SIMULAÇÃO ESTÁTICA E DINÂMICA DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO, APLICADA À SISTEMAS MULTICOMPONENTE A BASE DE ETANOL E ÁGUA.

Autor: Luiz Mārcio Poiani

091/85

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

SIMULAÇÃO ESTÁTICA E DINÂMICA DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO, APLICADA À SISTEMAS MULTICOMPONENTE A BASE DE ETANOL E ÁGUA.

Colored Colored

Autor : Luiz Márcio Poiani Orientador: Mário de Jesus Mendes

the exception conception a subject find the three defenderes for beig Malon Nearth & aferrance felo concinet fulgeore en 169/85.

Tese submetida à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia de Campinas – UNICAMP como parte dos requisitos necess<u>á</u> rios para obtenção do grau de MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Campinas - SP - BRASIL

Setembro - 1985

UNICAMP BIBLIOTECA CENTRAL

ð

. . .

· ·

. . .

. .

. .

Aos meus pais Luiz e Rachel. À minha esposa Lou, à meus filhos Mila e Ju, e à mana Gina.

· · · · ·

AGRADECIMENTOS

Ao professor Mário de Jesus Mendes pela orientação e apoio prestados.

Ao professor Darcy Odloack pelas sugestões apresent<u>a</u> das para a realização deste trabalho.

Ao José Augusto Gravena, datilógrafo.

i.

Ao Instituto de Estudos Avançados - CTA - São José dos Campos pela utilização do computador CYBER-170.

A Divisão de Processamento de Dados da UFSCar.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFSCar. Aos amigos.

RÈSUMO

São apresentadas e discutidas as estruturas básicas dos modelos estático e dinâmico de colunas de destilação, as m<u>e</u> todologias usadas para a sua implementação e algumas dificuld<u>a</u> des associadas à simulação.

Os modelos em questão são usados para a simulação es tática e dinâmica de uma coluna típica de destilação de álcool, e aplicados a análise do comportamento do sistema para uma dada configuração de controle.

Utilizam-se, conjuntamente, os métodos UNIQUAC e UNIFAC, na determinação da termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor, o que generaliza a simulação efetuada para misturas cujos dados termodinâmicos não estão disponíveis na literatura.

Para a simulação do regime estacionário da coluna de destilação são utilizados o método Naphtali-Sandholm e o méto do aqui chamado de Alternativo, baseado na sequência das dif<u>e</u> rentes decisões apresentadas por Friday-Smith. A comparação das soluções numéricas apresentadas pelos dois métodos conduzem a perfis aproximadamente idênticos na coluna. Contudo, em termos de tempo de computação o método de Naphtali-Sandholm revelou-se sempre mais rápido.

Na simulação do regime transiente da coluna são util<u>i</u> zados dois métodos para a integração das equações do balanço m<u>a</u> terial, o método de Euler-modificado e o de Runge-Kutta. Quanto a precisão eles demonstraram serem equivalentes. Mas, quanto ao tempo dispendido nos cálculos, o método de Euler-modificado d<u>e</u> monstrou necessitar de um menor tempo.

i

A simulação dinâmica da coluna de destilação a base de etanol e água em malha aberta mostrou que, para as perturb<u>a</u> ções introduzidas, o tempo de resposta da coluna se situa entre 120 e 140 minutos. A simulação dinâmica da coluna em malha f<u>e</u> chada mostrou que, nas condições indicadas, o sistema de contr<u>o</u> le apresenta um comportamento estável.

ABSTRACT

The basic structures of the static and dynamic models of distillation columns as well as the utilized methodology for their implementation and some difficulties associated to the simulation are presented and discussed.

The models are used for static and dynamic simulation of a typical alcohol distillation column and applied in the an<u>a</u> lyses of the system behaviour for a given control configur<u>a</u> tion.

The UNIQUAC and UNIFAC methods are used in conection for determining the thermodynamics of the liquid-vapor equil<u>i</u> brium, generalizing the simulation for mixtures with thermodyn<u>a</u> mical data not available in the literature.

For the simulation of the distillation column in stea dy-state conditions, one has used the Naphtali-Sandholm method and, also, the Alternative method, here defined, based in the sequence of different decisions presented by Friday-Smith. A comparison between the numerical solutions of the two methods shows a close proximity for the calculated profiles. Neverthe less, in terms of computational time, the Naphtali-Sandholm me thods resulted faster.

In the unsteady simulation, two methods are utilized for the integration of the mass balance equations: the modified Euler method and the Runge-Kutta method. Both have shown to be equivalent in terms of precision of the results. As far as computational time, the modified Euler method has shown to be faster.

The dynamic simulation of the distillation column for

ethanol and water in open loop has shown that, for the introduced perturbation, the response time lies between 120 and 140 minutes. The dynamic simulation in closed loop has shown that, in the indicated conditions, the control system has a stable behavior.

(h.) 23

INDICE

RESUMO		i
ABSTRACT	ii	- Inte
CAPĨTULO I	- INTRODUÇÃO	1
CAPITULO II	- SIMULAÇÃO EM REGIME ESTACIONÁRIO DE COLUNAS	
	DE DESTILAÇÃO	
2.1	- Considerações Gerais	5
2.2	- Modelo de Colunas de Destilação em Regime	
	Estacionário	9
2.2.1	- Equações do Balanço de Massa e Energia	9
2.2.2	- Modelo do Estágio de Equilíbrio (Ideal) 1	1
2.2.3	- Estágio Real. Eficiência de Um Estágio 1	2
2.2.4	- Graus de Liberdade. Especificação de Variá	
	veis 1	4
2.3	- Métodos de Resolução das Equações do Modelo. 2	0
2.3.1	- Análise da Literatura 2	0
2.3.2	- Método Alternativo. Estágios de Equilíbrio . 2	8
2.3.3	- Método Alternativo. Estágios Reais 3	7
2.3.4	- Método de Naphtali-Sandholm. Solução Simult <u>â</u>	
	nea Global 4	0
2.4	- Relações Termodinâmicas 4	9
2.4.1	- Formulação do Equilíbrio de Fases Multicom	
	ponente 49	9
2.4.1.1	- Cálculo do Coeficiente de Fugacidade 5	1
2.4.1.2	- Cálculo do Coeficiente de Atividade 52	2
2.4.1.3	- Cálculo da Fugacidade no Estado Padrão de um	
	Componente Condensável 58	8

Ş

			5 S2	
4	2.4.1.4	_	Cálculo da Fugacidade no Estado Padrão de	
			um Componente Não Condensável	60
-	2.4.1.5	_	Cálculo do Equilíbrio de Fases Multicomponen	
			te	62
2	2.4.2	-	Cálculo de Entalpias	70
	2.5	-	Resultados da Simulação em Regime Estacionã	
			rio	73
	2.5.1		Comparação dos Métodos	73
Ž	2.5.2		Perfis Estacionários Obtidos através do Méto	
			do de Naphtali-Sandholm para uma Fracionado	
			ra de Alcool Etilico Multicomponente	80
2	2.6	-	Análise de Hipóteses Simplificativas do Mode	
			lo Visando uma Possível Redução do Tempo de	
			Computação	84
2	2.7	-	Análise de Esquemas de Controle Básicos de	
	2		Colunas	88
2	.8		Localização do Prato de Controle	100
C	APĪTULO III	من	SIMULAÇÃO EM REGIME TRANSIENTE DE COLUNAS DE	
			DESTILAÇÃO	
3	. 1		Análise da Literatura	105
3	1.2		Formulação das Equações do Modelo Dinâmico	111
Э	1.2.1	_	Modelo Dinâmico de um Prato	111
3	.2.2	-	Modelo Dinâmico da Coluna	116
3	.3		Método de Resolução das Equações do Modelc	123
3	.4		Resultados da Simulação Dinâmica	134
З	.4.1		Sistema Analisado	134
3	.4.2		Resultados e Discussões	137
с	APĪTULO IV	12.5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	161

	BIBLIOGRAFIA		• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	167
	NOMENCLATURA			173
	ANEXO A	-	Procedimento de Cálculo do Método Alternati	
			vo Ideal	175
•	ANEXO B	-	Matriz Jacobiana do Modelo Naphtali	177
,	ANEXO C	-	Procedimento de Cálculo do Método de Naphta	
			li-Sandholm	185
	ANEXO D	-	Correlações para o Segundo Coeficiente Viriel	187
	ANEXO E		Equações para os Coeficientes de Atividade	193
	ANEXO F	-	Equação de Rackett's Modificada por Spencere	
			Danner e Equação de Antoine	195
	ANEXO G	•••	Procedimento de Cálculo do Método em Regime	
	· .		Transiente	197

and the second second

చిన: --ళ -

. .

. . .

· ·

:

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

.

· •

.

CAPITULO I.

INTRODUÇÃO

A saturação do mercado para determinadas faixas de produtos e o concomitante aumento da concorrência coloca neces sariamente a necessidade de, por um lado, aperfeiçoar e garan tir a qualidade desses produtos e de, por outro lado, reduzir o seu custo de produção. Estes dois objetivos podem ser consegui dos, ou pela pesquisa e desenvolvimento de rotas alternativas, levando a novos processos de produção, ou pela introdução de m<u>e</u> lhorias operacionais e dos equipamentos em processos já existe<u>n</u> tes, visando a sua otimização.

A recente crise energética e a consequente elevação dos custos de energia tornou o consumo específico de energia num dos principais componentes dos custos de operação e, portan to, dos custos finais dos produtos. Uma parcela considerável da energia total consumida hoje nos países industrializados é usa da em processos industriais. Assim, por exemplo, em 1978 mais de um quarto da energia consumida nos Estados Unidos da América era dirigido para o uso em processos industriais, sendo que, mais da metade desta energia era perdida. Por outro lado, estima-se que a indústria química responde por cerca de 12% do consumo in dustrial de energia no Brasil, sendo que o custo da energia na indústria química representa em geral 10 - 15% do faturamento das empresas. Estes dados mostram que, embora algumas das per das de energia nos processos sejam naturalmente irrecuperáveis, os incentivos econômicos para se conseguir uma maior eficiência energética dos processos industriais são altamente considerá

veis.

A otimização de um processo, tanto em termos globais como em termos de eficiência energética, pressupõe, de uma ma neira geral, a otimização de cada um dos seus componentes, bem como uma maior integração destes componentes. Estes dois aspec tos da otimização de processos estão, hoje em dia, associados ao recurso intensivo a técnicas de simulação, ao nível de proje to e operação de processos.

A simulação de processos pode ser usada para estudar o comportamento do processo em regime estacionário (Simulação do Regime Estacionário ou Simulação Estática), ou em regime transiente (Simulação do Regime Transiente ou Simulação Dinâmi ca).

O recurso à Simulação Estática permite, entre outros, a determinação das condições nominais ótimas de operação do pro cesso; deste modo, a Simulação Estática é uma ferramenta básica do projeto do processo. A Simulação Dinâmica, por sua vez, cons titui uma ferramenta útil, tanto para o estudo da operação dos processos em condições transientes (partidas e paradas, análise de desempenho e eficiência) como para o estudo dos esquemas de controle dos processos, na fase do projeto das instalações, per mitindo, por exemplo, avaliar a potencialidade de novos concei tos de controle e de uma instrumentação mais sofisticada. Ũm melhor controle do processo pode traduzir-se por uma maior uni formidade da qualidade do produto, por uma maior eficiência do processo, etc. Em alguns casos, a necessidade de um controle mais adequado pode ser imposta por razões exteriores ao proces so, como por exemplo, a segurança ambiental.

A destilação é um dos processos de separação mais fre quentemente encontrados na indústria química. Fundamentalmente, uma coluna de destilação é uma máquina termodinâmica, na qual se fornece energía no refervedor e se extrai energía no conden sador. Tipicamente, até 95% da energia fornecida à coluna no re fervedor pode ser removida no condensador. O consumo de energia em colunas de destilação nos Estados Unidos da América, em 1976, foi estimado em cerca de 3% do consumo total de energia no país; um aumento⁶¹ de 10% na eficiência dos processos de destilação im plicaria numa economia de 16.000 m³ de óleo (equivalente) por día, somente a níveis dos E.U.A., o que representaria uma econo mia de aproximadamente US\$ 500 milhões por ano. Estes dados mos tram a importância econômica de uma eventual redução do consumo de energia na destilação, ou seja, de um aumento de sua eficiên cia energética.

As alternativas sugeridas ou implantadas para se con seguir uma redução do consumo de energia na destilação são va riadas: recompressão de vapor, integração térmica de colunas, estabelecimento de perfis decrescentes de pressão em grupos de colunas, etc. Naturalmente, a avaliação das potencialidades des tas alternativas e a sua adequada implantação exigem um estudo detalhado do processo de destilação; via Simulação Estática. Por outro lado, para qualquer uma das alternativas, a eficien te condução do processo de destilação exige o recurso a um eficiente sistema de controle. A implementação de um tal siste ma de controle parte, normalmente, de um estudo das caracterís ticas dinâmicas do processo de destilação, por via experimental ou pelo uso da Simulação Dinâmica.

Embora as equações básicas do balanço de massa e de

energia para colunas de destilação sejam conhecidas desde a dé cada de 40, so recentemente, com o crescente desenvolvimento dos computadores, foi possível usar tais equações de uma manei ra eficiente para a simulação do comportamento estático e dinâ mico dessas colunas. O elevado número de trabalhos nesta área é um reflexo da sua importância técnico-econômica e do seu in teresse acadêmico. No País, os trabalhos nesta área são ainda contudo de número muito reduzido, sendo os programas de simula cão de colunas de destilação usados na indústria essencialmente obtidos por aquisição no exterior.

No presente trabalho são apresentadas e discutidas as estruturas básicas dos modelos estático e dinâmico de colunas de destilação, as metodologias usadas para a sua implementação e algumas dificuldades associadas à simulação.

