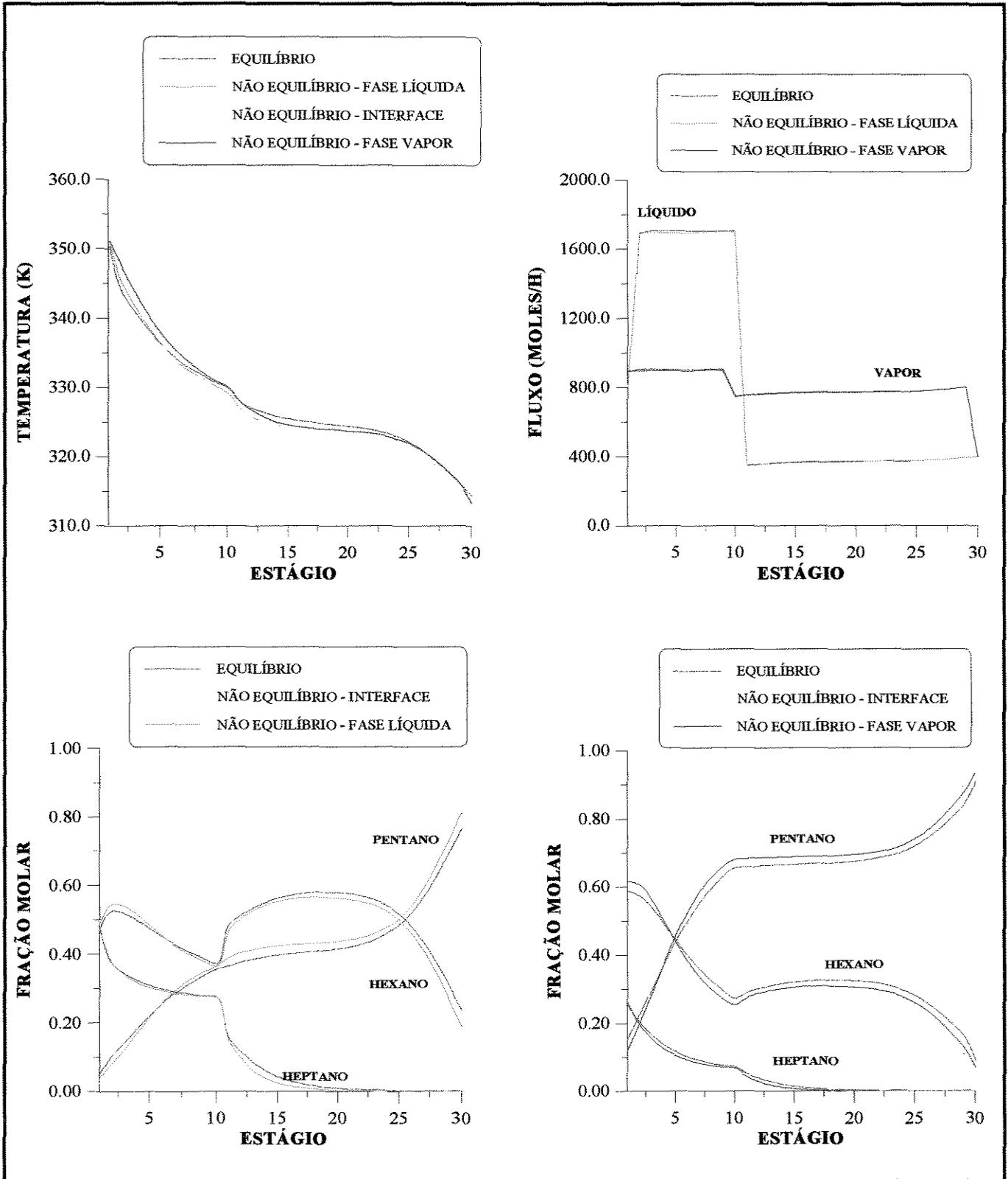


Figura 6-38- Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 20

### 6.9.1.3 - CASO ESTUDO 21

No caso estudo 21, os coeficientes de transferência de massa binários na fase vapor do caso estudo 1 são divididos por 2.

Na figura 6-39 pode-se verificar as grandes alterações nos perfis quando os coeficientes de transferência de massa na fase vapor são divididos por dois. Nesse caso, com a diminuição dos coeficientes de transferência de massa na fase vapor, a transferência de massa e energia entre as fases são dificultadas e, portanto, todos os perfis são alterados.

Pelos perfis de composição e temperatura mostrados na figura 6-39, fica evidente a queda na transferência de massa em decorrência do aumento na resistência à transferência de massa na fase vapor que controla todo o processo de transferência de massa e energia.

Os perfis do modelo de estágios de não equilíbrio, na figura 6-39, se afastam dos perfis do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência, apresentando uma eficiência menor que 50%.

### 6.9.1.4 - CASO ESTUDO 22

A figura 6-40 mostra os perfis obtidos pelo modelo de estágios de não equilíbrio e compara com o modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência, quando os coeficientes de transferência de massa na fase vapor são 100 vezes menores que no caso estudo 1.

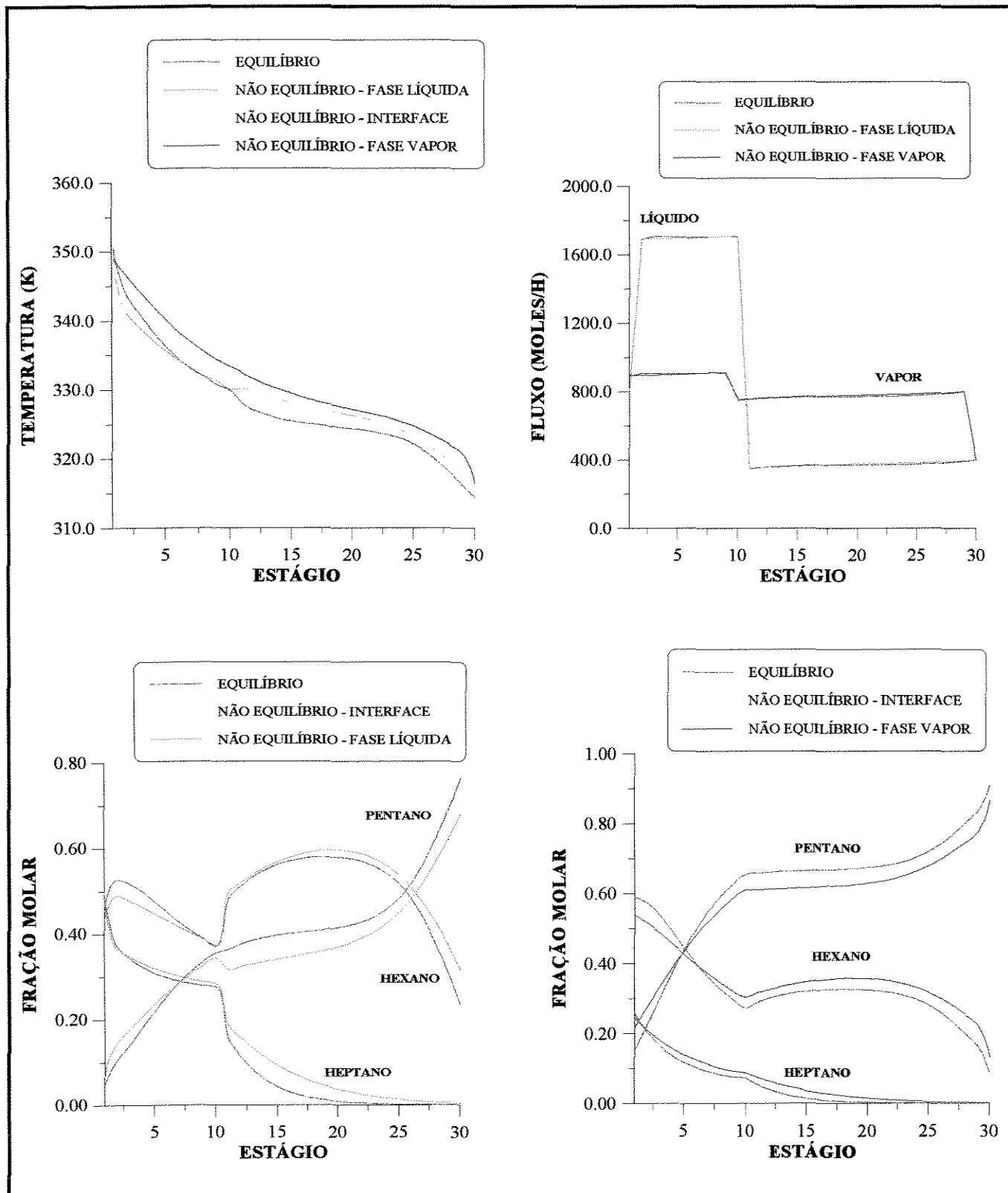


Figura 6-39 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 21

Nesse caso, os coeficientes de transferência de massa na fase vapor são tão pequenos, que a resistência à transferência de massa e energia em todas as fases é dificultada ao máximo. Pelos perfis de temperatura mostrados na figura 6-40, fica evidente que não há transferência de energia, uma vez que tanto a temperatura na fase líquida, como na fase vapor são constantes e somente se alteram no condensador e refeedor onde existe o equilíbrio. Os perfis de composição (figura 6-40) também demonstram a não existência de transferência de massa na fase líquida e na fase vapor, uma vez que todas as frações molares praticamente não são alteradas na coluna.

Os perfis resultantes estão muito longe dos perfis do equilíbrio com 50% de eficiência, isto porque nesse caso, a resistência à transferência de massa e energia na fase vapor é tão grande que praticamente não há transferência de massa e energia. A eficiência nesse caso é praticamente zero.

#### **6.9.1.5 - CONCLUSÃO**

Nos casos estudos 19 a 22, há alteração em todos os perfis resultantes devido a modificação nos coeficientes de transferência de massa binário na fase vapor; conclui-se, então, que se deve tomar cuidado com as correlações utilizadas nos cálculos desses valores, uma vez que estes influenciam em todos os perfis .

A exatidão dos produtos “coeficientes de transferência de massa binários e área interfacial” na fase vapor são importantes, uma vez que alterações nos mesmos acarretam alterações em todos os perfis.

Quanto maiores os produtos “coeficientes de transferência de massa binários e área interfacial” na fase vapor, menor é a resistência à transferência de massa e energia na fase vapor.

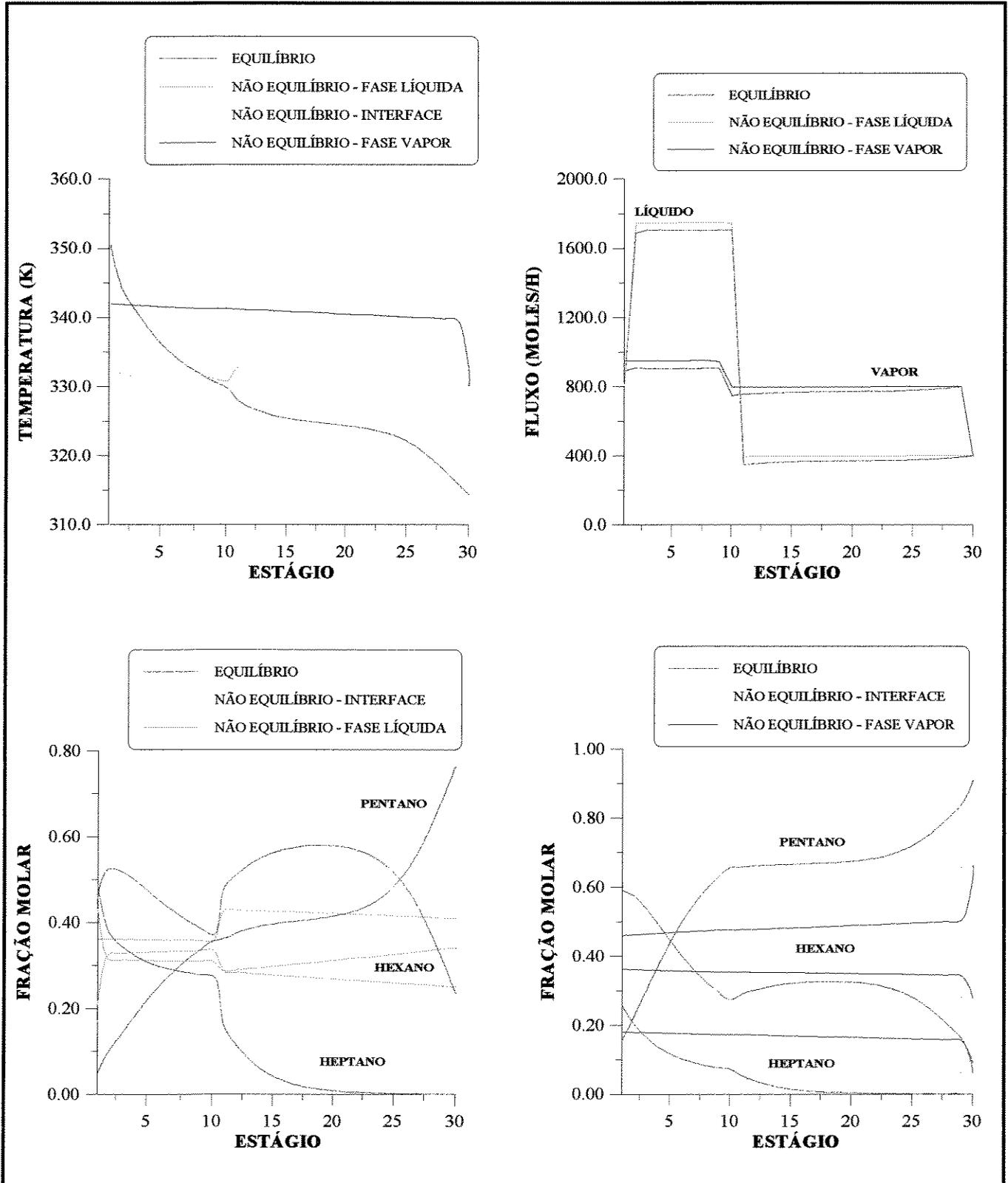


Figura 6-40 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 22

## **6.9.2 - INFLUÊNCIA DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA BINÁRIO NA FASE LÍQUIDA**

Para a verificação da influência dos coeficientes de transferência de massa binários na fase líquida é importante saber que a ordem de grandeza do produto do coeficiente de transferência de massa binário e área interfacial no caso estudo 1 varia de 10 a 50 moles/s.

### **6.9.2.1 - CASO ESTUDO 23**

A figura 6-41 mostra os perfis do modelo de estágios de não equilíbrio comparado com o modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência, quando os coeficientes de transferência de massa na fase líquida são 100 vezes maiores que no caso estudo 1.

Os perfis obtidos na figura 6-41 não são diferentes dos obtidos no caso estudo 1 (figura 6-2). O valor do coeficiente de transferência de massa binário na fase líquida é, já no caso estudo 1, tão grande que quando multiplicado por 100 em nada altera os perfis, isto porque a fase líquida no caso estudo 1 já tem a resistência à transferência de massa e energia negligenciável. Aumentando-se o valor dos coeficientes de transferência de massa na fase líquida e, conseqüentemente, o coeficiente de transferência de energia na fase líquida, não tornará a resistência à transferência de massa e energia na fase líquida mais negligenciável do que já é.