Os modelos em questão são usados para a simulação es tática e dinâmica, de uma coluna típica de destilação de ál cool, e aplicados à análise do comportamento do sistema para uma dada configuração de controle.

CAPÍTULO II

•

SIMULAÇÃO EM REGIME ESTACIONÁRIO DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO

ð

CAPÍTULO II

SIMULAÇÃO EM REGIME ESTACIONÁRIO DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO

2.1 - Considerações Gerais

O processo de separação mais amplamente utilizado na indústria química é a destilação, operação unitária também deno minada fracionamento ou destilação fracionada. A separação dos constituintes na destilação origina-se de uma característica geral do equilíbrio entre as fases líquido-vapor, a de ser co mum a diferença de composição entre as mesmas (embora os azeó tropos formem uma importante exceção a esta regra). Em geral,um líquido e vapor em equilíbrio contém os mesmos componentes, mas em quantidades relativas diferentes: o vapor é mais rico que o líquido quanto aos componentes mais voláteis. Se, por exemplo, uma determinada solução atingir o estado de equilíbrio com sen próprio vapor num recipiente a uma temperatura fixada, e se 0 vapor for separado e condensado, o resultado constituiria o inf cio de um processo de separação que poderia desenvolver-se inde finidamente, ao menos em teoria. Num procedimento mais realis ta, cada separação de fase poderia ser efetuada de forma não isotérmica, vaporizando o líquido a uma taxa constante, pela ação de entrada de calor e retirando o vapor continuamente. Por tanto, uma sequência elaborada de separações simples poderia eventualmente conduzir a uma separação pré-fixada. Um processo de destilação aceitável é aquele que proporciona uma alternati va eficiente para tal sequência de operações básicas.

A vaporização de um líquido na base de uma coluna de

fracionamento descontínua simples de laboratório normalmente contém uma quantidade significativa do componente menos volátil, que deve ser removida numa proporção desejáda, antes que ocorra a condensação do vapor ascendente no condensador. Essa remoção é conseguida através da ação de retificação ou purifica ção, realizada por uma corrente de líquido, conhecida como re fluxo, proveniente do topo da coluna de fracionamento. As cor rentes de vapor e de líquido na parte superior da coluna são mais ricas no componente mais volátil, e se a pressão for subs tancialmente constante na coluna, isso significará que a tempera tura será menor na parte superior, devido ao fato de as mistu ras ricas no componente mais volátil terem pontos de ebulição menores. O contato entre as duas correntes, a de vapor ascenden te e de refluxo descendente, ou seja a transferência simultânea de massa, de líquido pela vaporização e do vapor pela condensa ção, implicará no aumento da concentração do componente mais volátil no vapor e do componente menos volátil no líquido. A va porização e a condensação envolvem os calores latentes de vapo rização dos componentes, e os efeitos térmicos devem, por isso entrar nos cálculos da destilação. Diversos dispositivos, deno minados pratos ou bandejas, são usados para provocar este conta to entre as duas fases, tanto a nível de laboratório como emoperação em larga escala.

. . . .-

Os fracionamentos em larga escala geralmente são ef<u>e</u> tuados de uma forma contínua. A corrente de alimentação e a t<u>a</u> xa de fornecimento de calor são injetados continuamente e, s<u>i</u> multaneamente, correntes de produto, ou correntes de produto e resíduos, são extraídas. A Figura 2.1 apresenta esquematicame<u>n</u> te uma unidade típica de destilação contínua. Na prática, a



.

1

FIGURA 2.1 - Diagrama esquemático de uma coluna de destilação com condensador total.

b

7

disposição física pode ser diferente, mas os princípios são ge rais. Na alternativa mais simples de fornecimento de calor, va por é passado através de uma serpentina fechada na base da pró pria coluna; no entanto é mais comum, o fornecimento de calor através de um trocador de calor separado da coluna, denominado refervedor. A corrente de alimentação normalmente não é adicio nada na base da coluna, mas em algum ponto intermediário. A par te superior da coluna acima do prato de alimentação é conheci da como "secção enriquecedora" ou "retificadora", enquanto que a parte abaixo dele, incluindo-o, é conhecida como "secção de exaustão" ou separação. Esses termos são descritívos; na parte superior da coluna, a qualidade do produto superior vai sendo constantemente melhorada e, na parte inferior da coluna, o com ponente de alta volatilidade vai sendo recuperado do produto da base ou resíduo. Na parte superior da coluna, a vazão de vapor ascendente é, naturalmente, maior que a do fluído descendente, pois o vapor condensado proporciona tanto refluxo como produto superior. Na parte inferior da coluna, por uma razão similar, a vazão de líquido descendente excede a de vapor ascendente. Convém ressaltar que os termos "retificação - exaustão" ficam bastante imprecisos nas colunas com alimentação múltipla ou em colunas em que há extração de um produto intermediário mediante uma corrente lateral, além da retirada pelas duas correntes ter minais.

2.2. Modelo de Colunas de Destilação em Regime Estacionário

2.2.1. Equações dos balanços de massa e energia

. . . .

No item 2.1 colocou-se a necessidade de contato entre o refluxo descendente e o vapor ascendente na coluna de dest<u>i</u> lação. A Figura 2.2 apresenta o esquema de uma unidade de con tato ou estágio da coluna. As equações básicas do estágio são as equações do balanço de massa e energia aplicadas a cada est<u>á</u> gio.



FIGURA 2.2 - Representação esquemática de um estágio genérico onde: Subscrito j : número do estágio, j = 1, 2, ..., N Subscrito i : número do componente, i = 1, 2, ..., NC V = vazão molar total do vapor L = vazão molar total de líquido X = fração molar do componente na fase líquida Y = fração molar do componente na fase vapor F = vazão molar total de alimentação

Z = fração molar do componente na alimentação

H_E = entalpia molar total da alimentação

h = entalpia molar total na fase líquida

H = entalpia molar total na fase vapor

- Q = calor trocado
- W = vazão molar total da retirada lateral na forma de va por
- R = vazão molar total da retirada lateral na forma líqui da.
 - Equação do balanço de massa por componente:

$$L_{j+1} X_{i,j+1} - (V_j + W_j) Y_{i,j} - (L_j + R_j) X_{i,j} + V_{j-1} Y_{i,j-1} +$$

$$+ F_j Z_{i,j} = 0$$
(2.1)

- Equação do balanço de entalpia:

$$L_{j+1} h_{j+1} - (V_{j} + W_{j}) H_{j} - (L_{j} + R_{j}) h_{j} + V_{j-1} H_{j-1} +$$

$$F_{j} H_{F_{j}} + Q_{j} = 0$$
(2.2)

Existem diferentes maneiras de expressar as equações acima, dependendo do método de resolução adotado¹/².

No esquema de estágio da Figura 2.2 os estágios são nu merados do fundo para o topo, com o refervedor sendo o estágio número 1 e o condensador o estágio número N. A alimentação pode variar desde líquido subresfriado até vapor superaquecido; as retiradas laterais podem ser na forma líquida ou vapor e pode ser considerada a presença de aquecedores ou resfriadores inter

mediários (para cada estágio), exceto para o condensador e o refervedor.

As entalpias das fases líquida h_j e vapor H_j são funções do estado de cada fase,

$$h_{j} = h_{j}(T_{j}, P_{j}, X_{i,j})$$
 (2.3)

$$H_{j} = H_{j}(T_{j}, P_{j}, Y_{i,j}),$$
 (2.4)

A forma destas funções é apresentada adiante.

2.2.2 - Modelo do estágio de equilíbrio (ideal)

Um estágio é dito de equilibrio quando o contato en tre as duas fases, líquido e vapor, é suficiente para que se estabeleça o equilíbrio termodinâmico entre as correntes de saí da do estágio.

O estágio de equilíbrio proporciona a maior modifica ção possível da composição para um dado conjunto de condições <u>o</u> peracionais; ele é também denominado estágio ideal ou teórico.

As relações termodinâmicas de equilíbrio de fases po dem ser utilizadas para determinar as concentrações nas corren tes de saída do estágio. Em relação à Figura 2.2 tem-se:

$$Y_{i,j} = K_{i,j} X_{i,j},$$
 (2.5)

onde $K_{i,j}$ é o coeficiente de distribuição do componente i no es tágio j. Seu cálculo será apresentado adiante. Lembrando que pela própria definição de fração molar, se tem:

$$\sum_{i} Y_{i,j} = \sum_{i} K_{i,j} X_{i,j} = 1 \text{ ou}$$
(2.6)

$$\sum_{i} X_{i,j} = \sum_{i} \frac{Y_{i,j}}{K_{i,j}} = 1$$
 (2.6a)

Mesmo que as condições de equilibrio sejam raramente atingidas no equipamento real, o modelo de estágio de equil<u>í</u> brio é de grande utilidade para a análise de colunas de separ<u>a</u> ção.

2.2.3 - Estágio Real. Eficiência de um estágio

No equipamento industrial real não é em geral possí vel realizar um contato entre as fases tal que a mistura líqui do-vapor atinja o equilíbrio. Por isso, o estágio real não efe tua uma modificação de composição tão grande quanto a consegui da no estágio de equilíbrio.

O conceito de eficiência do prato é então introduzido como um substituto para o cálculo direto da transferência de ca lor e massa entre as fases líquida e vapor no prato real. Do ponto de vista prático ela permite determinar o comportamento de uma coluna real a partir do comportamento conhecido de uma coluna ideal, ou seja, uma coluna em que as correntes deixam os estágios mutuamente em equilíbrio termodinâmico de fase. O com portamento de uma coluna ideal pode ser calculado através dos balanços de massa e energia, equações (2.1) e (2.2) e das rela ções do equilíbrio de fases, equações (2.5).

Diferentes expressões para a eficiência dos estágios tem sido propostas nos últimos anos²,³,⁴. KING¹ apresenta dois

critérios básicos para a análise destas expressões:

- A definição de eficiência deve permitir uma sequên cia computacional para a separação com um minimo de complexid<u>a</u> de;

- O valor da eficiência deve refletir a grandeza dos coeficientes de transferência de massa e calor e deve ser, rel<u>a</u> tivamente independente da concentração do soluto, da relação en tre as correntes de vapor e líquido e da força motriz de equil<u>í</u> brio. Dentro destas condições, a eficiência não deve sofrer grandes variações de estágio para estágio, o que pode às vezes possibilitar o uso de um único valor de eficiência para todos os estágios.

Das diferentes expressões de eficiência, a eficiência de vapor de MURPHREE³, definida por:

$$n_{i,j} = \frac{Y_{i,j} - Y_{i,j-1}}{Y_{i,j}^* - Y_{i,j-1}}, \qquad (2.7)$$

onde Y^{*}_{i,j} corresponde a fração molar do componente i na fase v<u>a</u> por em equilíbrio com o líquido que deixa o prato j, satisfaz estes critérios, para situações em que:

- a fase líquida pode ser considerada bem misturada;

- o fluxo de vapor no líquido é da forma "plug-flow";

- o processo de transferência de massa é controlado pela fase gasosa;

- os estágios são parte de um sistema de escoamento contra-corrente, onde os cálculos são feitos ao longo do escoa mento e na direção do fluxo de vapor, estágio por estágio.

O importante é que estas quatro condições são razoa velmente bem aplicáveis para colunas de destilação.

Considerações baseadas na teoria⁶² da difusão multicom ponente e em medidas experimentais levam a diferentes valores de eficiências para diferentes componentes da mistura. Para uma coluna com NC componentes, um estágio será então caracterizado por (NC-1) eficiências do tipo MURPHREE, e se a coluna tiver N estágios, o número de eficiências necessárias é de N.(NC-1).

A predição e análise da eficiência do prato para sis temas multicomponente é ainda um campo pouco explorado. Na prá tica, normalmente, não há informações disponíveis para a deter minação das diferentes eficiências. Neste sentido é comum fi xar-se um valor constante da eficiência para cada componente em todos os estágios, reduzindo os parâmetros para (NC-1).

Muitas vezes a eficiência correspondente ao componen te chave, o componente de maior interesse no caso de uma separa ção multicomponente, pode ser usada satisfatoriamente para os componentes restantes, reduzindo então a eficiência, por exem plo do tipo MURPHREE, para um único valor constante em toda a coluna.

2.2.4 - Graus de liberdade. Especificação de variáveis.

O problema de decisão de quantas variáveis devem ser especificadas na resolução das equações que descrevem o regime estacionário de colunas de destilação é um problema bastante comum. O problema ficará determinado quando o número de equa ções independentes for igual ao número de variáveis.

Contudo, na formulação de um problema de destilação, o número de variáveis é em geral maior que o número de equações, o que leva a introdução do conceito de graus de liberdade

ou variância, N_i, número de variáveis que devem ser especific<u>a</u> das para definir uma solução, e que é definido por

$$N_{i} = N_{v} - N_{e}$$
, (2.8)

onde

 $N_v = número total de variáveis (incógnitas) envolvi$ das no processo, e

 N_e = número total de equações independentes.

Como exemplo de aplicação do método de cálculo de N_i considere-se a coluna da Figura 2.3, com condensador parcial, sem retiradas laterais, uma única alimentação no estágio j, com NC componentes e um número total de N estágios (incluindo refervedor e condensador).

Número total de equações

*** *	balanço de massa dos componentes (Tabela 2.1)	NC.N
***	balanço de energia (Tabela 2.2)	N
••••	relações de equilíbrio (prato ideal)	NC.N
***	constante de equilibrio como função de T,P e X	NC.N
	K = K(T, P, X)	
	entalpia de cada fase como função do estado da fase	·
	H = H(T,Y,P)	N
	h = h(T, X, P)	N
	da definição de fração molar	
	$\Sigma X = 1$	N
	$\Sigma \mathbf{X} = 1$	N
	$\Sigma Z = 1$ (alimentação)	1

Total = (3NC + 5).N + 1



Número total de estágios - N
 estágio 1 - refervedor
 estágio N - condensador
 Número total de componentes - NC
 Taxa de calor do refervedor - Q₁
 Taxa de calor no condensador - Q_N

FIGURA 2.3 - Coluna de destilação com condensador parcial.

N	Condensador	$V_{N-1} Y_{1,N-1} - L_N X_{1,N} = D.Y_{1,N}$
N1 , ,	1 1 1 1 1 1 3	$V_{N-2} Y_{1,N-2} + L_{N} X_{1,N} = V_{N-1} Y_{1,N} + L_{N-1} X_{1,N-1}$
	Alimentação	$V_{j-1} Y_{i,j-1} + I_{j+1} X_{i,j+1} + F_j Z_{i,j} = V_j Y_{i,j} +$
		+ L _j X _{i,j}
т 1	Refervedor	$L_2 X_{i,2} = V_1 Y_{i,1} + B X_{i,1}$

TABELA 2.1 - Balanço de massa do componente i para cada estágio

TABELA 2.2 - Balanço de energia para cada estágio

.

N	Condensador	$V_{N-1} H_{N-1} - L_N h_N = D H_N + Q_N$
N1	i i	$V_{N-2} H_{N-2} + L_N h_N = V_{N-1} H_{N-1} + L_{N-1} h_{N-1}$
ł	Î	ji H
t	1	1 · · · ·
j	Alimentação	$V_{j-1} H_{j-1} + L_{j+1} h_{j+1} + F_{j} H_{F_{j}} = V_{j} H_{j} + L_{j} h_{j}$
t	ì	
ŧ	1	1
2	1 . 1	$V_1 H_1 + L_3 h_3 = V_2 H_2 + L_2 h_2$
	1	
1	Refervedor	$Q_1 + L_2 h_2 = V_1 H_1 + B h_1$

Número total de incógnitas

. . . .

-	número total de estágios (N)	1
**	localização do prato de alimentação	1
633	composições das fases líquido (X) e vapor (Y)	· .₹
	nos estágios e nos produtos	2NC.N
-	temperatura, vazão molar global e composição	
	dos componentes na alimentação	NC + 2
-	vazões molares globais das fases	
	líquido (L) e vapor (V) para os vários estágios,	
	mais D e B	2 . N
***	entalpia da fases líquido (h) e vapor (H)	
	para os vários estágios e produtos	2.N
9 1 9	taxa de calor fornecido no refervedor (Q_R) e	
	retirada no condensador (Q _C)	2
-	coeficiente de distribuição de cada	
	componente nos vários estágios	NC.N
	temperatura nos vários estágios	N
	pressão na coluna (a mesma para todos os estágios) .	1
	$Total = (3NC + 5) \cdot N + NC + 7$	

 \cdot Número de variáveis que devem ser específicadas (N_i)

 $N_{i} = (3NC + 5) \cdot N + NC + 7 - [(3NC + 5)N + 1] = NC + 6$

É claro que outras condições poderiam ser fixadas em função do grau de aproximação que se deseja para o modelo. A<u>s</u> sim, por exemplo, poder-se-ia definir um perfil de pressão ao longo da coluna, a ser obtido através de correlações de perda de carga nos pratos. Contudo, o número de variáveis e equações adicionados seriam iguais não alterando o valor de N_i. A subst<u>i</u> tuição das relações de equilíbrio por expressões de eficiência do tipo MURPHREE, com valores especificados, permitiria a consideração de estágios reais, mas não alteraria, igualmente, o valor de N_i.

Estas N + 6 variáveis descrevem completamente a $col\underline{u}$ na e se elas forem especificadas a separação obtida estará com pletamente determinada.

As variáveis a serem especificadas, em relação, por exemplo, à coluna da Figura 2.3, dependem particularmente da descrição do tipo de problema em estudo. Essencialmente, nos di ferentes tipos de problemas são especificadas as variáveis que descrevem a alimentação e a pressão da coluna.

O problemas de cálculo em colunas de destilação multi componente podem ser classificados em dois grupos:

 Problemas de operação: cujo objetivo consiste na de terminação do poder de separação (a separação que pode ser obti da) através de uma configuração conhecida de coluna;

Problemas de projeto: em que se determina uma configuração de coluna (número de pratos, geometria, etc), para uma separação especificada.

Considera-se sequinte exemplo (Problema đe 0 veri operação). Analisando a coluna da Figura 2.3, deseja-se ficar a possibilidade de usá-la para uma nova separação. Além das variáveis que descrevem a alimentação (NC + 1) e pressão (1), dentro dos objetivos da separação pode-se fazer as sequin tes especificações para as quatro variáveis restantes (total = NC + 6

N .	Ŧ	número	tot	al	de	est	cágios	1
100	zal	Lização	do	pra	ato	de	alimentação	1

RR = razão de refluxo do destilado

D = vazão total do destilado

O resultado dos cálculos seria a faixa de separação de todos os componentes da alimentação; composição e temperatu ra de todos os estágios, taxas de calor do refervedor e conden sador.

O outro tipo de problema seria o projeto de uma nova coluna. A separação desejada é especificada através de duas v<u>a</u> riáveis de separação. A terceira e quarta variáveis normalmente são a razão de refluxo do destilado e localização da aliment<u>a</u> ção.

> $(FR_A)_D = fração de recuperação do componente A no des$ tilado (quantidade de A no produto divididopela quantidade de A na alimentação) 1 $<math>(FR_B)_D = fração de recuperação de B 1$ RR = razão de refluxo do destilado 1 localização do estágio de alimentação 1

O resultado dos cálculos, agora seria o número total de está gios, a separação dos outros componentes, composições, vazões e temperaturas para todos os estágios e taxas de calor do referve dor e condensador.

2.3 - Métodos de Resolução das Equações do Modelo

2.3.1 - Análise da literatura

Os primeiros métodos visando a resolução das equações do modelo foram apresentados por McCABE-THIELE^{1,5} e PONCHON - SA VARIT^{1,5}. São métodos gráficos e são utilizados somente quando a

20

1

alimentação contém dois componentes. O método de McCABE - THIELE utiliza apenas as relações de equilíbrio e de balanço de massa e se aproxima da exatidão somente para aqueles poucos sistemas em que são desprezíveis os efeitos de energia. O de PONCHON-SA-VARIT é baseado no diagrama de entalpia-composição, utiliza o balanço de energia e é rigoroso quando se dispõe de dados de ca lor de mistura suficientes para construir o diagrama, sem hip<u>ó</u> teses auxiliares. Apesar dos limites práticos de utilização, e<u>s</u> tes métodos gráficos são de grande interesse, pois facilitam a visualização do processo de destilação e dos conceitos envolv<u>i</u> dos.

Métodos simplificados para a solução dos problemas de separação de sistemas com vários componentes foram apresent<u>a</u> dos por SMITH-BRINKLEY⁶ e FENSKE-UNDERWOOD-ERBAR-MADOX⁵. Na a<u>u</u> sência de computadores estes métodos são bastantes úteis, pri<u>n</u> cipalmente nos casos em que os dados de equilíbrio de fases e de entalpia não são suficientemente exatos para justificar mét<u>o</u> dos mais rigorosos.

Com a disponibilidade crescente do computador, o es forço da pesquisa sobre os métodos de resolução das equações passou da procura de técnicas de aproximação simplificadas para o desenvolvimento de modernos métodos computacionais de aproxi mação sucessiva.

A discussão seguinte será colocada apenas como uma tentativa de elucidar a estrutura da análise numérica que se efetua nos algoritmos computacionais. Excelente análise neste sentido é apresentada por FRIDAY e SMITH⁷.

Para facilitar a análise, as equações são diferen

Tipo 1: Balanço de massa dos componentes:

$$L_{j+1} X_{i,j+1} - (V_j + W_j) Y_{i,j} - (L_j + R_j) X_{i,j} + V_{j-1} Y_{i,j-1} + i = 1, 2, ... NC + F_j Z_{i,j} = 0 j = 1, 2, ... N (2.1)$$

Tipo 2: Balanço de entalpia:

$$L_{j+1} h_{j+1} - (V_j + W_j) H_j - (L_j + R_j) h_j + V_{j-1} H_{j-1} +$$

+
$$F_{j}H_{F_{j}} + Q_{j} = 0$$
 $j = 1, 2, ... N$ (2.2)

Tipo 3: Relações de equilíbrio:

$$i = 1, 2, ... NC$$

 $Y_{i,j} = K_{i,j} X_{i,j} \qquad j = 1, 2, ... N$ (2.5)

<u>Tipo 4</u>: Restrições intrínsecas da própria definição de fração molar:

$$\sum_{j=1,2,...N} Y_{i,j} = 1 \qquad j = 1,2,...N \qquad (2.6)$$

Substituindo as equações (2.5) em (2.1) pode-se eliminar todos os $Y_{i,j}$. A eliminação dos L_j é feita através do balan co de massa total (implícito nos balanços dos componentes). O sistema total das equações é reduzido para:

$$C_{i,j}(X_{i,j}, V_j, T_j) = 0$$
 (2.9)

$$E_{i}(X_{i,i}, V_{i}, T_{i}) = 0$$
 (2.10)

$$M_{j}(X_{i,j}, V_{j}, T_{j}) = 0$$
 (2.11)

onde as funções $C_{i,j}$ representam os balanços dos componentes, E_j os balanços de entalpia e M_j os somatórios das frações mol<u>a</u> res, para os i e j.

As equações $C_{i,j}$ são, em geral, não lineares em $X_{i,j}$, pois os valores de $K_{i,j}$, $V_j \in T_j$ que aparecem nestas equações serão funções dos $X_{i,j}$. No entanto, no processo iterativo neces sário para a solução o conjunto $C_{i,j}$ é resolvido em cada etapa com um conjunto de valores dados de $K_{i,j}$, $V_j \in T_j$; o conjunto é resolvido, portanto, como se fosse linear nos $X_{i,j}$, com os coe ficientes constantes. Por isso, ele pode ser convenientemente represen tado pelas equações matriciais,

$$\tilde{C}_{i} \tilde{X}_{i} = \tilde{f}_{i}$$
(2.9a)

As matrizes dos coeficientes $\tilde{C_i}$ são tridiagonais e quadradas de ordem N. As $\tilde{X_i}$ e $\tilde{f_i}$ são matrizes coluna. A mesma situação no que diz respeito à linearidade, existe para o conjunto das equações E_i , que são resolvidas a cada iteração.

Seis diferentes decisões podem ser tomadas na formul<u>a</u> ção dos métodos de resolução⁷.

A primeira é quanto ao agrupamento das equações do modelo. Elas podem ser agrupadas estágio por estágio, ou seja resolução dos quatro tipos em cada estágio, um estágio de cada
vez ou então resolução de cada tipo simultaneamente em todos os estágios, uma equação de cada vez (agrupamento por tipos).

A segunda decisão envolve a ordem seguencial em que são satisfeitas as equações. A ordem (2.5)-(2.1)-(2.6) e (2.2)é a melhor escolha para os processos de destilação, as equações (2.5) e (2.1) surgem sempre combinadas e a (2.6) antecede a (2.2), para que as entalpias possam ser calculadas com as co<u>n</u> centrações normalizadas.

A terceira decisão envolve a seleção do tipo apropri ado de equação para fornecer determinada variável. As equações matriciais em \tilde{C}_i devem ser usadas para gerar os $X_{i,j}$. As equações do tipo (2.2) e (2.6) podem ser acopladas de duas formas possi veis com as variáveis V_j e T_j . A primeira possibilidade é a de usar os balanços de entalpia para gerar os novos V_j e a somat<u>ó</u> ria das frações molares para calcular os novos T_j . Esta alte<u>r</u> nativa é conhecida como método do ponto de bolha (PB). A outra alternativa consiste na obtenção do novos T_j a partir dos bala<u>n</u> ços de entalpia e gerar os novos V_j pelos somatórios das vazões de cada componente, que satisfaz automaticamente às equações (2.6). Esta alternativa é conhecida como o método do somatório das taxas (ST).

A quarta decisão é quanto a escolha do método de res<u>o</u> lução da matriz dos componentes, matriz \tilde{C}_{i} para obter as conce<u>n</u> trações X_{i,i} da nova etapa de cálculo.

A quinta decisão envolve a escolha do método de cálcu lo dos novos T_j , o que depende da escolha feita na terceira d<u>e</u> cisão.

A sexta decisão é referente ao cálculo dos novos valo

res de V_j . Quando o método PB é adotado, os V_j são obtidos dos balanços de entalpia em torno de cada estágio ou pelos de ental pia em torno de uma extremidade da coluna . Com o método ST os novos V_j e L_j aparecem imediatamente das equações

$$\mathbf{L}_{j} = \sum_{i} \mathbf{1}_{i,j}$$
(2.12)

$$\mathbf{V}_{j} = \sum_{i=1}^{n} \mathbf{V}_{i,j} \qquad (2.13)$$

onde:

$$l_{i,j} = L_j X_{i,j}$$
 (2.14)

$$v_{i,j} = V_j Y_{i,j}$$
 (2.15)

Os métodos de LEWIS-MATHESON[®] e THIELE-GEDDES⁹ foram bastante utilizados na resolução da matriz tridiagonal \tilde{C}_{i} dos componentes. Os dois são, fundamentalmente, versões automatiza das dos métodos de solução manuais que se usavam, antes da ut<u>i</u> lização do computador.

Um procedimento bastante eficiente de resolução da ma triz tridiagonal é através da utilização do método de Thomas, apresentado entre outros por LAPIDUS¹⁰ e WANG-HENKE¹¹. Este mé todo é simples, rápido e numericamente estável.

Outros métodos de resolução desta matriz envolvendo cálculos estágios por estágios foram apresentados por HANSON⁶³e HOLLAND². Estes métodos podem apresentar um acúmulo de grandes e<u>r</u> ros de truncamento.