### **6.9.2.2 - CASO ESTUDO 24**

Os perfis obtidos quando os coeficientes de transferência de massa binários na fase líquida são multiplicados por dois, são coincidentes com os perfis obtidos no caso 23.

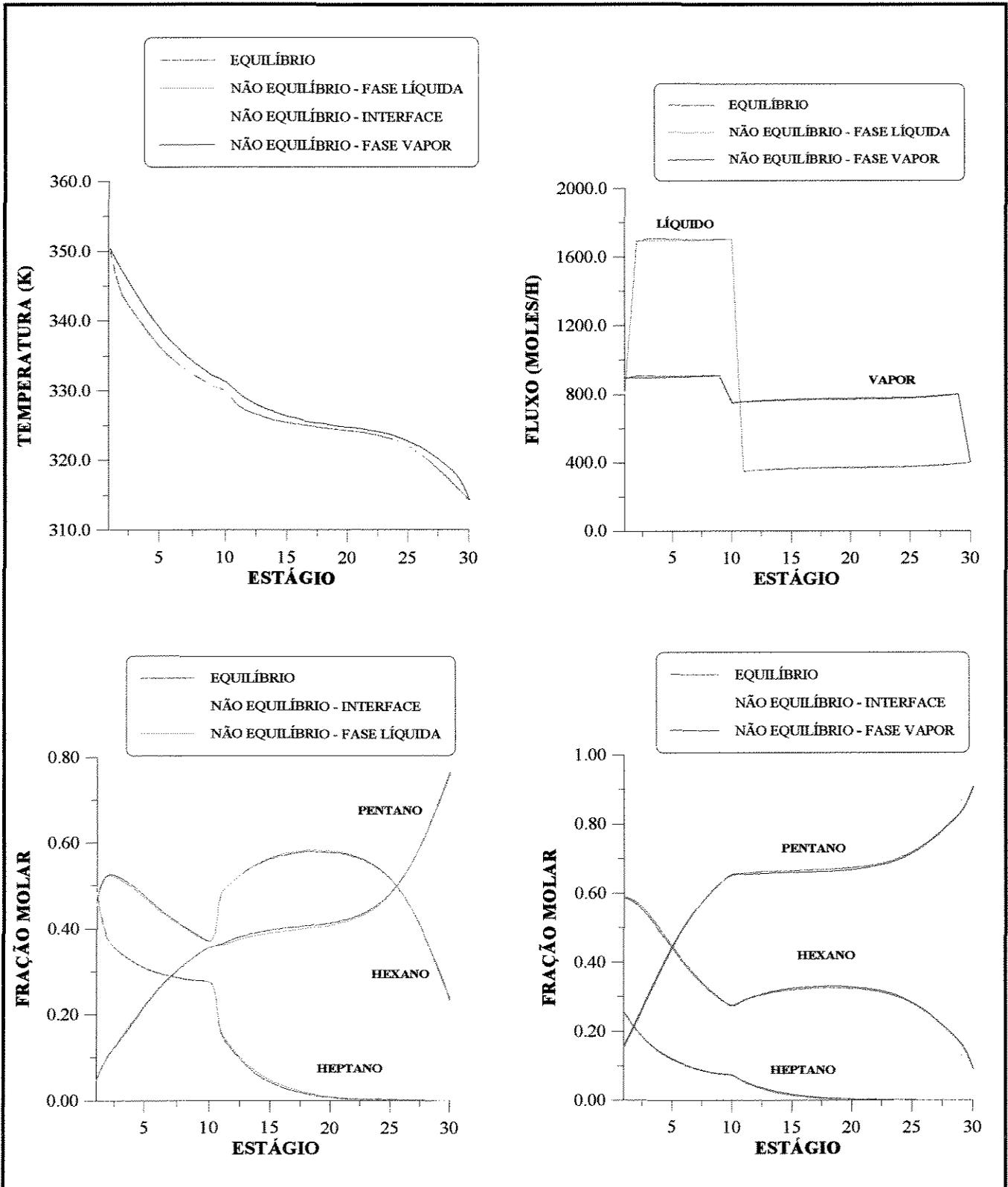


Figura 6-41 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 23

### 6.9.2.3 - CASO ESTUDO 25

Os perfis obtidos quando os coeficientes de transferência de massa binários na fase líquida são divididos por dois, também coincidem com os perfis apresentados na figura 6-2, isto porque os coeficientes de transferência de massa na fase líquida, no caso estudo 1, são tão altos que mesmo divididos por dois, continuam grandes. Os perfis de temperatura e composição na interface e na fase líquida continuam coincidentes e em nada influenciam, portanto, nos perfis da fase vapor, que continua a controlar todo o processo de transferência de massa e energia.

### 6.9.2.4 - CASO ESTUDO 26

A figura 6-42 mostra os perfis quando os coeficientes de transferência de massa binários na fase líquida são cem vezes menores que no caso estudo 1.

Nesse caso, ao se diminuir demais os coeficientes de transferência de massa na fase líquida, estes passam a influenciar, ou seja, a fase líquida passa a apresentar uma resistência considerável tanto à transferência de massa como à transferência de energia já que esta é função da primeira. O perfil de temperatura (figura 6-42) na seção de esgotamento, ou seja, abaixo do estágio de alimentação, cai abruptamente e não se iguala mais ao perfil de temperatura na interface, uma vez que a resistência à transferência de energia entre a fase líquida e interface é muito grande.

Nesse caso estudo, a queda na eficiência à transferência de massa na fase líquida é refletida na transferência de massa na fase vapor que também diminui. Os perfis resultantes diferem bastante dos perfis do equilíbrio com 50% de eficiência, isto porque as transferências de massa e energia são dificultadas, o que resulta numa diminuição considerável na eficiência global da separação.

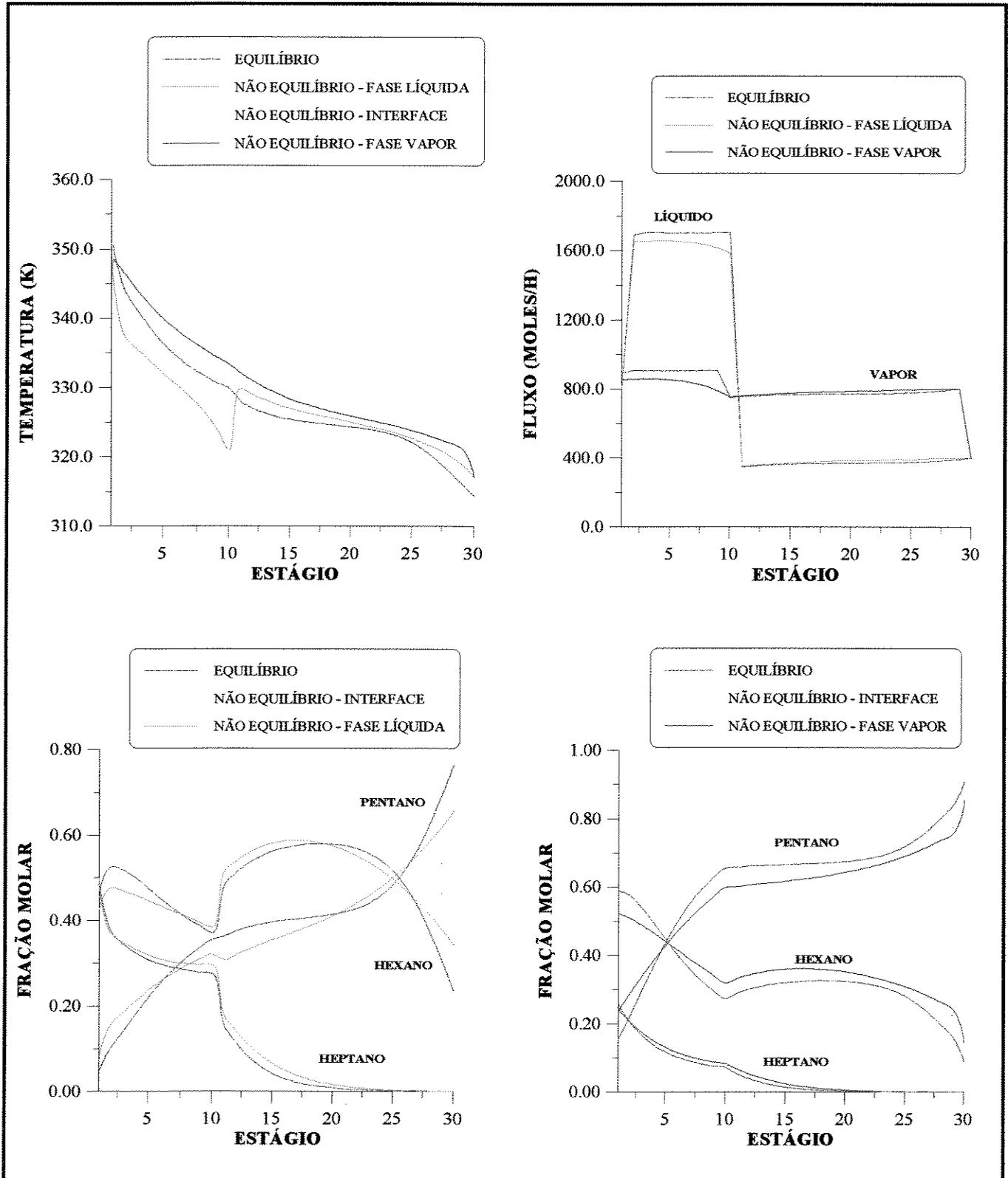


Figura 6-42 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 26

### **6.9.2.5 - CONCLUSÃO**

A exatidão dos produtos “coeficientes de transferência de massa binários e área interfacial” é importante, uma vez que alterações nos mesmos acarretam alterações em todos os perfis.

Pelos casos estudados, verifica-se que a exatidão dos coeficientes de transferência de massa binários na fase vapor são muito mais importante do que na fase líquida, isto porque é a fase vapor que controla os processos de transferências de massa e energia. Os produtos “coeficientes de transferência de massa binários e área interfacial” na fase líquida, são muito elevados, de forma que não há resistência às transferências de massa e energia nessa fase.

### **6.9.3 - INFLUÊNCIA DOS COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA NA FASE VAPOR**

O caso estudo 1 é simulado novamente, com alterações nos valores dos coeficientes de transferência de energia na fase vapor. Os produtos dos coeficientes de transferência de energia e área interfacial na fase vapor têm valores em torno de 35 J/(s.K) no caso estudo 1.

#### **6.9.3.1 - CASO ESTUDO 27**

A figura 6-43 mostra os perfis de composição, temperatura e fluxos molares de líquido e vapor na coluna, obtidos na simulação do caso estudo 27, onde os coeficientes de transferência de energia na fase vapor do caso estudo 1 são multiplicados por 100.

A partir da figura 6-43 pode-se verificar que com o aumento do coeficiente de transferência de energia na fase vapor, somente o perfil de temperatura na fase vapor é alterado, os perfis de composição (fração molar nas fases vapor, líquida e interface), de temperatura nas fases líquida e interface e dos fluxos molares de líquido e vapor na coluna, não são alterados de maneira a ser notada nos perfis resultantes.

O perfil de temperatura na fase vapor converge para o perfil de temperatura na interface e fase líquida, os quais continuam os mesmos anteriormente vistos (figura 6-2), uma vez que com o aumento dos coeficientes de transferência de energia na fase vapor, a resistência à transferência de energia na fase vapor se tornou negligenciável. O gráfico de temperatura, mostrado na figura 6-43, mostra que para esse caso estudo está ocorrendo o equilíbrio térmico (temperatura constante).

### **6.9.3.2 - CASO ESTUDO 28**

A figura 6-44 mostra os perfis resultantes quando os coeficientes de transferência de energia na fase vapor são multiplicados por dois e compara com os perfis do modelo de estágios de equilíbrio com eficiência de 50%.

Através do perfis apresentados na figura 6-44 verifica-se o mesmo resultado do caso estudo 27, os coeficientes de transferência de energia na fase vapor em nada alteraram os perfis de composição e fluxos molares de líquido e vapor na coluna, ou os perfis de temperatura nas fase líquida e interface.

Pelo gráfico de temperatura apresentado na figura 6-44 já se pode verificar a aproximação da temperatura na fase vapor às temperaturas nas fase líquida e interface, pois com o aumento dos coeficientes de transferência de energia, a resistência à transferência de energia entre a fase vapor e interface cai.