Uma comparação entre os métodos de Thomas e o de Thi<u>e</u> le-Geddes estágio por estágio na resolução das equações do b<u>a</u> lanço de massa dos componentes para um absorvedor de gás, con

tracorrente com seis estágios e quinze componentes foi feita por BIRMINGHAM e OTTO e apresentada por KING¹. Com os mesmos critérios de convergência, cada caso requer 18 iterações entre as equações dos balanços de massa dos componentes para alcançar a tolerância desejada. Em relação ao IBM 7094, o método de Tho mas requer 79 segundos para as 18 iterações, enquanto Thiele-Geddes requer 381 segundos.

.

Quanto ao cálculo das temperaturas T;, os métodos que seguem a alternativa PB são eficientes para processos đe destilação, mas não para absorção, enquanto que os métodos que sequem a alternativa ST são usualmentes utilizados para proble mas de absorção, mas não para destilação. Análise comparativa entre os métodos PB e ST é apresentada por FRIDAY-SMITH⁷. Estes autores sugerem que os problemas intermediários não convergen tes fossem resolvidos por um algoritmo que satisfizesse as equações (2.6) e (2.2) simultaneamente, eliminando a distinção entre os dois métodos.

Nesta linha de raciocínio TOMICH¹² propõe um novo mé todo para a simulação da operação em estágio de equilibrio. As equações de balanço de massa dos componentes são resolvidas pe lo algoritmo da matriz tridiagonal. As equações (2.6) e (2.2)são resolvidas simultaneamente através do método de BROYDEN¹³. O método de BROYDEN consiste na verdade, de uma iteração đe A principal vantagem deste método é que NEWTON-RAPHSON. ele soluções para ambos os problemas, destilação e apresenta ab sorção, além de ser numericamente estável.

FRIDAY e SMITH já tinham demonstrado que os métodos de resolução estágio por estágio (primeira decisão, agrupamento das equações por estágios) eram numericamente instáveis, além

de não se aplicarem para colunas com múltiplas alimentações e retiradas laterais. Sempre que o cálculo estágio por estágio passava pelo estágio de alimentação, aparecia um erro de trunca mento que podia tornar o método instável. Neste sentido, eles recomendavam que as equações fossem agrupadas por tipos e reso<u>l</u> vidas simultaneamente.

Mas após o trabalho de TOMICH e dentro do bom senso matemático a idéia interessante seria a resolução de todas as equações simultaneamente e de uma forma direta, através de um método de convergência tipo NEWTON-RAPHSON multivariável¹⁰.

Verificou-se que, apesar da efetiva convergência¹ apresentada quando da utilização do NEWTON-RAPHSON, o alto núme ro de derivadas a serem calculadas por iteração aumentava, em muito, o tempo de computação dispendido. Assim a sua utiliz<u>a</u> ção ficava restrita a casos de difícil convergência com os mét<u>o</u> dos tradicionais.

TIERNEY-BRUNO¹⁴ propuseram um caminho, ainda com a h<u>i</u> pótese de estágios de equilíbrio, no qual o tempo de computação poderia ser reduzido através da utilização de um mesmo conjunto de derivadas parciais para várias iterações.

NAPHTALI-SANDHOLM¹⁵ apresentaram um método de resol<u>u</u> ção simultânea global, bastante prático, além de considerarem a eficiência dos pratos de uma maneira bastante rigorosa. As equ<u>a</u> ções são agrupadas estágio por estágio e então linearizadas. O conjunto das equações resultantes formam um bloco de estrutura tridiagonal que é resolvido de uma forma simultânea utilizando o método de NEWTON-RAPHSON.

A técnica proposta por NAPHTALI-SANDHOLM apresenta

uma série de vantagens. A linearização das equações acelera a convergência, a medida que se aproxima da solução. Pode ser <u>a</u> plicado a colunas complexas com qualquer número de alimentações e correntes laterais. A faixa de volatilidade dos componentes não afeta a convergência, ou seja, pode ser usado tanto para problemas de destilação quanto absorção. É um método rápido; a maioria dos problemas são resolvidos em menos de dez iter<u>a</u> ções.

Após esta revisão apresenta-se a seguinte pergunta: Qual a metodologia de tratamento das equações do modelo a ser implementado em linguagem de máquina visando os objetivos deste trabalho?

Inicialmente optou-se pela utilização de dois métodos, no sentido de análise de resultados: o método de NAPHTALI-SANDHOLM em face das vantagens apresentadas e um segundo méto do, que para efeito de nomenclatura será aqui chamado de Método Altern<u>a</u> tivo, baseado na sequência de decisões de FRIDAY-SMITH.

2.3.2 - Método Alternativo. Estágios de equilíbrio

O método aqui apresentado como Alternativo (em rel<u>a</u> ção ao de NAPHTALI-SANDHOLM) considera o modelo de estágios de equilibrio e é baseado na sequência das diferentes decisões a serem tomadas na formulação dos métodos de resolução, propostos por FRIDAY-SMITH e descritas anteriormente. A solução é obtida através de uma aproximação iterativa conforme o critério de t<u>o</u> lerância adotado.

As equações do estágio da Figura 2.2 são as equações (2.1), (2.2), (2.5) e (2.6). As decisões tomadas em sua resolu

ção seguem as recomendações de FRIDAY-SMITH e são as mesmas ut<u>i</u> lizadas por WANG-HENKE (diferindo apenas na metodologia de ut<u>i</u> lização das equações do balanço de massa global):

- Utilização do eficiente algorítmo da matriz tridia gonal de Thomas na resolução do sistema de equações do balanço de massa dos componentes (4ª decisão);

- Método do ponto de bolha (PB) para cálculo do per fil de temperatura na coluna (5ª decisão);

- Equações do balanço de entalpia para o cálculo dos perfis de vazões (6ª decisão).

Este conjunto de equações é aplicado à configuração da coluna de destilação da Figura 2.4. Conforme item 2.2.4, as equações anteriores não são suficientes para definir uma única operação da coluna, isto é, para fixar todas as variáveis de concentração, temperatura, pressão e razão de refluxo que são pertinentes a coluna.

Visando a análise de operação da coluna de Figura 2.4, poder-se-ia especificar as variáveis que descrevem:

- alimentação (vazão, entalpia e composições)
- localização do ponto de alimentação
- pressão na coluna (constante)
- número total de estágios
- razão de refluxo
- vazão e fase das retiradas laterais
- vazão de destilado.

Através de manipulações, descritas na sequência, as equações (2.1), (2.2), (2.5) e (2.6) são reduzidas ao conjunto das equações (2.9), (2.10) e (2.11) com as variáveis independen tes $X_{i,j}$, T_j e V_j.



FIGURA 2.4 - Configuração da coluna com N estágios de equili brio (estágio 1 - refervedor; estágio N - condensador). - balanço de massa dos componentes: N.NC equações

$$C_{i,j}(X_{i,j}, V_{j}, T_{j} = 0)$$
 (2.9)

- balanço de entalpia : N equações

$$E_{j}(X_{i,j},V_{j},T_{j}) = 0$$
 (2.10)

- somatória das frações molares: N equações

$$M_{i}(X_{i,i}, V_{i}, T_{i}) = 0$$
 (2.11)

Há N(NC + 2) variáveis independentes em N(NC + 2) <u>e</u> quações, portanto o sistema de equações é consistente. As dec<u>i</u> sões agora serão no sentido de encontrar-se o conjunto de val<u>o</u> res de $X_{i,j}$, V_j e T_j que satisfazem as equações (2.9), (2.10) e (2.11).

Para a formulação do método de resolução, seguindo a análise de FRIDAY-SMITH, tomou-se de imediato as seguintes dec<u>i</u>sões:

<u>1ª decisão</u> - agrupamento por tipos de equação. Resol<u>u</u> ção simultânea.

2 decisão - ordem sequencial de resolução das equa ções: (2.5-2.1)-(2.6)-(2.2).

<u>3ª decisão</u> - matriz dos balanços de massa dos componentes para gerar os $X_{i,j}$ e o método PB para gerar os T_j e V_j respectivamente das equações (2.6) e (2.2).

Na obtenção da matriz tridiagonal dos componentes as equações (2.5) e (2.1) são combinadas e torna-se conveniente substituir os L_j em função dos V_j através da equação do balanço de massa global (implícito no balanço de massa dos componentes).

Em vez de aplicar-se o balanço de massa global em c<u>a</u> da estágio como faz WANG-HENKE¹¹,aplica-se o balanço de massa global entre os estágios (j) e o estágio (N - 1). Na Figura 2.5 tem-se a indicação das correntes envolvidas.

Da Figura 2.5:

$$L_{j} = V_{j-1} + L_{N} - V_{N-1} + \sum_{k=j}^{N-1} [F_{k} - F_{k} - W_{k}]; \qquad (2.16)$$

definindo

$$SR_{j} = \sum_{k=j}^{N-1} [F_{k} - R_{k} - W_{k}], \qquad (2.17)$$

fazendo o balanço de massa global no condensador

$$V_{N-1} = L_N + R_N + V_N,$$
 (2.18)

definindo o produto do topo como

$$D = V_N + R_N e$$
 (2.19)

substituindo (2.19) em (2.18) e o resultado em (2.16) temos

$$L_{j} = V_{j-1} + SR_{j} - D$$
 (2.20)

Susbtituindo (2.20) e (2.5) na equação do balanço de massa do componente i no estágio j (equação (2.1)):



FIGURA 2.5 - Esquema de correntes cnvolvidas entre os estágios j e N-1.

a

$$F_{j} Z_{i,j} + X_{i,j-1} [V_{j-1} K_{i,j-1}] + X_{i,j} [-V_{j} K_{i,j} - W_{j} K_{i,j} - R_{j} - V_{j-1} - SR_{j} + D] + [V_{j} + SR_{j+1} - D] X_{i,j+1} = 0$$
(2.21)

O conjunto das equações (2.21) do componente i, para todos os estágios da coluna:

$$B_{1} X_{i,1} + C_{1} X_{i,2} = D_{1}$$
 (2.22)

$$A_{j} X_{i,j-1} + B_{j} X_{i,j} + C_{j} X_{i,j+1} = D_{j}$$
 (2.23)

$$A_N X_{i,N-1} + B_N X_{i,N} = D_N$$
 (2.24)

÷

ou na forma da matriz tridiagonal:

ou simplesmente

... .

$$[A_{BC}] \{x_{i,j}\} = \{D_j\}$$
 $1 \le i \le NC$ (2.25a)

onde:

$$C_1 = V_1 + B; B_1 = -[V_1 K_{i,1} + B]; D_1 = 0$$
 (2.26)

ŀ

$$C_{j} = V_{j} + SR_{j+1} - D; \quad 2 \le j \le N-1$$
 (2.27)

$$B_{j} = -[V_{j} + W_{j}] K_{i,j} - V_{j-1} - SR_{j} + D - R_{j}; 2 \le j \le N-1$$
 (2.27a)

$$A_{j} = V_{j-1} K_{i,j-1}; D_{j} = -F_{j} Z_{i,j}; 2 \le j \le N-1$$
 (2.27b)

$$B_{N} = -[V_{N} K_{i,N} + L_{N} + R_{N}]$$
(2.28)

$$A_{N} = V_{N-1} K_{1,N-1}$$
 (2.28a)

$$D_{N} = 0$$
 (2.28b)

Para a resolução desta matriz (<u>4ª decisão</u>) utiliza-se o algoritmo da matriz tridiagonal de Thomas, apresentado por LAPIDUS¹⁰ e WANG-HENKE¹¹.

O método de Thomas, consiste essecialmente no cálculo de duas quantidades auxiliares P_j e q_j, calculadas a partir de avaliações iniciais

$$P_1 = \frac{C_1}{B_1}$$
, $q_1 = \frac{D_1}{B_1}$ (2.29)

$$P_{j} = \frac{C_{j}}{B_{j} - A_{j}P_{j-1}} e 2 \le j \le N-1$$
 (2.30)

$$q_j = (D_j - A_j q_{j-1})/(B_j - A_j P_{j-1}) \quad 2 \le j \le N.$$
 (2.31)

A solução é obtida inicialmente pelo cálculo de $x_{i,N}$ e a seguir diminuindo o índice j até alcançar $x_{i,1}$

$$X_{i,N} = q_{N}$$
 (2.32)

$$X_{i,j} = q_j - P_j X_{i,j+1}$$
 (2.33)

Após o cálculo dos $X_{i,j}$ utiliza-se o método clássico do ponto de bolha (<u>5ª decisão</u>) para a obtenção do perfil de temperatura na coluna. Este método será objeto de análise no item 2:4.1.5.

Conhecidos X_{i,j}, Y_{i,j}, T_j e a pressão na coluna (especificada) calcula-se as entalpias específicas das correntes de vapor e líquido, (item 2.4.2) determinando H_i e h_i.

Finalmente, (<u>6ª decisão</u>), substituindo a equação (2.16)
 no balanço de entalpia (2.2) determinamos o novo perfil de V_j,
 simultaneamente para todos os estágios.

A solução é iterativa; todas estas etapas são repet<u>i</u> das até atingir a faixa de tolerância. O critério de tolerância utilizado por WANG-HENKE¹¹ é baseado no perfil de temperatura.

$$\sum_{j=1}^{N} \Delta T_{j}^{2} = \sum_{j=1}^{N} \left[(T_{j})_{k} - (T_{j})_{k-1} \right]^{2} \le \varepsilon = 0,001.N \quad (2.34)$$

onde N = número de estágios de equilíbrio da coluna e o subscrito k refere-se ao número da iteração.

O critério de tolerância aqui utilizado é o mesmo de WANG-HENKE ($\varepsilon = 0,001$ N), mas considerando não só o quadrado do resíduo em cada iteração do perfil de temperatura como também o quadrado do resíduo no perfil de vazão de líquido, ou seja:

$$\sum_{j=1}^{N} \Delta T_{j}^{2} + \sum_{j=1}^{N} \Delta L_{j}^{2} = \sum_{k=1}^{N} \left[(T_{j})_{k} - (T_{j})_{k-1} \right]^{2} + \sum_{k=1}^{N} \left[(L_{j})_{k} - (T_{j})_{k-1} \right]^{2}$$

37

$$-(L_{j})_{k-1}^{2} \leq \varepsilon = 0,001.N$$
 (2.34a)

O diagrama de blocos do método é apresentado no An<u>e</u> xo A.

2.3.3 - Método Alternativo - Estágios Reais

A consideração de estágios reais no método alternativo anterior é feita através da introdução da eficiência de va por de Murphree.

Da definição de Murphree, equação (2.7) (considerando estágio 1 o condensador e estágio N o refervedor):

$$n_{i,j} = \frac{Y_{i,j} - Y_{i,j+1}}{Y_{i,j}^* - Y_{i,j+1}}, \qquad (2.7)$$

ou

$$Y_{i,j} = (1 - n_{i,j}) Y_{i,j+1} + n_{i,j} Y_{i,j}^*$$

Através de sucessivas substituições, a equação (2.7) permite expressar a composição do vapor em função da composição do líquido dos pratos imediatamente inferiores. Em relação ao prato j tem-se:

$$Y_{i,j+1} = (1 - \eta_{i,j}) Y_{i,j+2} + \eta_{i,j} Y_{i,j+1}^*$$
$$Y_{i,j+2} = (1 - \eta_{i,j}) Y_{i,j+3} + \eta_{i,j} Y_{i,j+2}^*$$

$$Y_{i,j+3} = (1 - \eta_{i,j}) Y_{i,j+4} + \eta_{i,j} Y_{i,j+3}^*$$

$$Y_{i,N} = K_{i,N} X_{i,N}$$
 para o refervedor.

O refervedor, estágio N é considerado como um estágio de equilíbrio.

Cada uma destas equações pode ser substituída na sup<u>e</u> rior para eventualmente eliminar-se todos os termos em Y do s<u>e</u> gundo membro, ficando

$$Y_{i,j} = f(X_{i,j}, X_{i,j+1}, X_{i,j+2}, \dots, X_{i,N})$$
 (2.35)

A diferença em relação ao modelo de estágios de equi líbrio anterior é que no balanço de massa dos componentes, ao invés da simples substituição Y_{i,j} = K_{i,j} X_{i,j}, agora os "Y" são uma função mais complexa da eficiência do prato, da constan te de equilíbrio e da composição do líquido nos pratos inferio res.

A matriz resultante apresenta a mesma forma da (2.25), só que não é mais tridiagonal, mas sim "supertriangular"

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\ 0 & a_{32} & a_{33} & \cdots & a_{3n} \\ 0 & 0 & a_{j,j-1} & a_{jj} & \cdots & a_{jn} \\ 0 & 0 & 0 & a_{n,n-1} & a_{nn} \\ x_{i,n} & x_{i,n} \\ a_{n} \end{pmatrix}$$
(2.36)

HUBER¹⁶ apresenta um algoritmo de resolução da matriz supertriangular similar ao da matriz tridiagonal.

Para
$$j = N, N-1, N-2, \dots 2$$
 define-se

$$g_{j} = \frac{d_{j}}{a_{j,j}}$$
 e $h_{j} = -\frac{a_{j,j-1}}{a_{j,j}}$ (2.37)

Para cada j, tem-se os elementos da matriz; os elemen tos com asteriscos referem-se aos novos elementos da matriz,os restantes são os valores presentes.

$$S_{m,j}^{*} = S_{m,j-1} + S_{m,j}h_{j} m = 1, 2, 3, ... j-1$$
 (2.38a)

$$f_m^* = f_m - S_{m,j} g_j$$
 . $m = 1, 2, 3, ... j-1$ (2.38b)

A solução é obtida inicialmente pelo cálculo de

$$X_1 = \frac{f_1}{S_{1,1}}$$
 e por substituição sucessiva. (2.39)

$$X_{j} = g_{j} + h_{j} X_{j-1}$$
 $j = 2, 3, ... N$ (2.40)

Um dos problemas encontrados neste método é que, de pendendo do número de estágios da coluna, o mesmo pode levar a um tempo de computação muito grande, visto que o número de po<u>s</u> síveis elementos diferentes de zero para a matriz supertriangular é $\frac{N^2}{2}$ + N-1. Este problema pode ser reduzido desprezando-se determinados elementos da matriz sem muito prejuizo na precisão dos resultados. Para cada linha da matriz (2.36) os elementos diminuem rapidamente da esquerda para a direita, pois cada el<u>e</u> mento é aproximadamente (1 - n) vezes o elemento anterior. Expe periências realizadas por HUBER¹⁶ em colunas de até 200 pratos,d<u>e</u> monstram que para eficiências em torno de 70% pode-se consid<u>e</u> rar apenas 15 elementos da linha e desprezar-se o restante sem introduzir grandes erros no resultado.

A metodologia restante é análoga a do caso de está gios de equilíbrio. Com base nos valores calculados de X_i aju<u>s</u> tam-se as vazões e temperaturas nos estágios até convergir para a solução.

O diagrama de blocos do método é semelhante ao apr<u>e</u> sentado no anexo A, com a substituição do algoritmo de Th<u>o</u> mas para a matriz tridiagonal pelo algoritmo de Huber.

2.3.4 - Método de Naphtali-Sandholm. Solução simultanea global

O princípio básico do método de Naphtali-Sandholm é a resolução simultânea global de todas as equações do modelo. As equações do balanço de massa, energia e equilíbrio são agrup<u>a</u> das por estágio e linearizadas, gerando uma matriz tridiagonal, que é resolvida através do método de convergência de Newton - R<u>a</u> phson.

A metodologia de tratamento das equações visando sua resolução simultânea global implica numa abordagem diferente da apresentada no método alternativo. Torna-se necessário a defin<u>i</u> ção de funções discrepâncias, F_k (i,j), associadas aos balanços de massa (k=1), energia (k=2) e as relações de equilíbrio(k=3), que quantificam os erros cometidos a cada iteração. A solução é obtida quando as variáveis das funções discrepâncias as de<u>i</u> xam dentro de um critério de tolerância admitido.

Descrevem-se estas funções aplicadas à representação

de estágio da Figura 2.2, alterando-se a estrutura de variáveis para facilitar a aplicação do método. O estágio é considerado como adi<u>a</u> bático; a inculsão de um fator que justifique a transferência de calor constitui apenas uma parcela adicional nas equações do balanço de energia, não alterando em nada a metodologia utiliz<u>a</u> da.



FIGURA 2.2a - Representação esquemática de um estágio genérico.

onde

1	-	vazão	molar	đo	CON	npor	nente	na	fase	liqu	ıida	a
z	=	vazão	molar	do	CON	apor	nente	ali	menta	aão		
R	Ħ	vazão	molar	tot	al	da	reti	rada	late	eral	na	forma
		líquió	la									
W	=	vazão	molar	tot	al	da	reti	cada	late	eral	na	forma
		vapor										

 H_{F} = entalpia molar total da alimentação

v = vazão molar do componente na fase vapor

- Função Discrepância Balanço de Massa por componente:

$$F_{1(i,j)} = [1 + \frac{R_{j}}{L_{j}}] \quad l_{i,1} + [1 + \frac{W_{j}}{V_{j}}] \quad v_{i,j} - v_{i,j-1} - l_{i,j+1} - \frac{1}{L_{j}}] \quad j = 2, 3, ... N-1 \quad (2.41)$$

$$i = 1, 2, ... NC$$

$$F_{1(i,1)} = (1 + \frac{R_{1}}{L_{1}}) \quad l_{i,1} + (1 + \frac{W_{1}}{V_{1}}) \quad v_{i,1} - l_{i,2} - z_{i,1} \quad (2.42)$$

$$F_{1(i,N)} = (1 + \frac{R_{N}}{L_{N}}) \quad l_{i,N} + (1 + \frac{W_{N}}{V_{N}}) \quad v_{i,N} - v_{i,N-1} - z_{i,N}$$
(2.43)

onde o produto de topo é V_N (destilado) e L₁, o produto de fundo.

- Função Discrepância Balanço de Entalpia:

$$F_{2(j)} = (1 + \frac{R_j}{L_j}) h_j + (1 + \frac{W_j}{V_j}) H_j - H_{j-1} - h_{j+1} - H_F_j$$
(2.44)
$$j = 2, 3 \dots N-1$$

As funções discrepâncias para o refervedor $F_{2(1)} = pa$ ra o condensador, $F_{2(N)}$ dependem das variáveis especificadas . Se o calor removido no condensador, Q_N , e o calor fornecido no refervedor, Q_1 , forem especificados, então $F_{2(1)} = F_{2(N)}$ são geradas das equações dos balanços nos estágios 1 e N, respect<u>i</u> vamente:

$$Q_1 = (1 + \frac{R_1}{L_1}) h_1 + (1 + \frac{W_1}{V_1}) H_1 - h_2 - H_{F_1}$$
 (2.45)

$$-Q_{N} = (1 + \frac{R_{N}}{L_{N}}) h_{N} + (1 + \frac{W_{N}}{V_{N}}) H_{N} - H_{N-1} - H_{F_{N}}$$
 (2.46)

Se Q_1 e Q_N não forem conhecidos, utiliza-se (2.45) e (2.46) para seus respectivos cálculos, e as funções discrepân cias são dadas por:

$$F_{2(1)} = \sum_{i=1}^{\Sigma} 1_{i,1} - L_{1}$$
 (2.47)

$$F_{2(N)} = \sum_{i} l_{i,N} - L_{N}$$
 (2.48)

- Função Discrepância Associada as Relações de Equil<u>í</u> brio Termodinâmico.

A eficiência de Murphree equação 2.7 colocada em ter mos das variáveis 1 e v, respectivamente vazão molar do compo nente na fase líquida e vapor é dada por:

$$\frac{\eta_{i,j} K_{i,j} l_{i,j}}{L_{j}} - \frac{V_{i,j}}{V_{j}} + \frac{(1 - \eta_{i,j}) V_{i,j-1}}{V_{j-1}} = 0, \quad (2.49)$$

multiplicando-se cada termo por V_j , pode-se definir a seguinte função discrepância associada as relações de equilíbrio

$$F_{3}(i,j) = \eta_{i,j} K_{i,j} \frac{V_{j} l_{i,j}}{L_{j}} - V_{i,j} + (1 - \eta_{i,j}) V_{i,j-1} \frac{V_{j}}{V_{j-1}}$$

$$j = 1, 2, ... N$$

$$i = 1, 2, ... NC$$
(2.50)

O refervedor, analogamente ao método anterior, é con siderado como sendo um estágio de equilíbrio,

 $n_{1,i} = 1$ i = 1, 2, ... NC (2.51)

Conforme já descrito, este conjunto de equações não

define uma única operação da coluna, na utilização deste método especificam-se normalmente as seguintes variáveis:

- alimentação (vazão, composição e entalpia)

- localização do prato de alimentação
- pressão na coluna (constante)
- número total de estágios
- razão de refluxo
- vazão e fase das retiradas laterais
- vazão de destilado
- eficiência nos vários estágios.

As funções discrepâncias $F_{K(i,j)}$ para $K = 1, 2 \in 3 de$ vem ser satisfeitas dentro de um critério de tolerância pelas variáveis independentes $v_{i,j}$, $l_{i,j} \in T_j$.

O problema é consistente :tem-se N.NC variáveis cor respondentes a $v_{i,j}$, N.NC de $l_{i,j}$ e N de T_j , num total de N(2NC + 1) variáveis e também N(2NC + 1) equações, a saber, N de $F_2(j)$, N.NC de $F_1(i,j)$ e N.NC de $F_3(i,j)$.

Estas equações são resolvidas por Newton-Raphson e segundo NAPHTALI¹⁷, se as equações e variáveis forem agrupadas por pratos, a matriz das derivadas parciais necessárias no méto do de Newton-Raphson assume uma forma de fácil resolução e r<u>e</u> duz bastante o número de cálculos e espaço de memória necessá rio. É esta economia que torna o método aplicável.

Definindo,

$$\overline{\mathbf{x}} = \begin{pmatrix} \overline{\mathbf{x}}_1 \\ \mathbf{x}_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ \mathbf{x}_n \end{pmatrix} e \overline{\mathbf{F}} = \begin{pmatrix} \overline{\mathbf{F}}_1 \\ \overline{\mathbf{F}}_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ \overline{\mathbf{F}}_n \end{pmatrix}$$
(2.52)

com \bar{x}_1 e \bar{F}_j respectivamente os vetores das variáveis e das fun ções discrepâncias no prato j, ou

$$\bar{\mathbf{x}}_{j} = \begin{pmatrix} \mathbf{v}_{1,j} \\ \mathbf{v}_{2,j} \\ \mathbf{i} \\ \mathbf{v}_{NC,j} \\ \mathbf{x}_{1,j} \\ \mathbf{x}_{2,j} \\ \mathbf{i} \\ \mathbf{v}_{NC,j} \\ \mathbf{x}_{NC,j} \\ \mathbf{x}_{NC,j} \\ \mathbf{x}_{NC,j} \\ \mathbf{x}_{NC+1,j} \\ \mathbf{x}_{NC+2,j} \\ \mathbf{x}_{NC+2,j} \\ \mathbf{x}_{NC+3,j} \\ \mathbf{x}_{NC+3,j} \\ \mathbf{x}_{NC+1,j} \\ \mathbf{x}_{NC+3,j} \\ \mathbf{x}_{NC+3,j} \\ \mathbf{x}_{NC+1,j} \\ \mathbf{x}_{NC+3,j} \\ \mathbf{x}$$

e aplicando-se o método de Newton-Raphson a x e F obtem-se:

$$\overline{\mathbf{x}}^{k+1} = \overline{\mathbf{x}}^k - \frac{\overline{\mathbf{F}}^k}{(\frac{d\overline{\mathbf{F}}^k}{d\mathbf{x}})} \quad e \quad \overline{\mathbf{x}}^{k+1} = \overline{\mathbf{x}}^k + \overline{\Delta \mathbf{x}}^{k+1} , \quad (2.54)$$

 $\log o \quad (\frac{\overline{dF}^{k}}{dx}) \quad \overline{\Delta x}^{k+1} = -\overline{F}^{k} , \qquad (2.54a)$

e Δx^{k+1} é a correção calculada para a obtenção dos novos valores de \bar{x}^{k+1} .