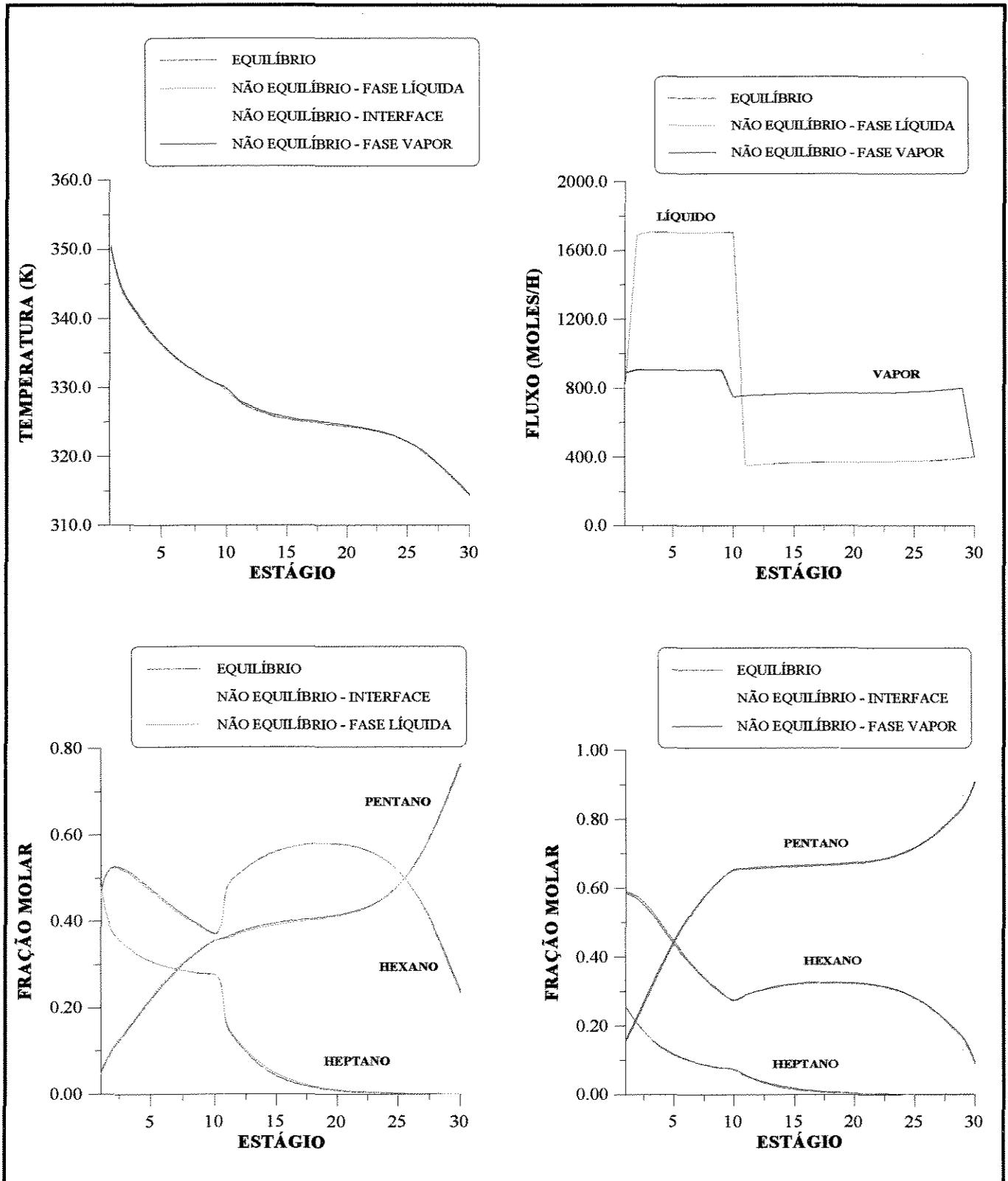


Figura 6-43 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 27

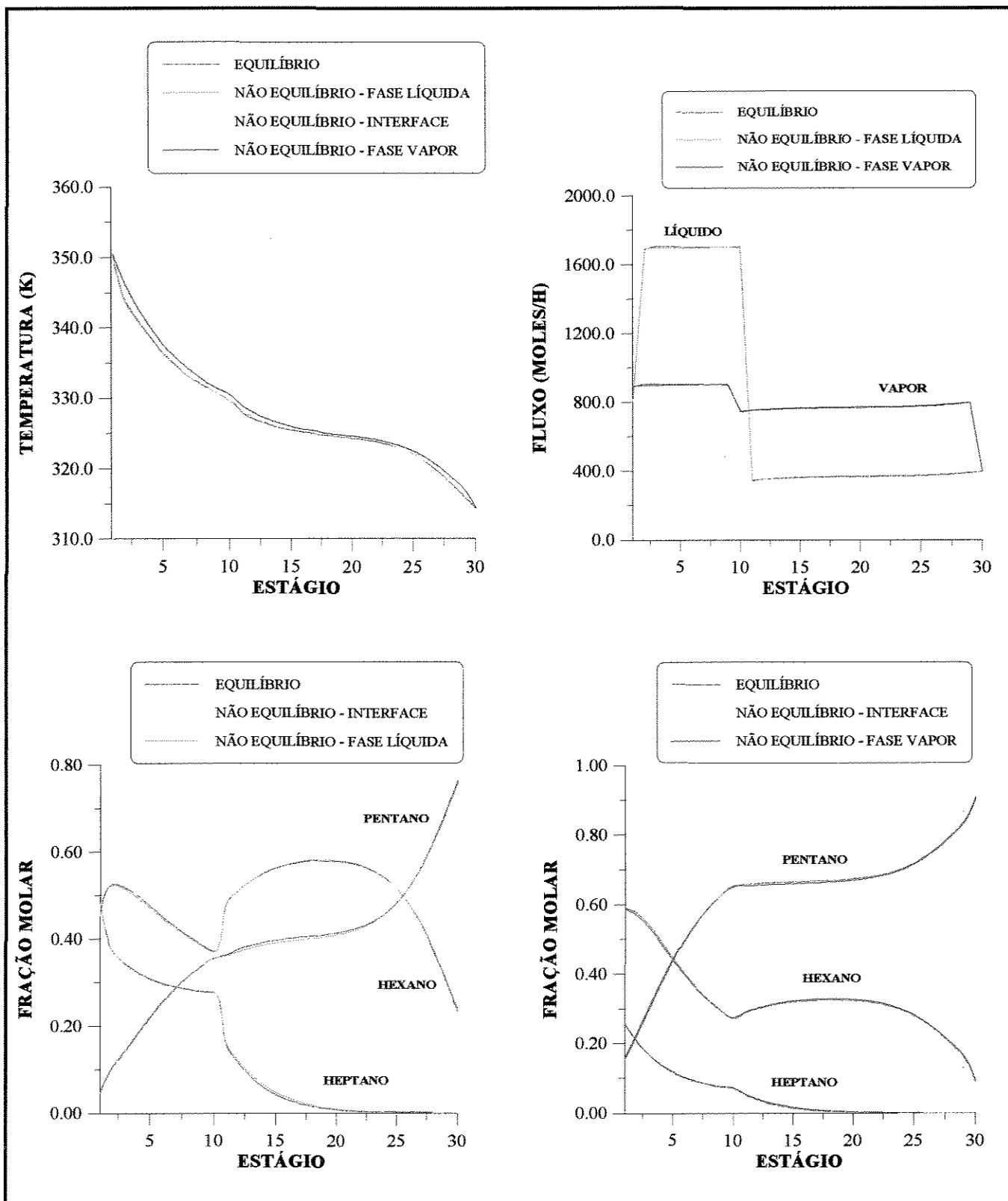


Figura 6-44 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 28

### 6.9.3.3 - CASO ESTUDO 29

Nesse caso estudo, é feita uma simulação dividindo-se o valor dos coeficientes de transferência de energia na fase vapor, do caso estudo 1, por dois. A figura 6-45 mostra os perfis resultantes.

Nesse caso também, apenas o perfil de temperatura na fase vapor é alterado. Pode-se verificar, comparando-se o gráfico de temperatura da figura 6-45 com o gráfico de temperatura da figura 6-2, que há um afastamento do perfil da temperatura na fase vapor dos perfis de temperatura na fase líquida e interface, isto porque o aumento dos coeficientes de transferência de energia na fase vapor dificulta a transferência de energia entre a fase vapor e interface.

### 6.9.3.4 - CASO ESTUDO 30

A figura 6-46 mostra os perfis obtidos quando os valores dos coeficientes de transferência de energia na fase vapor do caso estudo 1 são multiplicados por cem.

Nos perfis apresentados na figura 6-46 fica evidente a pouca influência dos coeficientes de transferência de energia na fase vapor nos perfis de composição, mesmo quando reduzidos drasticamente.

Nesse caso, os perfis dos fluxos molares de líquido e vapor são alterados, principalmente nos pratos próximos ao refeedor.

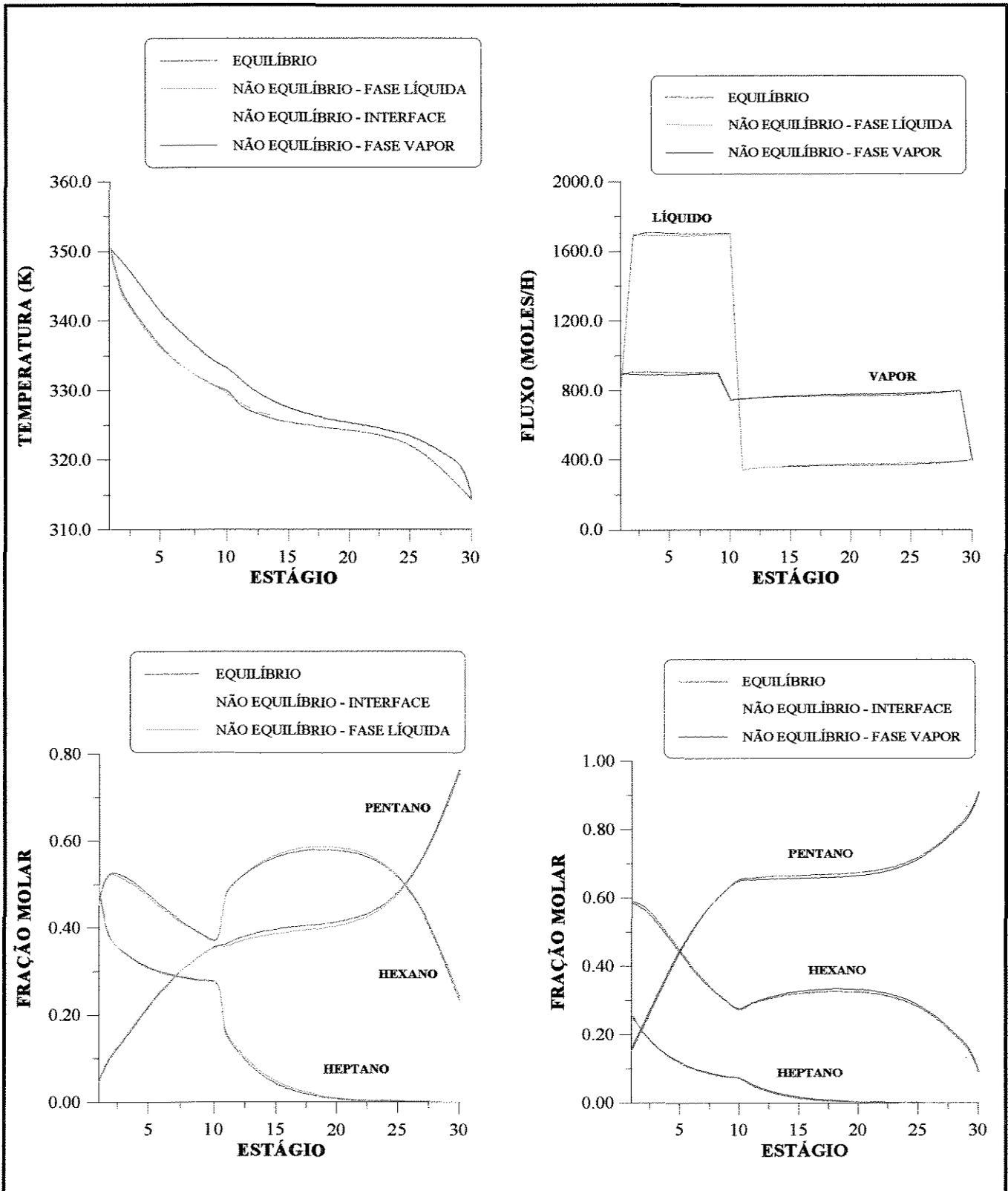


Figura 6-45 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 29

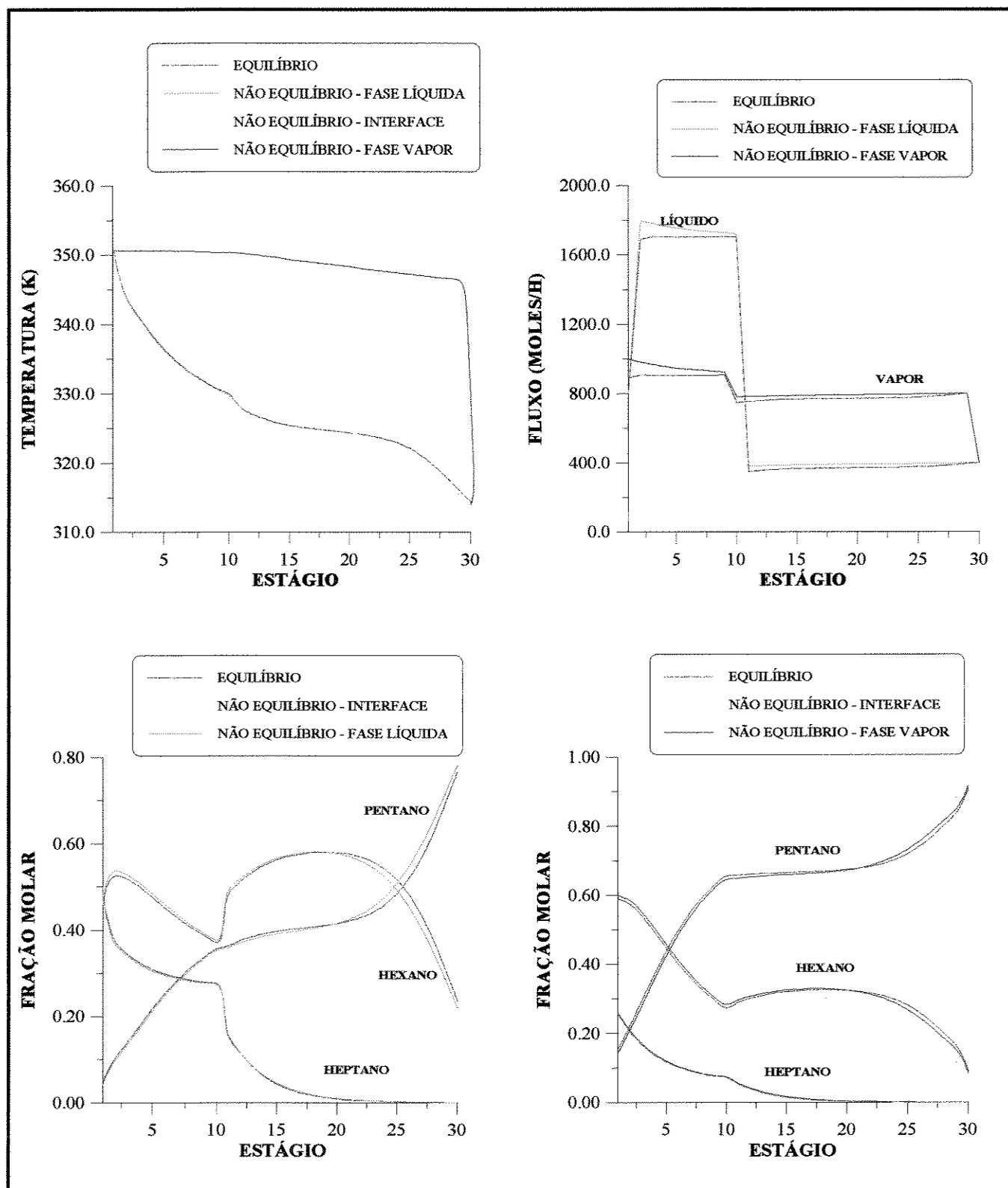


Figura 6-46 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 30

Os perfis de temperatura na fase líquida e interface não se alteram e o perfil de temperatura na fase vapor mantém-se praticamente constante e completamente afastado dos demais perfis de temperatura. Como os coeficientes de transferência de energia são pequenos, a resistência à transferência de energia entre a fase vapor e interface é grande e a temperatura na fase vapor só se iguala as demais temperaturas no condensador e refeedor, onde existe o equilíbrio.

### **6.9.3.5 - CONCLUSÃO**

A partir dos resultados dos casos estudos 27 a 30, pode-se concluir que um desvio no cálculo dos coeficientes de transferência de energia na fase vapor praticamente não altera os perfis de composição, fluxos molares e temperatura na fase líquida e interface, mas, estes valores influenciam no perfil de temperatura na fase vapor.

### **6.9.4 - INFLUÊNCIA DOS COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA NA FASE LÍQUIDA**

O produto “coeficiente de transferência de energia e área interfacial” na fase líquida tem valor em torno de 2.400 J/(s.K) no caso estudo 1.