A matriz $(\frac{d\overline{F}^k}{dx})$ é a matriz jacobiana de \overline{F} na iteração k, ou seja a matriz das derivadas parciais de todas as funções discrepâncias em relação a todas as variáveis presentes em \overline{x}^k .



onde

$$(\frac{d\bar{F}_{1,j}}{dx_{1,1}}, \frac{d\bar{F}_{1,j}}{dx_{1,2}}, \dots, \frac{d\bar{F}_{1,j}}{dx_{1,2,NC+1}}) = (\frac{d\bar{F}_{2,j}}{d\bar{F}_{2,j}}, \frac{d\bar{F}_{2,j}}{dx_{1,1}}, \dots, \frac{d\bar{F}_{2,j}}{dx_{1,2}}, \dots, \frac{d\bar{F}_{2,j}}{dx_{1,2,NC+1}})$$
(2.56)
$$(\frac{d\bar{F}_{2NC+1,j}}{dx_{1,1}}, \frac{d\bar{F}_{2NC+1,j}}{dx_{1,2}}, \frac{d\bar{F}_{2NC+1,j}}{dx_{1,2,NC+1}}$$

As funções discrepâncias relacionadas com os balanços de massa, energia e relações de equilíbrio, para o prato j en globam somente variáveis dos pratos j-1, j e j+1. Portanto as derivadas parciais das funções para os outros pratos são zero e a matriz jacobiana resultante apresenta uma estrutura de bloco tridiagonal.

$$\operatorname{com} A_{j} = \frac{dF_{j}}{dx_{j-1}}, \quad B_{j} = \frac{dF_{j}}{dx_{j}} \quad e \quad C_{j} = \frac{dF_{j}}{dx_{j+1}}$$

. 5

As derivadas parciais, de todas as funções discrepâncias do prato j em relação a todas as variáveis dos pratos j-1, j e j+1 es tão desenvolvidas no anexo B.

A matriz jacobiana permite rápida solução por elimin<u>a</u> ção de blocos¹⁸.

$$\begin{bmatrix} \frac{dF}{dx} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} U \end{bmatrix} \quad \text{com} \qquad (2.58)$$

$$\begin{bmatrix} L \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} I & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \beta_2 & I & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \beta_3 & I & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & \beta_{n-1} & I \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \beta_N & I \\ \end{bmatrix} \qquad (2.59)$$

$$[U] = \begin{pmatrix} \alpha_{1} & C_{1} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \alpha_{2} & C_{2} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{3} & C_{3} & 0 & \dots & \ddots \\ \vdots & & & & 0 & \alpha_{N-1} & C_{N-1} \\ 0 & \dots & 0 & & \alpha_{N} \end{pmatrix}$$
(2.60)

48

onde I é a matriz identidade e os α_i e β_i são dados por:

com $\beta_{\mbox{i}}$ sendo calculado pelo método de eliminação de Gauss.

A resolução de (2.54) pode ser realizada através das equações de recorrência:

$$[G_{1}^{k}] = [-F_{1}^{k}]$$

$$[G_{2}^{k}] = [-F_{2}^{k}] - [\beta_{2}^{k}] \cdot [C_{1}^{k}]$$

$$(2.62)$$

$$\vdots$$

$$[G_{N}^{k}] = [-F_{N}^{k}] - [\beta_{N}^{k}] \cdot [C_{N-1}^{k}]$$

e a correção do novos valores de x fica

 $[\Delta \bar{x}_{N}^{k+1}] = [G_{N}^{k}] \cdot [\alpha_{N}^{k}]^{-1}$

$$[\Delta \bar{\mathbf{x}}_{N-1}^{k+1}] = [\mathbf{G}_{N-1}^{k} - \mathbf{C}_{N-1}^{k} \cdot \mathbf{X}_{N}^{k}] \cdot [\alpha_{N-1}^{k}]^{-1}$$

$$\vdots$$

$$[\Delta \bar{\mathbf{x}}_{1}^{k+1}] = [\mathbf{G}_{1}^{k} - \mathbf{C}_{1}^{k} \cdot \bar{\mathbf{X}}_{2}^{k}] \cdot [\alpha_{1}^{k}]^{-1}$$

Para a inicialização dos cálculos devem ser estimados valores iniciais para todas as variáveis. O critério de conver gência indicado por NAPHTALI¹⁷ e aqui utilizado é a soma dos quadrados das funções discrepância. A solução é obtida quando este valor for menor que um determinado resíduo fixado em 0.1; valor este que se mostrou satisfatório.

O diagrama de blocos do método encontra-se no anexo C.

2.4 - Relações Termodinâmicas

2.4.1 - Formulação do equilíbrio de fases multicomponente

O conhecimento do equilíbrio de fases constitui uma etapa fundamental na simulação de colunas. A determinação do equilibrio através unicamente de técnicas experimentais requer considerável experiência e habilidade do profissional e como o número de possibilidades de misturas líquido-vapor em processos de separação é bastante grande, não se encontram disponíveis na literatura dados experimentais para uma significante fração des te número. É este um estímulo à aplicação da termodinâmica ao cálculo das relações de equilíbrio de fases. SMITH-VAN NESS¹⁹ deixam bem claro: a termodinâmica não gera dados, fornece so mente a estrutura matemática que possibilita a otimização de

quaisquer dados que sejam conhecidos. Ela constitui a base da correlação sistemática, da extensão, da generalização, da estimativa e da interpretação de dados. Além disto, ela fornece os meios mediante os quais as previsões das diversas teorias da fisica molecular e da mecânica estatística podem ser aplicadas para fins práticos.

O tratamento termodinâmico a ser utilizado deve reque rer poucos dados experimentais, ser de fácil aplicação e, sem pre que possível, basear-se em princípios teóricos, tornando confiáveis as diferentes interpretações e extrapolações em rela ção as propriedades do sistema: temperatura, pressão e composi ção.

O critério termodinâmico que deve ser satisfeito para o equilíbrio entre uma fase vapor e uma fase líquida, na mesma temperatura e pressão, é dado pelo sistema de equações:

$$f_{i}^{V} = f_{i}^{L}$$
 para i = 1, 2, ... NC , (2.63)

onde

 f_i^V = fugacidade do componente i na fase vapor e f_i^L = fugacidade do componente i na fase líquida.

Para o cálculo do equilíbrio de fases de um sistema com NC componentes tem-se um total de 2NC variáveis, a saber,T, P, NC-1 frações molares na fase líquida e NC-1 frações molares na fase vapor, e um total de NC equações (2.63).

A aplicação da equação (2.8) fornece:

 $N_{t} = 2NC - NC = NC$, ou seja,

no estado de equilíbrio, apenas NC entre as 2NC variáveis são

independentes. Especificadas NC variáveis, as NC variáveis res tantes podem ser determinadas pela resolução do sistema de equ<u>a</u> ções do equilíbrio (2.63).

As equações (2.63) são de pouca utilização prática, a menos que as fugacidades possam ser relacionadas com quantid<u>a</u> des acessíveis experimentalmente (X, Y, T,P). Esta relação é obtida através da introdução de duas funções auxiliares, o co<u>e</u> ficiente de fugacidade ψ_i , e o coeficiente de atividade, γ_i . D<u>i</u> ferentes metodologias^{19,20,21,22} podem ser utilizadas para a determinação destes coeficientes. Os métodos aqui testados são descritos a sequir.

2.4.1.1 - Cálculo do coeficiente de fugacidade

Para um componente i na fase vapor o coeficiente de fugacidade é definido por:

$$\psi_{i} = \frac{f_{i}^{V}}{Y_{i}P} \quad (2.64)$$

Utilizando a equação virial de estado, truncada após o segundo termo, obtem-se¹⁹:

$$\ln \psi_{i} = \frac{P}{RT} \begin{pmatrix} 2 \Sigma Y_{j} B_{i,j} - B \end{pmatrix}, \qquad (2.65)$$

com

$$B = \sum \sum Y_{i} Y_{j} B_{i,j} ; i e j = 1, 2, ... NC , (2.66)$$

i j

onde B_{i,j} representa a interação entre as moléculas dos componentes i e j.

Convém ressaltar que a dificuldade encontrada na uti

lização da equação (2.65) é quanto a ausência na literatura dos parâmetros necessários para sua resolução, principalmente quan do ácidos carboxílicos estão presentes, neste caso os coeficien tes de fugacidade são calculados através da teoria química²⁰. Para fluidos a pressões mais altas, normalmente utiliza-se a equação de estado de REDLICH -KWONG, ao invés da virial. A pressão em que se passa de uma para outra depende da substância e da temperatura do sistema²⁵.

Na utilização da equação (2.65) torna-se necessário a determinação do coeficiente virial $B_{i,j}$, o qual por sua vez é função da temperatura. Uma correlação bastante simples e muito utilizada é a modificação apresentada por TSONOPOULOS²³ à correlação de PITZER e CURL . Uma segunda correlação, mais genera lizada do que a de TSONOPOULOS, foi apresentada por HAYDEN e O'CONNELL²⁴.

A comparação entre valores experimentais e previstos para algumas substâncias puras, através das duas correlações, foi feita por TSONOPOULOS²³, que conclui por ligeira superiorid<u>a</u> de de sua correlação. Portanto, para misturas não associadas ou fracamente associadas, como é o caso da mistura etanol-água, utilizou-se aqui a simples correlação de TSONOPOULOS.

Para a mistura etanol, água, ácido acético e impure zas utilizou-se a correlação generalizada de HAYDEN e O'CONNELL.

Estas duas correlações, juntamente com a correlação de Pitzer-Curl estão apresentadas no anexo D.

2.4.1.2 - Cálculo do coeficiente de atividade

O coeficiente de atividade para um componente i na

fase líquida é definido por:

$$\gamma_{i} = \frac{f_{i}^{L}}{f_{i}^{OL} x_{i}} \qquad (2.67)$$

Esta equação relaciona a fugacidade do componente i na fase líquida, f_i^L , com a fração molar, X_i , e a fugacidade no estado de referência f_i^{OL} .

ŀ

¥

Os coeficientes de atividade estão diretamente rel<u>a</u> cionados com a energia molar em excesso de Gibbs, g^E,definida¹⁹ por

$$g^{E} = R.T. \sum_{i} X_{i} . \ln \gamma_{i} , \qquad (2.68)$$

ou utilizando um modelo matemático, baseado em considerações mo leculares que expresse a energia em excesso de Gibbs, em função da composição.

$$\ln \gamma_{i} = \frac{1}{RT} \frac{\partial (n_{t} g^{E})}{\partial n_{i}}, \qquad (2.69)$$

onde n; é o número de moles e

$$n_{t} = \sum_{j=1}^{n} n_{j} \qquad e \qquad X_{i} = \frac{n_{i}}{n_{t}} \qquad (2.70)$$

Dentre os modelos existentes na literatura que apr<u>e</u> sentam a vantagem de previsão do equilíbrio líquido-vapor mult<u>i</u> componente utilizando somente informações experimentais de si<u>s</u> temas binários, os mais utilizados²⁰ são o de Wilson, NRTL e, UNIQUAC.

O modelo UNIQUAC de ABRAMS, modificado por ANDER SON, dado abaixo, é um dos que apresenta menores desvios no cálculo do equilíbrio²⁵ e será aqui utilizado.

$$\ln \gamma_{i} = \ln \frac{\Phi_{i}}{X_{i}} + \left(\frac{Z_{e}}{2}\right) q_{i} \ln \frac{\Theta_{i}}{\Phi_{i}} + l_{i} - \frac{\Phi_{i}}{X_{i}} \sum_{j} X_{j} l_{j} - q_{i}'.$$

$$\lim_{j} (\Sigma \theta_{j}^{*} \tau_{j,i}) + q_{i}^{*} - q_{i}^{*} \sum_{j} \frac{\theta_{j}^{*} \tau_{i,j}}{\sum \theta_{K}^{*} \tau_{K,j}} ,$$
 (2.71)

$$\tau_{j,i} = \exp(-\frac{a_{j,i}}{T}) \quad e \quad \tau_{i,j} = \exp(-\frac{a_{i,j}}{T}) \quad (2.72)$$

$$l_{j} = \frac{z_{e}}{2}(r_{j} - q_{j}) - (r_{j} - 1)$$
 (2.72a)

$$\Phi_{i} = \frac{r_{i} X_{i}}{\sum r_{j} X_{j}}$$
(2.72b)

$$\theta_{i} = \frac{q_{i} X_{i}}{\sum q_{j} X_{j}} \qquad e \qquad \theta_{i} = \frac{q_{i} X_{i}}{\sum q_{j} X_{j}} \qquad (2.72c)$$

Os parâmetros r, q, q' e Z_e são constantes relaciona das com a estrutura molecular dos componentes puros e são lista dos por PRAUSNITZ²⁰.

Os parâmetros binários a_{j,i} e a_{i,j} são ajustáveis a partir de dados experimentais e são funções da temperatura. No<u>r</u> malmente, contudo, devido a inexistência na literatura de corr<u>e</u> lações que exprimem a variação deste parâmetro com a temperat<u>u</u> ra, esta dependência é desprezada.

Para o binário etanol (i) e água (j), tem-se²⁵ dis ponível a seguinte dependência com a temperatura

onde

$$a_{i,i} = -1318 + 0,662.10^6 T^{-1} - 0,781.10^8 T^{-2}$$
 (2.73)

$$a_{j,i} = 1165 - 0,103.10^6 T^{-1} - 0,575.10^8 T^{-2}$$
 (2.73a)

Portanto, a menos do binário etanol-água, a_{i,j} e a_{i,i} são considerados independentes da temperatura.