#### **6.9.4.1 - CASO ESTUDO 31**

Nesse caso estudo, são comparados os perfis obtidos do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência, com os perfis obtidos do modelo de não equilíbrio, quando os coeficientes de transferência de energia na fase líquida do caso estudo 1, são multiplicados por cem (figura 6-47).

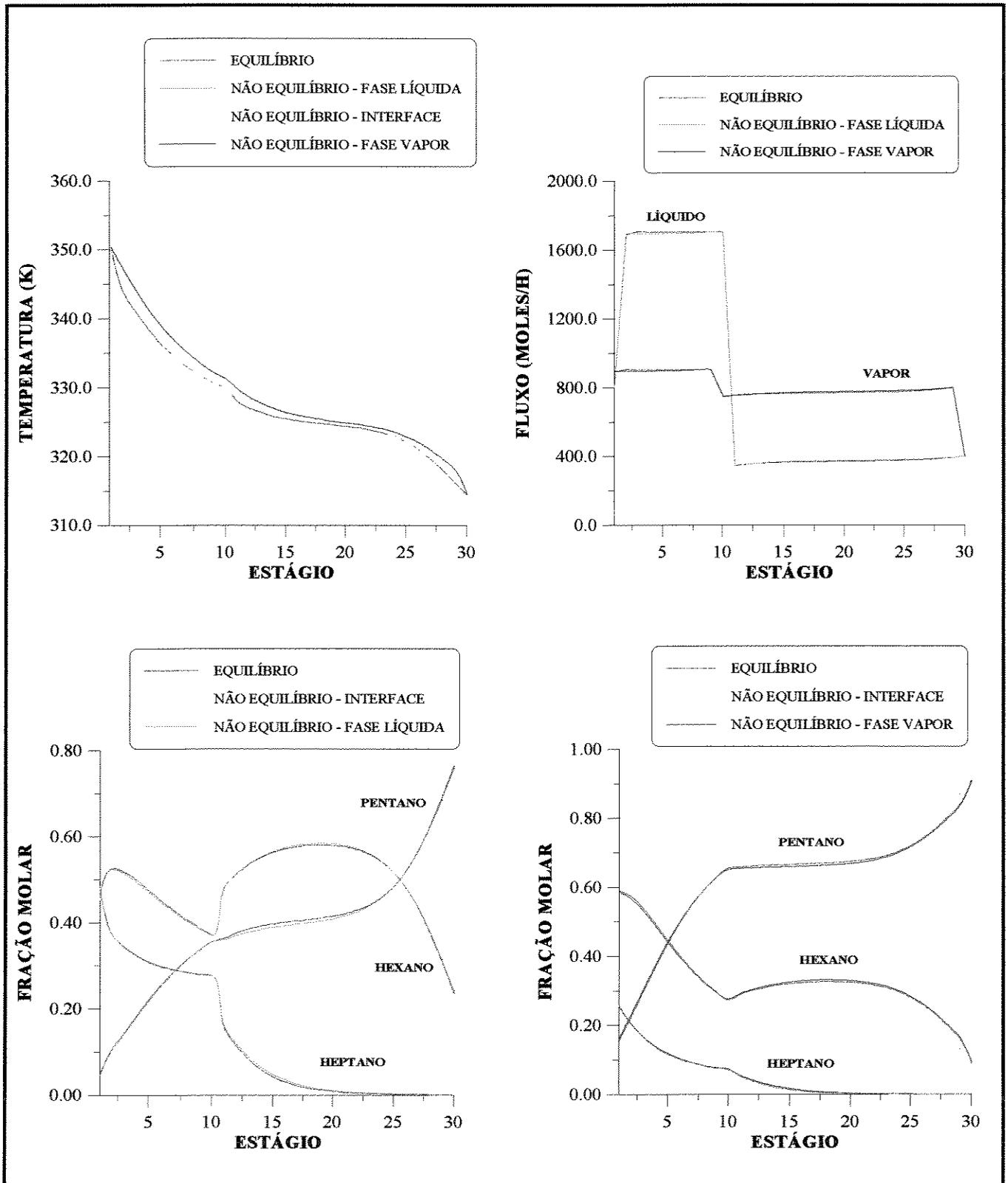


Figura 6-47 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 31

Os perfis na figura 6-47 coincidem com os perfis da figura 6-2, isto porque os valores dos coeficientes de transferência de energia na fase líquida, no caso estudo 1 são bastante altos e multiplicá-los por cem, em nada altera os perfis de composição na fase líquida e interface que já são coincidentes. A temperatura na fase líquida, nesse caso, não se altera mais que 0,2 graus K e, portanto, os perfis são praticamente os mesmos apresentados no caso estudo 1, que também convergem para os perfis do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência.

#### **6.9.4.2 - CASO ESTUDO 32**

Nesse caso, os coeficientes de transferência de energia na fase líquida do caso estudo 1 são multiplicados por dois. Da mesma maneira que os perfis não se modificam quando os coeficientes de transferência de energia na fase líquida são multiplicados por cem, se multiplicados por dois, obviamente, também não se alteram.

#### **6.9.4.3 - CASO ESTUDO 33**

Também no caso de se dividir por dois os coeficientes de transferência de energia na fase líquida, em nada se altera os perfis resultantes que são iguais aos perfis apresentados nos casos estudos 1, 31 e 32, mostrados anteriormente.

#### **6.9.4.4 - CASO ESTUDO 34**

No caso estudo 34, dividem-se os valores dos coeficientes de transferência de energia na fase líquida por 100, de maneira a torná-los na mesma ordem de grandeza dos coeficientes de transferência de energia na fase vapor. Agora, a resistência à

transferência de energia entre a fase líquida e a interface não é negligenciável. A figura 6-48 mostra os perfis resultantes desta simulação e compara com os perfis do modelo de estágios de não equilíbrio com 50% de eficiência.

De acordo com os perfis mostrados na figura 6-48, a grande redução nos coeficientes de transferência de energia na fase líquida altera significativamente todos os perfis. O perfil de temperatura na fase líquida na seção de esgotamento é bastante alterado a partir do estágio 10 onde há alimentação de um líquido à temperatura de 40 °C. Nesse prato ocorre uma queda na temperatura da fase líquida que não mais se iguala à temperatura da interface, a não ser no refeedador, isto devido aos baixos valores dos coeficientes de transferência de energia na fase líquida que dificultam a transferência de energia entre a fase líquida e a interface.

Os perfis de fluxo de líquido e vapor também na seção de esgotamento caem e os perfis de fração molar nas fases líquida e vapor não mais se adequam ao do equilíbrio com 50% de eficiência, uma vez que uma mudança tão grande na eficiência da transferência de energia entre as fases faz com que a eficiência na transferência de massa também caia. Os perfis de fração molar na fase líquida e interface continuam a ser coincidentes, pois a resistência à transferência de massa na fase líquida, continua a ser negligenciável. Os perfis de temperatura na fase vapor e na interface, também não são alterados.

#### **6.9.4.5 - CONCLUSÃO**

Pelos casos estudos 31 a 34, fica evidente que um desvio no cálculo dos coeficientes de transferência de energia na fase líquida, a não ser que seja muito grande, não provoca qualquer alteração nos perfis resultantes, quando a resistência às transferências de massa e energia na fase líquida for nula.

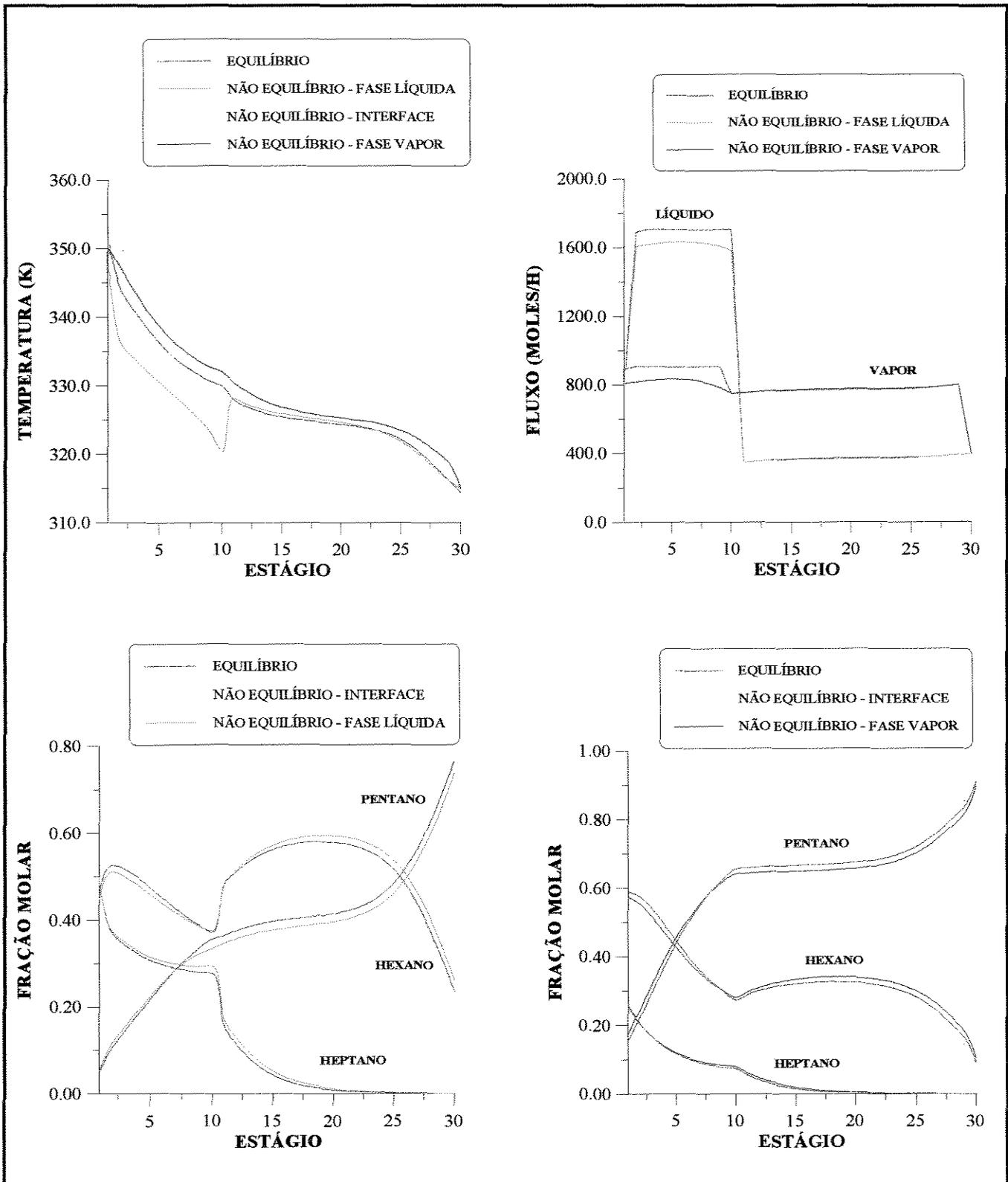


Figura 6-48 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 34

### 6.9.5 - INFLUÊNCIA DOS COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA NAS FASES LÍQUIDA E VAPOR NOS CALORES DO REFERVEDOR E CONDENSADOR

Os calores fornecido ao refeedor e retirado do condensador para o caso estudo 1 e para os casos estudos 27 a 34 são comparados na tabela 6-23.

Tabela 6-23 - Comparação dos Calores no Refervedor e Condensador

<b>Caso Estudo</b>	<b><math>hc^V .a</math> (J/(s.K))</b>	<b><math>hc^L .a</math> (J/(s.K))</b>	<b>QR (<math>10^6</math> J / h)</b>	<b>QC (<math>10^6</math> J / h)</b>
<b>Caso Estudo 1</b>	35	2.400	28,1722	10,9388
<b>Caso Estudo 27</b>	3.500	2.400	27,9904	10,7567
<b>Caso Estudo 28</b>	70	2.400	28,0871	10,8531
<b>Caso Estudo 29</b>	17,5	2.400	28,3090	11,0779
<b>Caso Estudo 30</b>	0,35	2.400	31,3557	14,0971
<b>Caso Estudo 31</b>	35	240.000	28,1718	10,9380
<b>Caso Estudo 32</b>	35	4.800	28,1720	10,9384
<b>Caso Estudo 33</b>	35	1.200	28,1727	10,9395
<b>Caso Estudo 34</b>	35	24	28,1975	10,9879

Nos casos estudos 27 a 30, os coeficientes de transferência de energia na fase líquida são mantidos constantes, enquanto os coeficientes de transferência de energia na fase vapor são alterados. Pode-se verificar através da tabela 6-23, que à medida que o coeficiente de transferência de energia na fase vapor é reduzido, ou seja, que a resistência à transferência de energia na fase vapor é aumentada, o calor que deve ser fornecido ao refeedor e o calor que deve ser removido do condensador aumentam.

Nos casos estudos 31 a 34, os coeficientes de transferência de energia na fase vapor são mantidos constantes, enquanto os coeficientes de transferência de energia na fase líquida são alterados. Verifica-se, na tabela 6-23, que à medida que o coeficiente de

transferência de energia na fase líquida é reduzido, pouco se alteram os valores dos calores do condensador e refeedor, isto porque esse valor é bastante alto. Somente no caso estudo 34 é verificada uma mudança mais sensível nesses valores.

## **6.10 - INFLUÊNCIA DO DIÂMETRO DO PRATO NA MODELAGEM DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO**

É feito um estudo da influência do diâmetro do prato na modelagem de estágios de equilíbrio. Mantida a vazão constante, é variado o diâmetro da coluna para verificar as alterações nos perfis resultantes. O caso estudo 1 (tabelas 6-1 e 6-2) referente ao sistema 1, em que o diâmetro do prato é de 0,3 metros é tomado como base.

### **6.10.1 - CASO ESTUDO 35**

No caso estudo 35 é considerado um diâmetro de 0,05 metros e não há convergência do programa, pois o diâmetro do prato é muito pequeno para a vazão utilizada.

### **6.10.2 - CASO ESTUDO 36**

Para um diâmetro de 0,1 m, o tempo de contato é bem pequeno, mas há convergência do programa e os perfis resultantes são mostrados na figura 6-49.

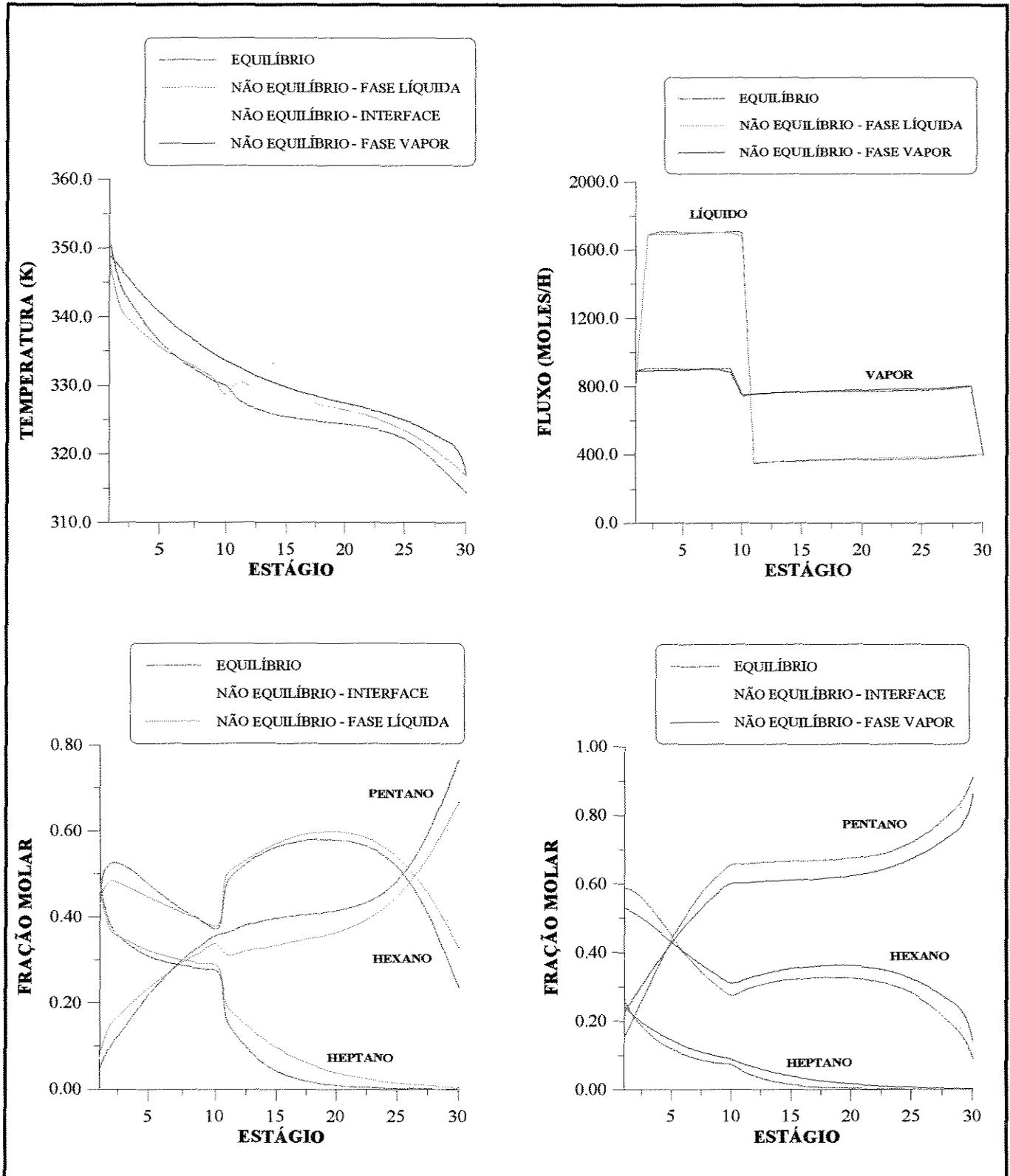


Figura 6-49 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 36

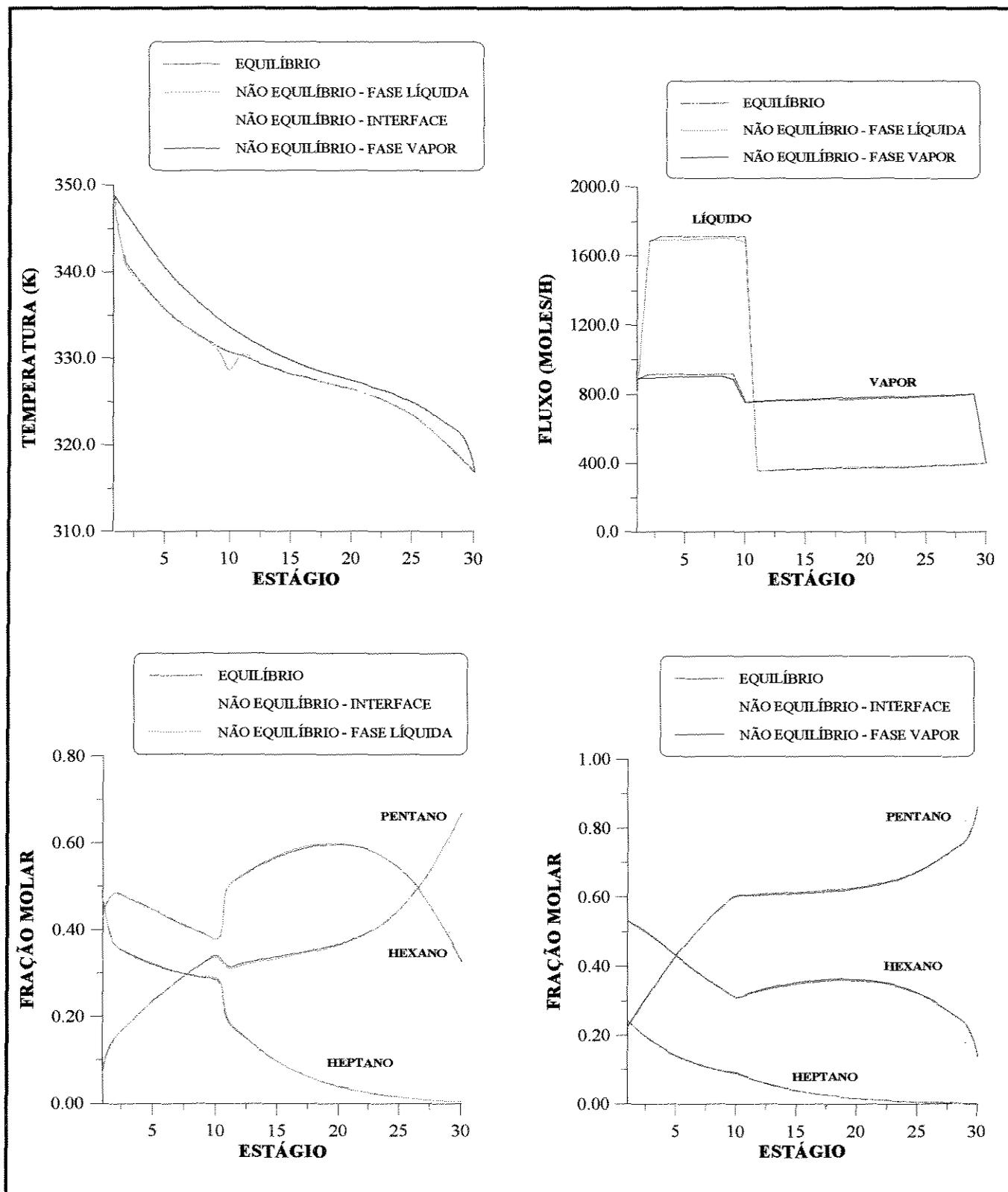


Figura 6-50 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 30% de eficiência para o caso 36

Como pode ser verificado na figura 6-49, os perfis do modelo de estágios de não equilíbrio não mais convergem para os perfis do modelo de estágios de equilíbrio com eficiência de 50%, nesse caso, convergem para os perfis do modelo de estágios de equilíbrio com eficiência de 30% de acordo com a figura 6-50. Como o diâmetro diminui, o tempo de contato também diminui e, conseqüentemente, a eficiência do prato cai .

### **6.10.3 - CASO ESTUDO 37**

Nesse caso, o diâmetro é igual a 0,5 metros. Pela figura 6-51 verifica-se que os perfis do modelo de estágios de não equilíbrio obtidos coincidem com os perfis do caso estudo 1 onde o diâmetro é de 0,3 metros.

### **6.10.4 - CASO ESTUDO 38**

No caso estudo 38, o diâmetro é de 1 metro. Os perfis do modelo de estágios de não equilíbrio obtidos coincidem com os perfis do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência da mesma maneira que nos casos estudos 1 e 37.

### **6.10.5 - CASO ESTUDO 39**

O diâmetro é de 5 metros nesse caso estudo. Os perfis de composição, de temperatura e de fluxos molares são mostrados na figura 6-52. Nesse caso, os perfis diferem dos perfis de equilíbrio com eficiência de 50%.