Na ausência de parâmetros binários $a_{i,j} e a_{j,i}$ na l<u>i</u> teratura, mas existindo dados experimentais disponíveis dos <u>pa</u> res binários (por exemplo dados de equilíbrio líquido-vapor, azeotrópicos, coeficientes de atividade a diluição infinita, etc.) é possível estimar-se $a_{i,j} e a_{j,i}$ através, por exemplo, do princípio da máxima verossimilhança²⁰.

Agora, na ausência de a_{i,j} e a_{j,i} e também de dados experimentais, para soluções não eletrolíticas e pressões não <u>e</u> levadas os mesmos podem ser estimados através do conceito de contribuições de grupo.

Estimativas de propriedades termodinâmicas de mistu ras líquidas através de contribuições de grupos foram inicial mente sugeridas por LANGMUIR, DEAL e finalmente WILSON-DEAL que aplicaram o método de contribuição de grupos na determinação do coeficiente de atividade. Baseados nestas idéias, FREDENSLUND e co-autores²¹ desenvolveram o método UNIFAC (Functional - group activity-coefficients).

A dificuldade encontrada na utilização do Método UNIFAC é que a cada determinação do coeficiente de atividade tem-se que relacionar os diferentes grupos funcionais para cada componente da mistura, o que acaba gerando um tempo excessivo de computação, dispendido nos cálculos do equilíbrio. Isto pode ser evitado utilizando-se o método UNIFAC apenas para a deter minação dos parâmetros binários dos modelos UNIQUAC ou WILSON²⁰, e subsequente utilização destes modelos para toda a faixa de tem peratura e composição.

Esta determinação é feita, se todos os parâmetros de interação de grupos forem disponíveis na literatura²¹, atr<u>a</u> vés do cálculo do coeficiente de atividade do componente i à diluição infinita no componente j, para todos os pares i-j na mistura multicomponente, a duas temperaturas; a temperatura de saturação do menos volátil e a de saturação do mais volátil.

Com estes coeficientes de atividade à diluição inf<u>i</u> nita obtem-se os parâmetros $\tau_{j,i}$ da equação (2.72), através da seguinte linearização com a temperatura²¹:

$$\tau_{j,i} = A_{j,i}^{(0)} + A_{j,i}^{(1)} T . \qquad (2.74)$$

Os parâmetros binários $A_{j,i}^{(0)} e A_{j,i}^{(1)}$ serão os novos parâmetros binários UNIQUAC obtidos do método UNIFAC.

No processo de obtenção do álcool etílico a alimenta ção da primeira coluna de destilação da unidade de separação contém, além do binário etanol-água, uma série de outros compo nentes que são tratados como impurezas (ácido acético, álcool isoamilico, acetato de etila, isobutanol, CO₂, acetaldeído,etc). Para a determinação do coeficiente de atividade deste sistema multicomponente através do modelo UNIQUAC, por exemplo, são n<u>e</u> cessários os parâmetros binários para cada combinação dos compo nentes. Para algumas combinações existem dados experimentais, e os parâmetros binários UNIQUAC foram obtidos da literatura²⁰.Pa ra outras, não foram encontrados estes parâmetros, restando

então a alternativa de determinação dos mesmos através do mode lo UNIFAC.

ķ

Na Tabela 2.3 listam-se os parâmetros binārios UNIQUAC obtidos através do UNIFAC.

A descrição dos modelos UNIQUAC, Wilson e NRTL encontra-se $$\$ no Anexo E.

TABELA 2.3 - Parâmetros binários UNIQUAC obtidos do UNIFAC. Tem peraturas em Kelvin.

PAR BINÁRIO	^τ 12	^T 21			
etanol - álcool isoamílico (1) (2)	1.08 + .17х10 ⁻⁴ т	.86 + .22x10 ⁻⁴ T			
etanol - acetaldeído (1) (2)	18 + .61x10 ⁻³ T	$12.58 + .22 \times 10^{-1} T$			
acetato etila - água (1) (2)	$32 + .12 \times 10^{-3} T$.65 ÷ .50x10 ⁻³ T			
acetato etila - isobutanol (1) (2)	$1.06 + .12 \times 10^{-4} T$.91 + .10x10 ⁻⁴ T			
acetato etila - acetaldeido (1) (2)	.37 + .38x10 ⁻³ T	2.0484х10 ⁻³ т			
água – isobutanol (1) (2)	$.31 + .12 \times 10^{-2} T$.71 – .62х10 ⁻³ т			
água - acetaldeido (1) (2)	$-1.27 + .49 \times 10^{-2} T$	6.2413x10 ⁻¹ T			
al-isoamílico - isobutanol (1) (2)	.9711x10 ⁻⁴ T	$1.03 + .14 \times 10^{-4} T$			
al-isoamílico - acetaldeído (1) (2)	12.43 – .23х10 ⁻¹ т	$19 + .64 \times 10^{-3} T$			
acido acético - isobutanol (1) (2)	.35 + .55x10 ⁻³ T	1.84 – .88х10 ⁻³ т			
isobutanol - acetaldeído (1) (2)	10.84018xT	$22 + .7x10^{-3}$ T			

2.4.1.3 - Cálculo da fugacidade no estado padrão de um componen te condensável

O coeficiente de atividade fica completamente defini do somente se a fugacidade no estado padrão, f_i^{OL} , estiver clara mente definida. A definição de f_i^{OL} ē arbitrária e ditada por conveniência.

Para misturas a baixas pressões e longe das condições críticas os coeficientes de atividade podem ser considerados i<u>n</u> dependentes da pressão²⁰. Nestas condições é comum adotar-se c<u>o</u> mo referência o componente puro i a temperatura e pressão do equilibrio, ou seja:

$$f_{i}^{OL} = f_{i}^{S} \exp \int_{P_{i}^{S}}^{P} \frac{v_{i}^{L}}{RT} dP , \qquad (2.75)$$

onde $f_i^S = \psi_i^S P_i^S$ e

 ψ_{i}^{S} = coeficiente de fugacidade do componente i nas condições de saturação

 P_i^S = pressão de saturação.

Supondo-se que os volumes parciais dos componentes l<u>i</u> quidos sejam função apenas da temperatura, $\vec{v}_i^L = v_i^L$, tem-se:

$$\mathbf{f}_{i}^{\mathrm{OL}} = \psi_{i}^{\mathrm{S}} P_{i}^{\mathrm{S}} \exp\left(\frac{\mathbf{p} - \mathbf{p}_{i}^{\mathrm{S}}}{\mathrm{RT}}\right) \mathbf{v}_{i}^{\mathrm{L}} \qquad (2.76)$$

Para a determinação de ψ_{i}^{S} utilizou-se a equação v_{i} rial de estado e para a pressão de vapor, P_{i}^{S} , utilizou-se a

58

(2.75a)

equação de Antoine.

com :

O volume v_i foi calculado através da equação de Ra ckett modificada por SPENCER e DANNER. Esta equação, juntamente com a equação de pressão de vapor, é dada no anexo F.

Uma alternativa para a determinação de f_i^{OL} consiste em considerar como estado de referência a fugacidade do comp<u>o</u> nente líquido puro i a temperatura do sistema, corrigida a pre<u>s</u> são zero (para efeito de nomenclatura, f_i^{PO}).

PRAUSNITZ²⁰ obteve correlações para a fugacidade no estado padrão a pressão zero e numa faixa de temperatura de 200 K a 600 K utilizando os melhores dados de pressão de vapor disponíveis na literatura para fluidos puros. A correlação ger<u>a</u> da é da forma:

$$\ln f_{i}^{PO} = C_{1i} + \frac{C_{2i}}{T} + C_{3i}T + C_{4i} \ln t + C_{5i} T^{2} , \qquad (2.77)$$

onde os valores C_{1i}, C_{2i}, C_{3i}, C_{4i} e C_{5i}, constantes para cada fluído, estão listados na referência 20.

A relação entre f_i^{OL} e f_i^{PO} é obtida através do fator de correção de POYTING²⁰, ou para efeito de nomenclatura, apenas POY:

$$f_{i}^{OL} = f_{i}^{PO} (POY), \qquad (2.78)$$

$$POY = e^{\frac{P \cdot V_{i}}{RT}}$$
(2.78a)

Comparações entre as diferentes alternativas de utili zação da fugacidade no estado padrão são apresentadas adiante.
2.4.1.4 - Cálculo da fugacidade no estado padrão de um componen te considerado como não condensável

60

A distinção entre componentes condensáveis e não co<u>n</u> densáveis é arbitrária, devido ser função da faixa de temperat<u>u</u> ra para a qual são efetuados os cálculos. Aqui o CO₂ será cons<u>i</u> derado como um componente não condensável na faixa de temperat<u>u</u> ra em estudo.

Para um componente i não condensável numa mistura mul ticomponente, tem-se²⁰:

$$f_{i}^{L} = \gamma_{i}^{(Pr)} X_{i} H_{i,M}^{(Pr)} \exp \int_{Pr}^{P} \frac{\overline{v}_{i}^{L} dP}{RT} , \qquad (2.79)$$

onde a fugacidade no estado padrão corresponde a constante de HENRY²⁰, H^(Pr), estimada na temperatura do sistema e a uma dada pressão de referência.

Nas condições de diluição (X; << 1) tem-se:

$$\gamma_{i}^{(Pr)} \exp \int_{P_{i}}^{P} \frac{\overline{v}_{i}^{L} dP}{RT} = 1 . \qquad (2.80)$$

Substituindo (2.79), (2.80) e (2.64) em (2.63) obtem-

se:

$$\psi_{i} P Y_{i} = X_{i} H_{i,M}$$
 (2.81)

que corresponde a equação do equilíbrio para um soluto i (não

condensável) em uma mistura de solventes.

Pode-se estimar H_{i.M} através da aproximação

$$\ln H_{i,M} = \sum_{j=1}^{NC} \theta_j \ln H_{i,j} , \qquad (2.82)$$

onde a somatória se refere a todos os solventes e θ_j corresponde a fração superficial em base lívre de soluto²⁰.

A dificuldade na utilização da equação (2.82) consiste na determinação de $H_{i,i}$. Normalmente tem-se²⁰:

$$H_{i,j} = f_{i}^{OL} (\gamma_{i,j}^{\infty}) ,$$
 (2.83)

onde

$$\ln \frac{f_{i}^{OL}}{P_{C_{i}}} = 7.224 - 7.534 \left(\frac{T}{T_{C_{i}}}\right)^{-1} - 2.598 \ln \left(\frac{T}{T_{C_{i}}}\right) ,$$
(2.84)

e

$$\ln \gamma_{i,j}^{\infty} = \delta_{i,j}^{(0)} + \delta_{i,j}^{(1)} T^{-1}. \qquad (2.85)$$

A equação generalizada (2.84) corresponde a uma aproximação do efeito da temperatura na constante de HENRY. Portanto, se os parâmetros $\delta_{i,j}^{(0)} = \delta_{i,j}^{(1)}$ forem disponíveis, $H_{i,j}$ fica de terminado.

Na ausência dos parâmetros binários $\delta_{i,j}^{(0)} e \delta_{i,j}^{(1)}$ para o CO₂ em etanol e água, o valor de H_{i,j} para o sistema CO₂-água foi calculado pela equação de KRICHESVKY-ILINSKAYA²⁶, enquanto que para o sistema CO₂-etanol o valor de H_{i,j} foi estimado a partir da referência de WILHELM e BATTINO²⁷. 2.4.1.5 - Cálculo do equilíbrio de fases multicomponente

As relações termodinâmicas descritas anteriormente são convenientemente representadas nas equações do modelo da coluna através do coeficiente de distribuição ou constante de equil $\underline{1}$ brio, K_i, definida por:

$$K_{i} = (\frac{Y_{i}}{X_{i}})$$
, $i = 1, 2, ... NC$ (2.86)

ou, utilizando as equações de coeficiente de fugacidade, equa ção (2.64), e coeficiente de atividade, (2.67):

$$K_{i} = \frac{Y_{i}}{X_{i}} = \frac{Y_{i} f_{i}^{OL}}{P \psi_{i}} eq.$$
 $i = 1, 2, ... NC$ (2.87)

Os coeficientes de distribuição representam NC rela ções entre as 2NC variáveis (item 2.4.1). Para a resolução do problema especificam-se NC variáveis; as NC equações (2.87) são resolvidas nas variáveis restantes.

Embora se possam definir vários tipos de problemas, em função das diferentes combinações possíveis de variáveis, os problemas de cálculo de equilíbrio entre as fases líquido e va por, que apresentam maior interesse em processos de destilação são de dois tipos:

 Cálculo da temperatura e da composição no ponto de bolha¹⁹.

Determinação de T e $Y_1, Y_2, \dots Y_{NC-1}$ sendo especif<u>i</u> cados P e $X_1, X_2, \dots X_{NC-1}$.

2) Cálculo da temperatura e da composição no ponto de orvalho¹⁹. Determinação de T e $X_1, X_2, \dots X_{NC-1}$ sendo especif<u>i</u> cados P e $Y_1, Y_2, \dots Y_{NC-1}$.

Um bom procedimento de cálculo do equilibrio deve apresentar razoável precisão e rapidez de convergência. A preci são dos resultados é fortemente dependente da precisão dos da dos experimentais utilizados na obtenção dos parâmetros das cor relações termodinâmicas.

Uma comparação entre os valores previstos (de tempera tura e composição na fase vapor) e experimentais, utilizando di ferentes métodos de convergência, foi feita para o sistema biná rio etanol-âgua. Para o sistema multicomponente etanol-água e impurezas são apresentados apenas os valores previstos, devido a inexistência de dados experimentais para comparação (Tabela 2.4).