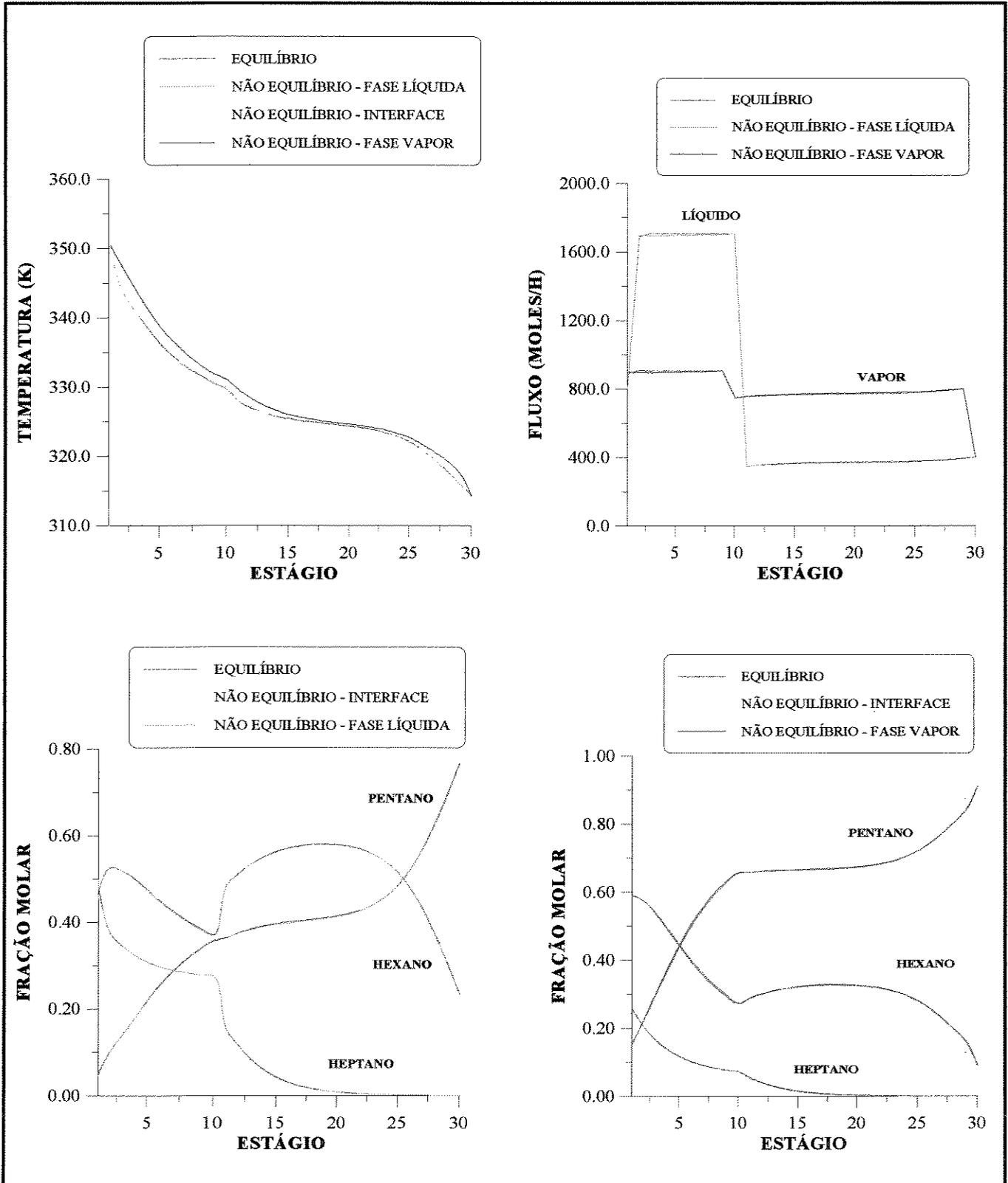


Figura 6-51 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 37

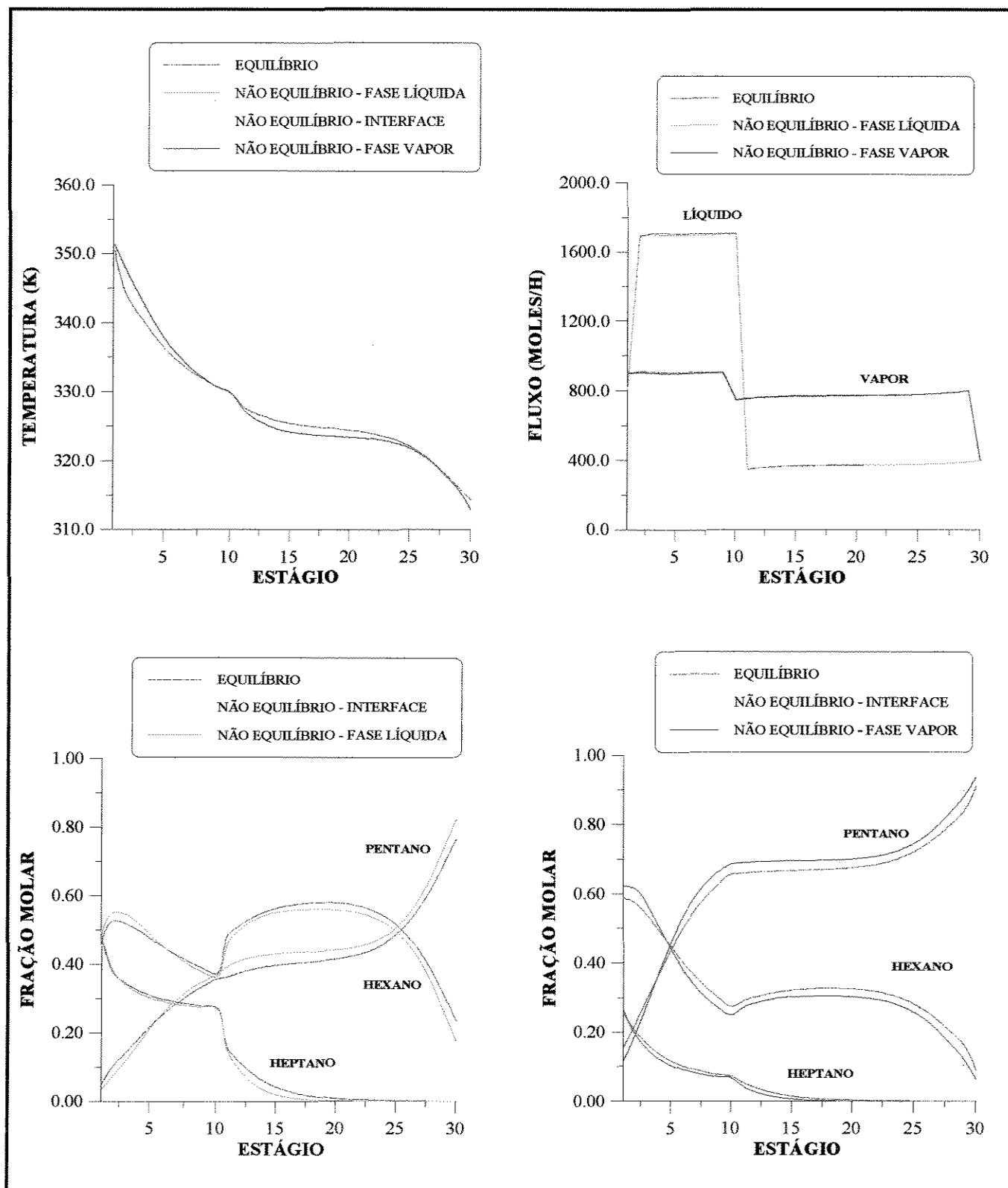


Figura 6-52 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 39

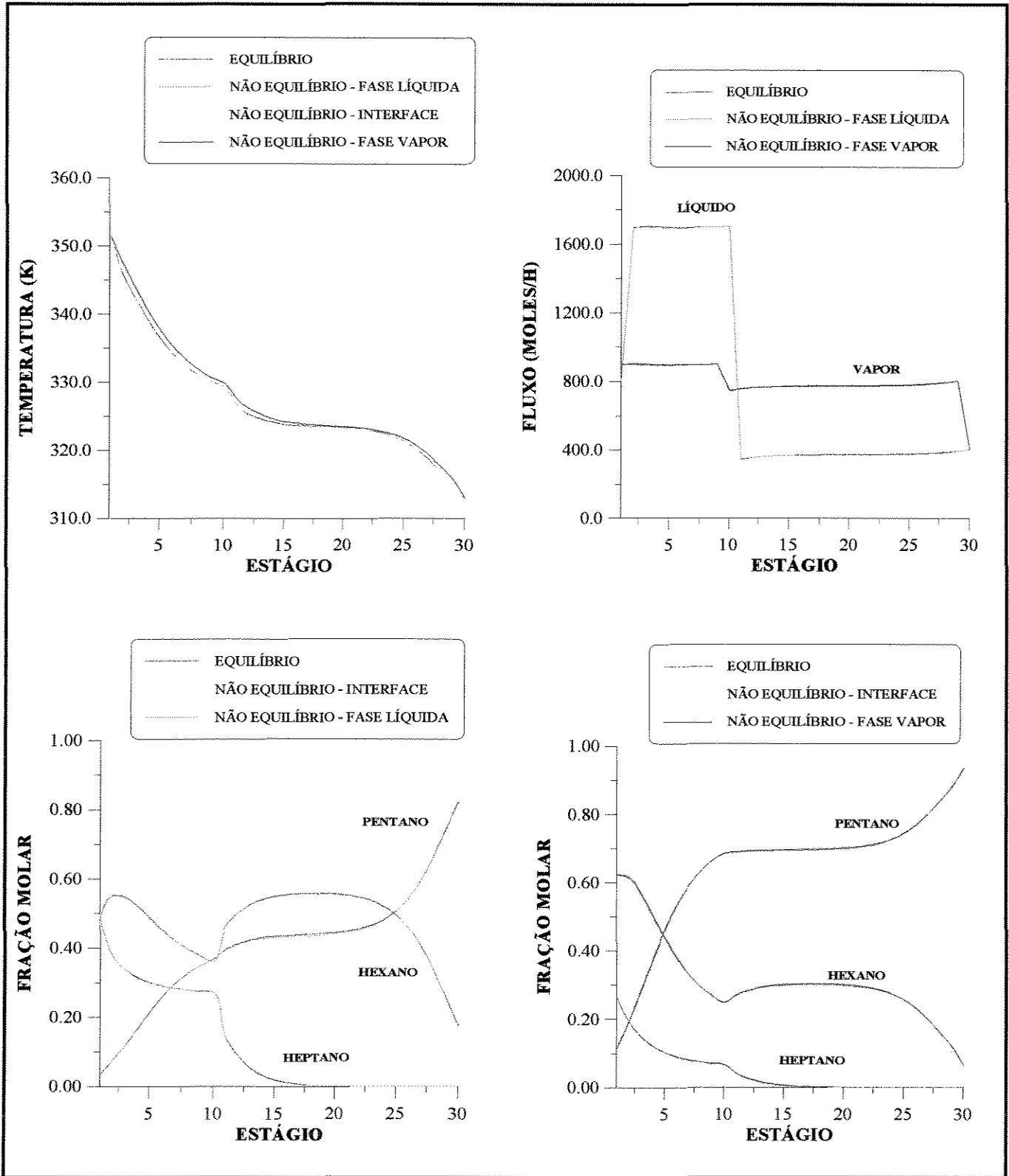


Figura 6-53 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 70% de eficiência para o caso 39

No caso estudo 39, os perfis do modelo de estágios de não equilíbrio, convergem para os perfis apresentados pelo modelo de equilíbrio com uma eficiência de 70% (figura 6-53). Isto porque com o aumento do diâmetro, há um aumento no tempo de contato e, conseqüentemente, na eficiência global da coluna.

#### **6.10.6 - CASO ESTUDO 40**

No caso estudo 40, o diâmetro é de 30 metros. Pela figura 6-54 verifica-se a não adequação dos perfis do modelo de estágios de não equilíbrio ao modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência.

Os perfis do modelo de estágios de não equilíbrio no caso estudo 40 se adequam aos perfis do modelo de estágios de equilíbrio com eficiência de 90% (figura 6-55). Nesse caso, o aumento no diâmetro é tão grande que praticamente as fases líquida e vapor saem em equilíbrio.

#### **6.10.7 - INFLUÊNCIA DO DIÂMETRO NO TEMPO DE CONTATO**

De acordo com o diâmetro utilizado, o tempo de contato varia. São mostrados na tabela 6-24, os valores aproximados dos tempos de contato em diferentes casos estudos.

O tempo de contato na seção de esgotamento e na seção de retificação são diferentes e, portanto, ambos são tabelados. Com o aumento do diâmetro sendo que a vazão está constante, o tempo de contato aumenta o que faz com que a eficiência na transferência de massa e energia também aumente.

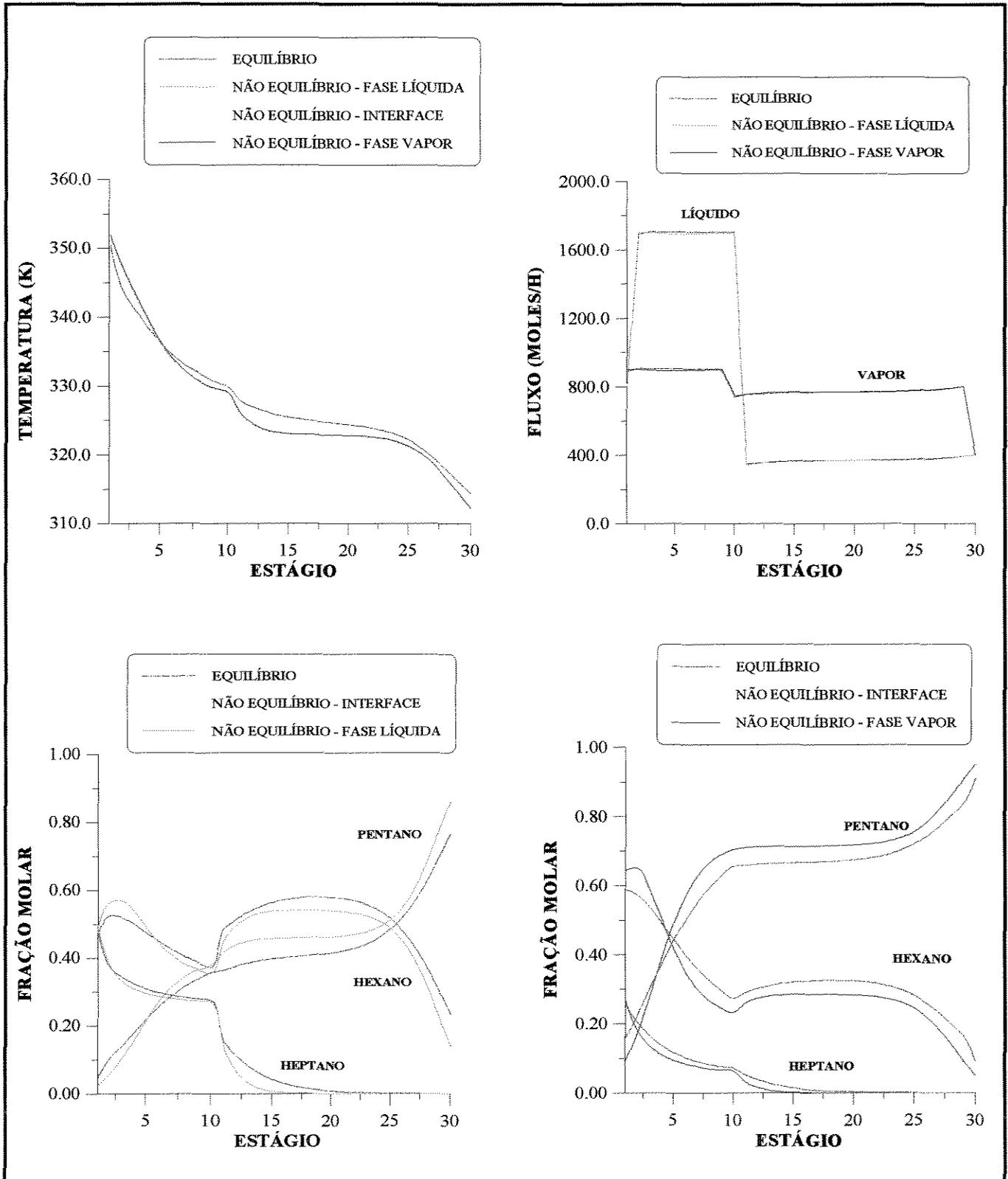


Figura 6-54 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para o caso 40

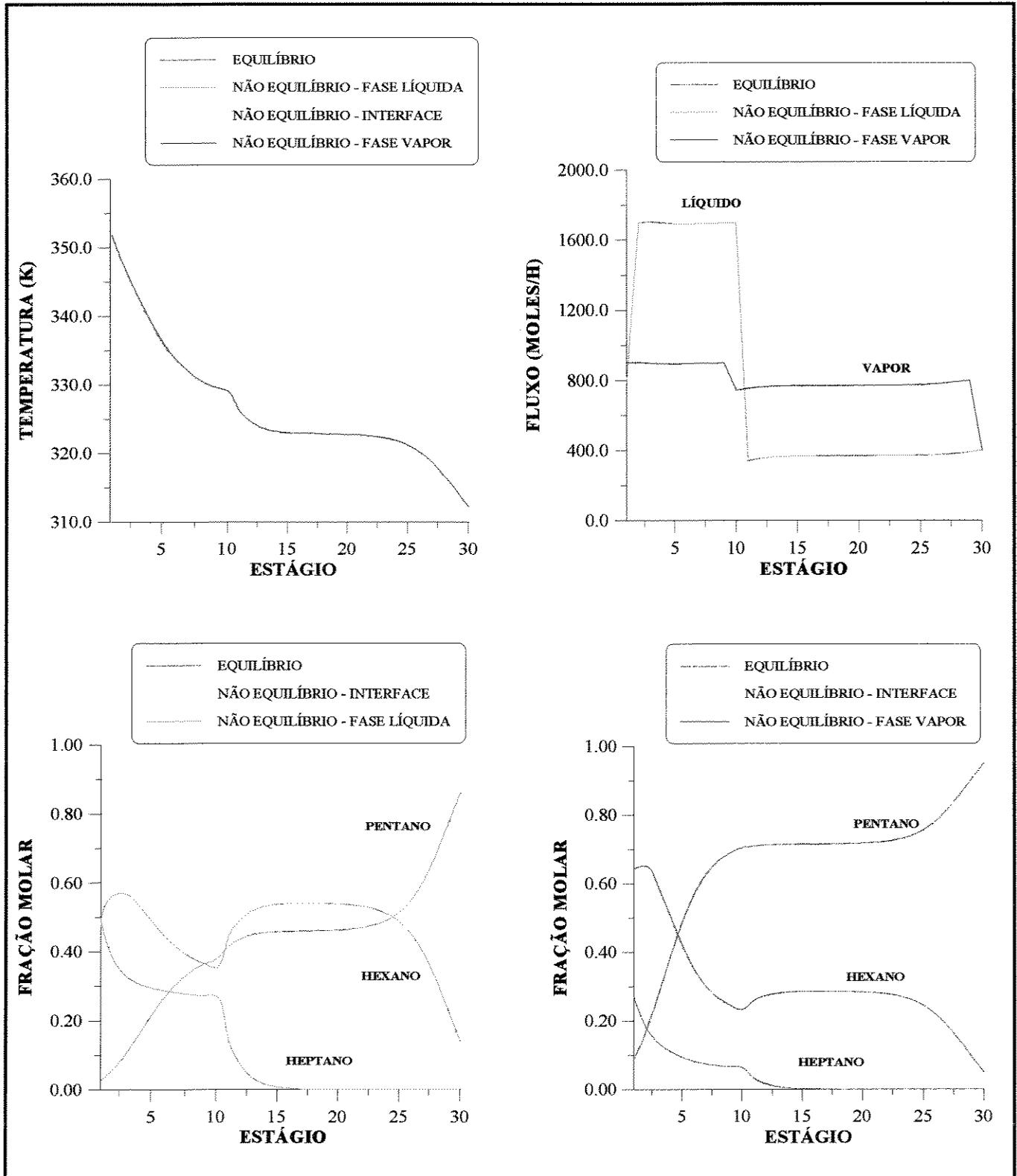


Figura 6-55 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 90% de eficiência para o caso 40

Os casos em que o tempo de contato é muito grande são simulações sem significado prático, pois é inviável deixar tanto tempo o líquido parado em cada estágio; são apenas casos ilustrativos para se verificar a influência do diâmetro do prato nos perfis resultantes do modelo de estágios de não equilíbrio.

Tabela 6-24 - Comparação do Tempo de Contato

Caso Estudo	Diâmetro (m)	Tempo de Contato (s)	
		Esgotamento	Retificação
37	0,1	1	7
1	0,3	30	150
38	0,5	90	435
39	1,0	400	1.950
40	5,0	17.000	86.000
41	30,0	$2,5 \cdot 10^6$	$10,0 \cdot 10^6$

### 6.10.8 - CONCLUSÃO

Mantendo-se a vazão constante, quanto maior o diâmetro do prato, melhor é a separação, isto porque o tempo de contato no prato aumenta.

Foi verificado também, que mantendo-se o diâmetro constante, à medida que a vazão é aumentada, o tempo de contato diminui e, portanto, os perfis do modelo de estágios de não equilíbrio convergem para perfis de equilíbrio com eficiência global menor.

## 6.11 - COMPARAÇÃO DO TEMPO COMPUTACIONAL DOS MODELOS DE ESTÁGIOS DE EQUILÍBRIO E NÃO EQUILÍBRIO

O tempo computacional para cada iteração e o número de iterações para convergência do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para diferentes casos estudos são comparados na tabela 6-25. O computador utilizado nas simulações dadas na tabela 6-25 foi um PC 486, 66 MHz (com 8 Mbytes RAM).

Tabela 6-25 - Comparação do Tempo Computacional

Caso Estudo	Equilíbrio (50%)		Não Equilíbrio	
	Número de Iterações	Tempo Computacional (s) por Iteração	Número de Iterações	Tempo Computacional (s) por Iteração
1	5	0,60	3	8,33
5	9	0,55	3	8,33
10	6	0,67	2	6,50
11	6	0,50	2	7,00
14	5	0,40	2	6,50
15	6	0,50	2	6,50
16	10	0,80	2	10,0
17	12	0,75	3	10,0
18	10	0,80	3	11,0

O caso estudo 1 é um sistema ternário ideal com 30 estágios e o caso estudo 5 é o mesmo sistema com diferente especificação; em ambos os casos o tempo computacional é o mesmo para o modelo de estágios de não equilíbrio e altera pouco para o modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência.

Os casos estudos 10 a 17 são de sistemas não ideais ternários. Os casos estudos 10, 11, 14 e 15, têm 20 estágios e, apesar de serem sistemas diferentes e com especificações diferentes, o tempo computacional praticamente é o mesmo. Os casos estudos 16 e 17 têm 30 estágios, o aumento no número de estágios aumenta o tempo computacional em praticamente 3 segundos para o modelo de estágios de não equilíbrio e 0,20 segundo para o modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência.

O caso estudo 18 é um sistema ideal quaternário; nesse caso devido ao aumento do número de componentes, o tempo computacional para cada iteração na modelagem de estágios de não equilíbrio é acrescido de praticamente 3 segundos em relação aos sistemas ideais ternários com o mesmo número de estágios enquanto na modelagem de estágios de equilíbrio é acrescido de 0,2 segundo.

De maneira geral, pode-se concluir pelos dados da tabela 6-25, que cada iteração do modelo de estágios de não equilíbrio é 13,5 vezes maior que do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência.

## 6.12 - CONCLUSÃO

Foi possível a convergência do programa desenvolvido, baseado no algoritmo mostrado nesse trabalho, para diferentes sistemas (ideal e não ideal), tipos de condensador (total ou parcial), números de componentes, números de estágios ou tipos de especificação.

Nos sistemas estudados, todos os perfis do modelo de estágio de não equilíbrio obtidos são próximos dos perfis do modelo de estágios de equilíbrio com eficiência global de Murphree em torno de 50%, sendo que em todos os casos estudados, o tempo de contato foi mantido em torno de 100 segundos. Krishnamurthy e Taylor (1985c)

também obtiveram perfis de eficiência em torno de 50%, em seus trabalhos.

Nos perfis de temperatura apresentados, geralmente, as temperaturas na interface e fase líquida coincidem, enquanto que, a temperatura na fase vapor é superior e afastada das demais. Isto porque, em todos os sistemas estudados, a resistência à transferência de energia na fase líquida é negligenciável e a fase vapor é que controla a transferência de energia.

Os perfis de fração molar de líquido na interface e no seio da fase líquida são sempre coincidentes, pois, em todos os sistemas estudados, a resistência à transferência de massa na fase líquida é desprezível. Os perfis de fração molar de vapor na interface e no seio da fase vapor são diferentes, onde sempre a interface é mais rica nos componentes mais voláteis uma vez que tem maior facilidade de transferência de massa com a fase líquida.

Nos trabalhos de Krishnamurthy e Taylor (1985a,b), a suposição de igualdade das frações molares de líquido na interface e no seio da fase líquida é feita logo de início, diminuindo o número de equações, mas, apesar das transferências de massa e energia na destilação geralmente ser controlada pela fase vapor, isto nem sempre é o caso. Quando as forças de transferência de massa são pequenas, como no caso da destilação extrativa e azeotrópica ou para separações com alto grau de pureza, a resistência da fase líquida assume grande importância; por este motivo, não foi feita tal simplificação nesse trabalho.

A resistência às transferências de massa e energia depende da solubilidade do gás no líquido. Se o gás é altamente solúvel no líquido, a resistência na fase líquida é negligenciável. Se o gás for relativamente insolúvel no líquido, a resistência na fase gasosa se torna negligenciável, em comparação com a resistência na fase líquida.

A consideração de equilíbrio térmico praticamente não altera os perfis de composição, mas, altera bastante o perfil de temperatura na fase vapor e, conseqüentemente, a quantidade de energia que deve ser fornecida ao refeedor e a que deve ser removida do refeedor.

Outra conclusão verificada nesse capítulo é que o modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência parece prever um número menor de estágios para uma dada separação, do que o modelo de estágios de não equilíbrio. Krishnamurthy e Taylor (1985c) chegaram a esse mesmo resultado e concluíram que o modelo de estágios de não equilíbrio é fisicamente mais realista do que o modelo de estágios de equilíbrio.

Pelos estudos feitos, verifica-se que a variação dos coeficientes de transferência de massa nas fase vapor e líquida provocam alterações sensíveis em todos os perfis, enquanto que, a variação dos coeficientes de transferência de energia não alteram sensivelmente os perfis de composição e temperatura, com exceção da temperatura na fase vapor e, conseqüentemente, do calor fornecido ao refeedor, isto se tratando dos coeficientes de transferência de energia na fase vapor.

Nos casos estudados, a ordem de grandeza dos coeficientes de transferência de energia nas fases líquida e vapor são bem diferentes. A influência desses coeficientes depende desta ordem de grandeza. Nos casos testados, a fase vapor é que controla tanto o processo de transferência de massa como o de energia, portanto, tem valores pequenos, enquanto que, a fase líquida tem coeficientes de transferência de massa e energia elevados, o que faz com que a resistência às transferências de massa e energia na fase líquida seja negligenciável.

No caso dos coeficientes de transferência de energia na fase líquida, fica evidente que estes valores são tão altos, que, uma diminuição, a não ser que muito grande, não altera nenhum dos perfis, nem mesmo os perfis de temperatura nas fase líquida e

interface que continuam coincidentes.

Os coeficientes de transferência de energia na fase vapor são valores baixos, e portanto, à medida que são aumentados, o perfil de temperatura da fase vapor é modificado, mas, os perfis de composição não são alterados. A partir de um determinado valor, quando os perfis de temperatura na fase vapor e na interface se igualam, não adianta mais aumentar esses coeficientes, pois os perfis não mais se alteram, uma vez que a resistência à transferência de energia na fase vapor já se tornou negligenciável.

Na ausência de métodos específicos para avaliar individualmente os coeficientes de transferência de calor, utiliza-se a analogia de Chilton Colburn para relacionar os coeficientes de transferência de massa e calor. Esta analogia é geralmente usada para colunas de contato contínuo e não de pratos, mas as incertezas introduzidas através do uso da analogia não invalidam a sua utilização, uma vez que verificou-se que esses coeficientes, somente influenciam os perfis de temperatura na fase vapor.

Em casos em que tanto o coeficiente de transferência de energia na fase líquida como na fase vapor são valores altos, pode-se assumir com segurança o equilíbrio térmico nos pratos.

Pôde-se verificar também, a importância dos coeficientes de transferência de massa binário nas fases líquida e vapor, uma vez que qualquer alteração nos mesmos, acarreta alterações em todos os perfis, pois os coeficientes de transferência de energia são diretamente proporcionais aos mesmos. Quanto maiores os coeficientes de transferência de massa, mais próximos são os perfis de composição e temperatura da interface e do seio da fase em questão.

Portanto, a exatidão das correlações ou expressões utilizadas no cálculo dos coeficientes de transferência de massa binários parece ser o fator que limita a precisão

das predições do modelo de estágios de não equilíbrio. O método da AIChE aparenta dar bons resultados para os sistemas estudados, entretanto, essa correlação não pode ser aplicada em sistemas em que ocorrem reações químicas (King, 1980), onde melhores correlações devem ser usadas.

Quanto à influência do diâmetro do prato no modelo de estágios de não equilíbrio, conclui-se que quanto maior o diâmetro, maior o tempo de contato para uma mesma vazão, o que aumenta as transferências de massa e energia e, conseqüentemente, melhora a separação. Mas, é importante assegurar que as vazões especificadas e as características do prato ou recheio sejam coerentes, pois, se o diâmetro especificado for muito pequeno ou muito grande, os resultados obtidos nas simulações não terão significado físico, uma vez que na prática a coluna poderá estar inundada.

# CAPÍTULO 7

## CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

### 7.1 - CONCLUSÕES

O modelo de estágios de não equilíbrio para processos de separação é caracterizado fundamentalmente pelas equações de conservação de massa e energia que são escritas separadamente para cada fase e conectadas pelos balanços de massa, de energia e relações de equilíbrio termodinâmico na interface.

Na modelagem, os efeitos interfaciais são ignorados, a interface é considerada uma única fase que não oferece resistência ao transporte de massa e energia e onde prevalecem as relações de equilíbrio, ou seja, é utilizada a teoria das duas resistências.

O modelo de estágios de não equilíbrio consiste de equações algébricas não lineares onde a matriz jacobiana é escassa como no modelo de estágios de equilíbrio. Logo, o método de resolução é o mesmo das equações MESH, o método de correção simultâneo, onde todas as equações são resolvidas simultaneamente usando o método de Newton Raphson que é muito versátil e robusto, ou outros métodos similares. Deve-se apenas tomar cuidado com o fato de que no modelo de estágios de não equilíbrio, as matrizes têm diferentes dimensões, o que não ocorre no modelo de estágios de equilíbrio onde todas as matrizes apresentam as mesmas dimensões.

O número de graus de liberdade é o mesmo para o modelo de estágios de não equilíbrio e o modelo de estágios de equilíbrio, portanto, todos os dados fornecidos numa simulação de estágios de equilíbrio, devem ser especificados para uma simulação de estágios de não equilíbrio correspondente.

No modelo de estágios de equilíbrio, se a eficiência é arbitrada, a vazão de alimentação é irrelevante. Contudo, quando a eficiência é estimada usando, por exemplo, o método de AIChE, então, a vazão de alimentação deve ser especificada de forma a assegurar satisfatoriamente a operação da coluna. No modelo de estágios de não equilíbrio, também é importante se assegurar de que a vazão de alimentação e as características do prato são coerentes. O modelo de estágios de não equilíbrio requer, portanto, o conhecimento de parâmetros de “design” do equipamento (diâmetro do prato, tipo de prato ou recheio, altura do vertedor, área de borbulhamento).

A exatidão do modelo de estágios de não equilíbrio parece ser limitada essencialmente pela precisão das correlações usadas para estimar os coeficientes de transferência de massa binários.

Com o programa desenvolvido, pode-se simular tanto sistemas ideais como sistemas altamente não ideais. As propriedades físicas, de transporte e termodinâmicas são calculadas no próprio programa a partir de dados de entrada a respeito dos componentes tais como as propriedades críticas, peso molecular, constantes para o cálculo da capacidade calorífica, da pressão de vapor e parâmetros do UNIQUAC que podem ser retirados diretamente dos simuladores e outras informações de fácil acesso na literatura.

Os perfis de composição e temperatura do modelo de estágios de não equilíbrio ficaram, de maneira geral, próximos dos perfis do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência, em todos esses casos, o tempo de contato era em torno de 100 segundos.

Verificou-se que a consideração de equilíbrio térmico em nada altera os perfis de composição e os perfis de temperatura na interface e fase líquida, mas altera consideravelmente o perfil de temperatura na fase vapor e, portanto, a quantidade de calor que deve ser fornecida ao refeedor e a que deve ser removida do condensador.

Infelizmente, não foi possível comparar os perfis do modelo de estágios de não equilíbrio com dados experimentais ou mesmo com os resultados dos artigos citados na bibliografia, pois os mesmos não fornecem informações suficientes para essa comparação. Para se poder comparar os resultados, são necessários não só os perfis de temperatura e composição, como também detalhes do equipamento utilizado .

A grande vantagem do modelo de estágios de não equilíbrio sobre o modelo de estágios de equilíbrio é o fato de nenhum valor ser arbitrado como ocorre geralmente com a eficiência na modelagem de estágios de equilíbrio, o que torna seus resultados mais realísticos. A desvantagem é o fato de requerer um maior tempo computacional, uma vez que tem um maior número de equações a serem resolvidas.

Através da utilização do programa é possível se visualizar todos os perfis de composição, temperatura e fluxos molares das fases líquida, vapor e interface, ter uma melhor visualização do que está ocorrendo no prato, da resistência às transferências de massa e energia de cada fase e da separação real obtida diretamente sem necessidade de qualquer correção.

Os resultados obtidos nesse trabalho mostram o grande potencial da modelagem de estágios de não equilíbrio e sua aplicação na simulação dos processos de separação multicomponentes de forma mais realista que a modelagem de estágios de equilíbrio corrigida pelas eficiências.

## 7.2 - TRABALHOS FUTUROS

O modelo descrito nesse trabalho, pode ser aplicado para outras situações, destilação com reação química, extrativa, azeotrópica e dinâmica. É claro que esses casos particulares requerem algumas modificações nas equações do modelo de estágios de não equilíbrio apresentadas. Essas variações já estão comprometidas em dois trabalhos de doutorado (relatórios internos do laboratório de desenvolvimento de processos de separação, 1996).

Com o programa já desenvolvido, pode-se comparar os resultados do modelo de estágios de não equilíbrio com o modelo de estágios de equilíbrio utilizando diferentes conceitos e correlações para o cálculo dos valores das eficiências, e se verificar qual deles permite uma utilização do modelo de estágios de equilíbrio de maneira mais realista. Este trabalho já está sendo finalizado em uma tese de doutorado e ao que tudo indica trará contribuições ao estudo do desenvolvimento de equações mais realistas para o cálculo de eficiência.

Finalmente, pode-se notar que para aplicação em controle avançado, o modelo de estágios de não equilíbrio não é totalmente adequado. Para sobrepor esta desvantagem, a técnica de redes neurais esta sendo aplicada a esta abordagem.

## BIBLIOGRAFIA

1. Biardi, G. e Grottoli, M. G., Development of A New Simulation Model For Real Trays Distillation Column, *Computers Chem. Engng.*, vol. 13, nº 4/5, pp. 441 - 449, 1989.
2. Billingsley, D. S. e Chirachavala, A., Numerical Solution of Nonequilibrium Multicomponent Mass Transfer Operations, *AIChE Journal*, vol. 27, nº 6, pp. 968 - 974, 1981.
3. Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N., Transport Phenomena, Wilay Internation Edition, 1960.
4. Chu, J. C., Plate Efficiency Correlation in Distilling Columns and Gas Absorbers, *J. Appl. Chem.*, vol. 1, nº 12, pp. 529 - 541, 1951.
5. Coates, J. e Pressburg, B. S., Predicting Tray Efficiency in Distillation Columns, *Chem. Eng.*, vol. 68, nº 8, pp. 187 - 192, 1961.
6. Colburn, A. P., Effect of Entrainment on Plate Efficiency in Distillation, vol. 28, nº 5, pp. 526 - 530, 1936.
7. Cunha, C., Métodos Numéricos para as Engenharias e Ciências Aplicadas, Editora da Unicamp, 1993.
8. Dribika, M. M. e Sandall, O. C., Simultaneous Heat and Mass Transfer for Multicomponent Distillation in a Wetted - Wall Column, *Chemical Engineering Science*, vol. 34, pp. 733 - 739, 1979.

9. Drickamer, H. G. e Bradford, J. R., Overall Plate Efficiency of Commercial Hydrocarbon Fractionating Columns as a Function of Viscosity, *Trans. AIChE*, vol. 39, pp. 319 - 360, 1943.
10. Dun, I. J. e Inghan, J., *Chemical Engineering Science*, vol. 27, pp. 1751, 1972.
11. Fredenslund, A., Gmehling, J., Rasmussen, P., Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC a Group-Contribution Method, Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1977.
12. Furzer, I. A. , A New Rapid Algorithm for the Simulation of Distillation Columns, *I. Chem. E. Symposium Series*, nº 104, pp. B529 - B540.
13. Gani, R. e Ruiz, C. A., Simulation of Startup and Shutdown Behavior of Distillation Operations, Proceedings of the International Symposium on Distillation and Absorption, Brighton, England, *I. Chem. Eng. Symposium Series*, nº 104, pp. B39 - B50, 1987.
14. Gardner, R. G. e McLean, A.Y., Effect of System Properties on Sieve-Plate Froths, Proceedings of the International Symposium on Distillation, Brighton, England, *I. Chem. Eng. Symposium Series*, Session 2, pp. 39 - 48, 1969.
15. Gomes, L. G. e Maciel M. R. W., Simulação e Otimização Energética da Unidade de Processamento de Gás Natural de Atalaia, Tese de Mestrado, Unicamp, Campinas, 1995.
16. Gorak, A., Simulation Methods for Steady State Multicomponent Distillation in Packed Columns, Proceedings of the International Symposium on Distillation and Absorption, Brighton, England, *I. Chem. Eng. Symposium Series*, nº 104, pp. A413 - A424, 1987.
17. Grottoli, M.G., Biardi, G. e Pellegrini, L., A New Simulation Model for a Real Trays Absorption Column, *Computers Chem. Engng.*, vol. 15, nº 3, pp. 171 - 179, 1991.

18. Hausen, H., The Definition of the Degree of Exchange on Rectifying Plates for Binary and Ternary Mixtures, *Chem. Ing. Tech.*, vol. 25, pp. 595, 1953.
19. Henley, E. J. e Seader, J. D., Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering, John Wiley & Sons, New York, 1981.
20. Holland, C. D., Fundamentals of Multicomponent Distillation, McGraw Hill, New York, 1981.
21. Holland, C. D., Computing Large Negative of Positive Values for the Murphree Efficiencies, *Chem. Eng. Science*, vol. 35, nº 10, pp. 2235, 1980.
22. Holland, C. D. e Mc Mahon, K. S., Comparison of Vaporization Efficiencies with Murphree-Type Efficiencies in Distillation, *I. Chem. Eng. Sci.*, vol. 25, nº 3, pp. 431 - 436, 1970.
23. Hung, J. e Taylor, R., A Second Generation Nonequilibrium Model for Computer Simulation of Multicomponent Separation Processes, *Computer Applications in Chemical Engineering*, pp. 19 - 24, 1990.
24. Jones, D. A. e Wilkinson W. L., *Chem. Eng. Science*, vol. 28, pp. 539, 1973.
25. Kalbassi, M. A., Dribika, M. M., Biddulph, M. W., Kler, S. e Lavin, J. T. , Sieve Tray Efficiencies in the Absence of Stagnant Zones, Proceedings of the International Symposium on Distillation and Absorption, Brighton, England, *I. Chem. Eng. Symposium Series*, nº 104, pp. A511 - A528, 1987.
26. Kayihan, F. Sandall, O.C., Mellichamp, D.A., Simultaneous Heat and Mass Transfer in Binary Distillation - I - Theory, *Chemical Engineering Science*, vol. 30, pp. 1333 - 1339, 1975.
27. Kayihan, F. Sandall, O.C., Mellichamp, D.A., Simultaneous Heat and Mass Transfer in Binary Distillation - II - Experimental, *Chemical Engineering Science*, vol. 32, pp. 747 - 754, 1977.

28. King, C. J., Separations Processes, McGraw-Hill, New York, 2<sup>a</sup> edição, 1980.
29. Kister, H. Z. e Haas, J. R., Sieve Tray Entrainment Prediction in the Spray Regime, Proceedings of the International Symposium on Distillation and Absorption, Brighton, England, *I. Chem. Eng. Symposium Series*, nº 104, pp. A483 - A494, 1987.
30. Kooijman, H. A. e Taylor, R., Estimation of Diffusion Coefficients in Multicomponent Liquid Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 30, pp. 1217 - 1222, 1991.
31. Kooijman, H. A. e Taylor, R., A Nonequilibrium Model for Dynamic Simulation of Tray Distillation Columns, *AIChE Journal*, vol. 41, nº 8, pp. 1852 - 1863, 1995.
32. Krishna, R., Martinez, H. F., Sreedhar, R., Standart, G. L., Murphree Point Efficiencies in Multicomponent Systems, *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, vol. 55, pp. 178-183, 1977.
33. Krishna, R., Standart, G. L., A Multicomponent Film Model Incorporating a General Matrix Method of Solution to the Maxwell Stefan Equations, *AIChE Journal*, vol. 22, nº 2, pp. 383 - 388, 1976.
34. Krishnamurthy, R. e Taylor, R., A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes - Part I: Model Description and Method of Solution, *AIChE Journal*, vol. 31, nº 3, pp. 449 - 456, 1985a.
35. Krishnamurthy, R. e Taylor, R., A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes - Part II: Comparison with Experiment, *AIChE Journal*, vol. 31, nº 3, pp. 456 - 465, 1985b.
36. Krishnamurthy, R. e Taylor, R., A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes - Part III: The Influence of Unequal Component Efficiencies in Process Design Problems, *AIChE Journal*, vol. 31, nº 12, pp. 1973 - 1985, 1985c.
37. Krishnamurthy, R. e Taylor, R., Simulation of Packed Distillation and Absorption Columns, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, vol. 24, nº 3, pp. 523 - 524, 1985d.

38. Krishnamurthy, R. e Taylor, R., Absorber Simulation and Design Using a Nonequilibrium Model, *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 64, pp. 96 - 105, 1986.
39. Lewis, W. K., The Efficiency and Design of Rectifying Columns for Binary Mixtures, *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 14, nº 6, pp. 492 - 497, 1922.
40. Luyben, W. L., Process Modeling Simulation and Control for Chemical Engineers, Mc-Graw Hill, 2ª edição, 1990.
41. McCabe, W. L., Smith, J. C., Harriot P., Unit Operations of Chemical Engineering, McGraw-Hill, 4ª edição, 1985.
42. Medina, A. G.; Ashton, N. e McDermott, C., Murphree and Vaporization Efficiencies in Multicomponent Distillation, *Chemical Eng. Science*, vol. 33, nº 3, pp. 331 - 339, 1978.
43. Medina, A. G.; Ashton, N. and McDermott, C., Hausen and Murphree Efficiencies in Binary and Multicomponent Distillation, *Chemical Eng. Science*, vol. 34, nº 9, pp. 1105 - 1112, 1979.
44. Murphree, E. V., Rectifying Column Calculations, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 17, nº 7, pp. 747 - 750, 1925.
45. Naphtali, L. M. e Sandholm, D. P., Multicomponent Separation Calculations by Linearization, *AIChE Journal*, vol. 17, nº 1, pp. 148 - 153; 1971
46. Nord, M., Plate Efficiencies of Benzeno-Tolueno-Xylene Systems in Distillation, *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, vol. 42, pp. 863, 1946.
47. O'Connell, H. E., Plate Efficiency of Fractionation Columns and Absorbers, *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, vol. 42, pp. 741 - 755, 1946.
48. Perry, R. H. e Chilton, C. H., Tradução: Macedo, Horácio; Barbosa, L. M. e Barbosa, P. E. F., Manual de Engenharia Química; Editora Guanabara; 5ª edição, 1973.

49. Pescarini, M. H., Barros, A. A. C., Wolf-Maciel, M. R., Development of a Software for Simulating Separation Processes using a Nonequilibrium Stage Model, *Computers Chem. Engng.*, vol. 20, pp. 279 - 284, 1996.
50. Pollack, G. G. e Johnson, A. I., *Can. Chem. Engng.*, vol. 48, pp. 711, 1970.
51. Porter, K. E., Davies, B., Enjugu, B. A., Ani, C. C., Investigating the Effect of the Liquid Flow Pattern on Sieve Tray Performance by Means of the Water Cooling Technique, Proceedings of the International Symposium on Distillation and Absorption, Brighton, England, *I. Chem. Eng. Symposium Series*, nº 104, pp. A569 - A588, 1987.
52. Powers, M. F., Vickery, D. J., Arehole, A. e Taylor, R., A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes: V. Computational Methods for Solving the Model Equations, *Computer Chem. Eng.*, vol. 12, nº 12, pp. 1229 - 1241, 1988.
53. Prausnitz, J., Anderson, T., Grens, E., Eckert, C., Hsieh, R., O'Connell, J., *Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria*, Prentice-Hall, 1980.
54. Ranzi, E., Faravelli, T., Rovaglio, M., Domenichini, R., Biardi, G., A General Program for Dynamic Simulation of Multicomponent Distillation Columns, Proceedings of the International Symposium on Distillation and Absorption, Brighton, England, *I. Chem. Eng. Symposium Series*, nº 104, pp. A87-A102, 1987.
55. Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Sherwood, T. K., *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw Hill, New York, 3ª edição, 1977.
56. Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Poling, B. E., *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw Hill, New York, 4ª edição, 1988.
57. Ricker, N. L. e Grens, E. A., A Computational Procedure for Design Problems in

- Multicomponent Distillation, *AIChE Journal*, vol 20, nº 238, 1974.
58. Sherwood, T. K., Pigford, R. L. e Wilke, C. R., *Mass Transfer*, McGraw Hill, New York, 1975.
59. Sivasubramanian, M. S. e 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.
60. Sivasubramanian, M. S., Taylor, R., Krishnamurthy, R., *A 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.
61. Smith, B. D., *Design of Equilibrium Stage Processes*, McGraw Hill, New York, 1963.
62. Standart, G., *Studies in Distillation - V. Generalized Definitions of a Theoretical Plate of Stage of Contacting Equipment*, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 20, nº 6, pp. 611 - 622, 1965.
63. Tarakad, R. R. e Danner, R. P., *An Improved Corresponding States Method for Polar Fluids: Correlation of Second Virial Coefficients*, vol. 23, nº 5, pp. 685- 695, 1977.
64. Taylor, R., Powers, M. F., Lao, M. e Arehole, A., *The Development of a Nonequilibrium Model for Computer Simulation of Multicomponent Distillation and Absorption Operations*, Brighton, U. K., *I. Chem. E. Symposium Series*, nº 104, pp. B321 - B334, 1987.
65. Toor, H. L. e Burchard, J. K., *Plate Efficiencies in Multicomponent Distillation*, *AIChE J.*, vol. 6, pp. 202, 1960.
66. Toor, H. L., *Prediction of Efficiencies and Mass Transfer on a Stage with Multicomponent Systems*, *AIChE J.*, vol. 10, pp. 545, 1964.
67. Treybal, R.E., *Mass Transfer Operations*, McGraw Hill, New York, 1980.
68. Waggoner, R.C. e Burkhart, L.E., *Nonequilibrium Computations for Multistage*

Extractors, *Computers and Chemical Engineering*, vol. 2, pp. 169 - 176, 1978.

69. Waggoner, R. C. e Loud, G. D., Algorithms for the Solution of Material Balance Equations for Non-Conventional Multistage Operations, *Comput. Chem. Eng.*, vol 1, nº 49, 1977.

70. Welty, J. R., Wicks C. E., Wilson, R. E., Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer, John Wiley & Sons, 3ª edição, 1984.

71. West, R. G., Gilbert, W. D. e Shimizu, T., Mechanism of Mass Transfer on Bubble Plates Efficiencies, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 44, nº 10; pp. 2470 - 2478, 1952.

72. Young, G. C. e Weber, J. H., Murphree Point Efficiencies in Multicomponent Systems, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 11, nº 3, pp. 440 - 446, 1972.

73. Yu, C. e Luyben, W. L., Control of Multicomponent Distillation Columns using Rigorous Composition Estimators, Proceedings of the International Symposium on Distillation and Absorption, Brighton, England, *I. Chem. Eng. Symposium Series*, nº 104, pp. A29 - A69, 1987.

## ABSTRACT

To completely eliminate empirical correction factors like efficiencies used in the equilibrium stage model, Krishnamurthy and Taylor in 1985, described a nonequilibrium stage model for multicomponent separation processes which accounts the simultaneous mass and energy transfers between the liquid and vapor phases.

While in the equilibrium stage model, described by the MESH equations, there are  $2n_c+1$  equations for each stage ( $n_c$  is the number of components), in the nonequilibrium stage model there are  $5n_c+3$  equations for each stage: vapor phase component material balances, liquid phase component material balances, interface component material balances, vapor phase enthalpy balance, liquid phase enthalpy balance, interface enthalpy balance, interface equilibrium relationships and interface summation equations.

In this work, it is developed an algorithm to solve the nonequilibrium stage model equations resulting from steady state simulations. The algorithm is formulated in such a way as to make the describing equations and the method of solving them, independent of the methods used to predict the transfer rates, as well as physical and thermodynamic properties of the system.

The nonlinear equations are solved simultaneously using the Naphtali and Sandholm procedure and the Newton-Raphson method with reasonable initial estimates.

For the condenser and reboiler the equilibrium stage model equations are used,

depending on the specifications made (distillate, reflux ratio, fraction of the key component, bottom product, reboiler heat, condenser heat), and the type of condenser (total or partial).

The composition and temperature profiles for each phase, predicted by the DISNON software developed to simulate multicomponent distillation in bubble-cap-tray columns, using the nonequilibrium stage model described in this work, are compared with the profiles given by the conventional equilibrium stage model using the global Murphree efficiency for several multicomponent ideal and nonideal systems.

In the work, the nonequilibrium stage model profiles converged to equilibrium stage model profiles with global efficiency around 50%.

It was also verified, that the mass transfer coefficients values alter all the profiles, while the energy transfer coefficients only alter the temperature profiles. The accuracy of the nonequilibrium stage model is limited by the accuracy of the correlation used to estimate the mass transfer coefficients. The assumption of thermal equilibrium gives the same composition, interface and bulk liquid temperature profiles but the bulk vapor temperature profile and the input of heat in the reboiler and the output of heat in the condenser are considerably modified.

The results, in this work, reveal that the nonequilibrium stage model has a large potential for separation processes simulations because it is a realistic model; but, has the disadvantage of requiring a large computer time.