GIORDANO²⁵ através da integração da equação da coexi<u>s</u> tência testou a consistência termodinâmica dos dados de equil<u>í</u> brio líquido-vapor para o sistema etanol-água existentes na l<u>i</u> teratura. Os dados considerados consistentes são utilizados no ajuste de correlações para os coeficientes de atividades atr<u>a</u> vês do método da máxima verossimilhança. Os modelos testados f<u>o</u> ram: UNIQUAC, NRTL (2 e 3 parâmetros), Wilson (2 e 3 parâmetros), Van Laar, Margules (2 e 3 parâmetros), Redlich-Kister (2, 3, 4 e 5 parâmetros).

As equações UNIQUAC, Van Laar e Redlich-Kister-4 par<u>â</u> metros são as que melhor representam os dados experimentais. Destas três equações, no entanto, a que leva a menores desvios nos cálculos de equilíbrio é a UNIQUAC.

Neste sentido, para o cálculo do coeficiente de ativi dade em todas as situações aqui estudadas utilizou-se a equação UNIQUAC, com parâmetros binários considerados dependentes da temperatura apenas para o par etanol-água (tal como descrito <u>a</u> tràs). Portanto para os outros pares, estes parâmetros foram considerados independentes da temperatura e obtidos de <u>PRAUS-</u> NITZ²⁰, e na ausência destes, complementados pela Tabela 2.3.

As Tabelas 2.4 e 2.5 apresentam um exemplo de cálculo de equilíbrio para o sistema binário etanol-água, mais precisa mente o cálculo da temperatura e da composição no ponto de bo lha e subsequente comparação entre estes valores previstos e os experimentais utilizando dois procedimentos de convergência, o de "Newton-Raphson" e o da "Regula-Falsi", além de duas alterna tivas diferentes para se estimar a fugacidade no estado padrão, a primeira utilizando a correlação de Antoine para a pressão de vapor e a segunda através da correlação gerada por Praus nitz.

A Tabela 2.6 apresenta o cálculo do ponto de bolha para os estágios de números 3, 15, 36 e 37, de uma coluna de des tilação multicomponente com 37 pratos processando uma corrente de alimentação, nas condições indicadas na Tabela 2.7. Observar a acentuada queda de temperatura entre os pratos 36 e 37, devida à presença do CO_2 .

Analisando os resultados das Tabelas 2.4 e 2.5 con clui-se que:

- os desvios entre os valores calculados e experimental;

- os dois métodos de convergência são basicamente equivalentes com uma ligeira superioridade para o Newton-Raphson

TABELA 2.4 - Cálculo do ponto de bolha para o sistema binário etanol (1) - água (2) a P = 760 mm Hg. Dados experimentais isobáricos de KIRSCHBAUM, GERTSNER²⁶. Variação no método de convergência: (a) Newton-Raphson e (b) Regula-falsi.

'n

fase liquida X(1)	fase vapor experimental y(1)	fase vapor calculada y _c (1) ^a	temperatura calculada T ^a c	número de iterações necessárias a	fase vapor calculada y _c (1) ^b	temperatura calculada T ^b c	número de iterações necessárias b
.95	,9470	.9469	350.6953	3	.9484	350.7393	4
.9	.8998	.8991	350.6489	3	.9016	350.7295	4
.8	.8200	.8172	350.7542	3	.8204	350.8889	4
.7	.7500	.7499	351.0852	3	.7527	351.2568	4
.6	.7000	.6940	351.6028	3	.6957	351.8015	3 -
.5	.6520	.6471	352.2729	3	.6473	352.4946	4
.4	.6130	.6066	353.0791	4	.6052	353.3247	4
.3	.5770	.5688	354.0630	4	.5656	354.3350	4
.2	.5340	.5241	355,4905	4	.5194	355.7844	4 ,
.1	.4390	.4375	358.6265	3	-4320	358.8938	4
.05	.3240	.3289	362.5020	3	.3244	362.6851	4
		desvio médio de y=.0041	desvio médio de T=.3426		desvio médio de y=.0051	desvio médio de T=.5014	
		desvio máxímo de y=.0116	desvio máximo de T=.6455		desvio máximo de y=.0146	desvio máximo de T=.6895	€4

65

هيدن ا

TABELA 2.5 - Cálculo do ponto de bolha para o binário etanol (1) - água (2) a P = 760 mmHg.Dados experimentais isobáricos de JONES, SCHOEN, BORN e COLBURN²⁹. Variação na definição da fugacidade padrão - (a) equação 2.77; (b) equação 2.76.

fase líquida X(1)	fase vapor experimental y(1)	fase vapor calculada y _c (1) ^a	temperatura calculada T ^a c	nímero de iterações necessárias a	fase vapor calculada y _c (1) ^b	temperatura calculada . _T b c	número de iterações necessárias b
.840	.840	.847	351.2578	4	.848	351.3542	3
.673	.735	.735	351,7578	4	.734	351.8818	3
.514	.657	.655	352.7036	.4	.653	352.8491	4
. 440	.633	.624	353.2666	4	.622	353.4114	4
.385	.612	.603	353.7380	4	.601	353.8972	4
.288	.570	.567	354.7412	4	.564	354.8906	4
.230	.542	.541	355.5496	4	.539	355.6709	4
,176	.514	.510	356.6213	4	.509	356.6868	4
.124	.470	.465	358.2715	4	.467	358.2419	4
.054	.338	.333	362.9946	4	.341	362,7781	4
.180	.179	.163	368.4067	4	.173	368.2451	4
		desvio médio de y=.0054	desvio médio de T=.3408		desvio médio de y=.0052	desvio médio de T=.2855	
		desvio máximo de y=.0158	desvio máximo de T=.7551		desvio máximo de y=.0115	desvio máximo de T=.9717	

TABELA 2.6 - Determinação do ponto de bolha para quatro estágios (3, 15, 36 e 37) de uma coluna de destilação multicomponente.

- composição da corrente de alimentação descrita na Tabela 2.7.

- componentes: (1) etanol, (2) acetato de etila, (3) água, (4) álcool isoamílico,

(5) ácido acético, (6) isobutanol, (7) acetaldeído, (8) CO_2

pressão Kgf/cm²	fase líquida	fase vapor	temperatura de equilíbrio	n? de íterações	prato de coluna
1.78	X(1) = .0001 X(3) = .9996 X(5) = .0003	y(1) = .0007 y(3) = .9979 y(5) = .0014	389.0762	2	3
1.66	X(1) = .3561 $X(3) = .5860X(4) = .0498$ $X(6) = .0081$	y(1) = .5497 $y(3) = .4324y(4) = .0133$ $y(6) = .0046$	371.4224	2	15
1.45	X(1) = .8793 $X(2) = .0009X(3) = .1181$ $X(7) = .0017$	y(1) = .8979 $y(2) = .0030y(3) = .0919$ $y(7) = .0072$	360.8511	3	36
1.1	X(1) = .8763 $X(2) = .0021X(3) = .1141$ $X(7) = .0039X(8) = .0035$	y(1) = .1635 $y(2) = .0017y(3) = .0153$ $y(7) = .0067y(8) = .8128$	317.84	4	37

Componente vazão (Kg mol/minuto) 3 etanol (1) 10.020 . == acetato de etila (2) 0.002 = água (3) 341.167 **2**7 álcool isoamílico (4) 0.006 == ácido acético (5) 0.110 = isobutanol (6) 0.001 = acetaldeído (7) 0.004 ±= 0.199 CO₂ (8) ----

a

TABELA 2.7 - Corrente de alimentação da coluna de destilação multicomponente com 37 estágios.

> · · · · · · ·

quanto à rapidez de convergência;

as duas alternativas de definição da fugacidade no
 estado padrão são também equivalentes, com pequena superiorida
 de quando se utiliza a correlação de Antoine para a pressão de
 vapor.

Observou-se também que, para valores iniciais longe da solução,o método Regula-Falsi mostrou ser bastante inferior ao método de Newton-Raphson, quanto à rapidez de convergência.

Visando uma possível redução no tempo de computação, fator im portante na análise dinâmica da coluna verificou-se o erro introdu zido quando a tolerância de convergência (na variável S, corres pondente a somatória das frações molares na fase gasosa) é redu zida. Os resultados apresentados nas Tabelas 2.4, 2.5 e 2.6 fo ram obtidos para uma tolerância de 10^{-4} .

Inicialmente reduziu-se esta tolerância para 10^{-2} , o que mostrou ser inadequado (aumentou-se o desvio médio de "Y" e de "T" em cerca de 100%).Reduzindo-se para 10^{-3} , a precisão dos resultados praticamente permanece dentro da faixa de erros ex perimentais (o aumento no desvio médio de "Y" e de "T" foi mui to pequeno); por outro lado o tempo de computação (nº de iter<u>a</u> ções necessárias) demonstrou ser igual àquele consumido para a tolerância de 10^{-4} , o que nos levou a fixar a tolerância de co<u>n</u> vergência para o cálculo do equilibrio em 10^{-4} .

As propriedades utilizadas dos componentes puros e as constantes da diferentes correlações encontram-se nas referen cias 20 a 25.

2.4.2 - Cálculo de entalpias

with sec

Para a resolução das equações do balanço de energia da coluna é necessário o conhecimento das entalpias da fase $l\underline{i}$ quida (h) e da fase vapor (H).

A entalpia da fase vapor é dada por:

$$H = H^{I} + \Delta H , \qquad (2.88)$$

onde H^{I} é a entalpia da mistura de vapor ideal e ΔH corresponde a correção de entalpia para o vapor a temperatura T e pressão P em relação ao vapor ideal a mesma temperatura e composição.

A capacidade calorífica do vapor ideal será obtida pe la relação empírica apresentada por PRAUSNITZ²⁰

$$C_{P_{i}}^{0} = D_{1i} + D_{2i}/T + D_{3i} T + D_{4i} \ln T$$
, (2.89)

onde $C_{P_1}^0$ em joules/mole-K e T em K.

A entalpia do vapor puro ideal a temperatura T é toma da em relação a temperatura de referência T_O = 0 K

$$H_{i}^{I} = \int_{0}^{T} C_{P_{i}}^{0} dT.$$
 (2.90)

Substituindo (2.89) em (2.90) obtem-se:

$$H_{i}^{I} = D_{1i}(T - T_{o}) + D_{2i} \ln \left(\frac{T}{T_{o}}\right) + D_{3i} \left(\frac{T^{2} - T_{o}^{2}}{2}\right) + D_{4i}(T \cdot \ln T - T_{o} \ln T_{o} + T_{o} - T) \quad .$$
(2.91)

Para a mistura de vapor ideal com NC componentes:

$$H^{I} = \Sigma Y_{i} H_{i}^{I} . \qquad (2.92)$$

Substituindo (2.91) em (2.92) obtem-se:

$$H^{I} = \sum_{i=1}^{NC} Y_{i} [D_{1i}(T - T_{o}) + D_{2i} ln (\frac{T}{T_{o}}) + D_{3i} (\frac{T^{2} - T_{o}^{2}}{2}) +$$

+
$$D_{4i}$$
 (T ln T - T₀ ln T₀ + T₀ - T)] (2.93)

A entalpia de correção AH é calculada por²⁰:

$$\Delta H = \begin{cases} P \\ \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right) \right] P, Y \end{cases}$$
(2.94)

onde v é o volume molar da fase vapor.

Para avaliar a integral considerou-se a mistura como sendo não associada (proporcionalmente a quantidade de ácido acético presente é muito pequena) e utilizando a equação virial truncada no segundo termo (consideração, como já discutida, vá lida para pressões moderadas), obtendo-se

$$\Delta H = P \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} Y_{i} Y_{j} \left[B_{i,j} - T \frac{d B_{i,j}}{dT} \right], \qquad (2.95)$$

sendo B_{i,j} calculado pelo método de Tsnopoulos e as derivadas analiticamente (derívando a correlação de Tsnopoulos em relação a temperatura). Em misturas de vapor associadas, onde ocorre forte di merização, a determinação do $\Delta h_{associado}$ é feita através da teo ria química²⁰.

A entalpia da fase líquida é dada por:

$$h^{L} = h^{I} + \sum_{i=1}^{NC} X_{i} \overline{\Delta h}_{i}$$
, onde (2.96)

 h^{I} é obtido pela equação (2.93) com Y substituido por $X.\overline{\Delta h}_{i}$ é a entalpia residual do componente i na mistura líquida (em rel<u>a</u> ção ao componente i gás ideal à T do sistema).

Considerando a equação de Gibbs Helmholtz para exprimir a entalpia residual (Δh) , parâmetros binários (UNIQUAC)a_{i,j} e a_{j,i} independentes da temperatura e pressões moderadas, che ga-se a²⁰:

$$h^{L} = h^{T} + R \sum_{\substack{i=1 \\ j=1}}^{NC} \left[\frac{q_{i}^{\prime} X_{i}}{\sum_{\substack{j=1 \\ j=1}}^{NC} q_{j}^{\prime} X_{i}} \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j=1}}^{NC} \theta_{j}^{\prime} \tau_{j,i} a_{j,i} \right) \right] - R \sum_{\substack{i=1 \\ i=1}}^{NC} X_{i} \left(-C_{2i} + C_{3i} T^{2} + C_{4i} T + 2C_{5i} T^{3} \right) ,$$

$$(2.97)$$

com a entalpia de excesso dada por:

$$h^{E} = R \sum_{\substack{i=1\\j=1}}^{NC} \left[\frac{q_{i}^{*} X_{i}}{NC} \left(\sum_{\substack{j=1\\j=1}}^{NC} \theta_{j}^{*} \tau_{j,i} \theta_{j,i} \right) \right] \cdot (2.98)$$

A análise da influência da entalpia de excesso da fase líquida na simulação da coluna em regime estacionário é aprese<u>n</u> tada adiante.

2.5 - Resultados da simulação em regime estacionário

2.5.1 - Comparação dos métodos

Visando a análise dos métodos utilizados definiram-se duas configurações básicas de colunas a serem simuladas. Cada configuração foi analisada para dois casos básicos: estágios ideais e reais.

A primeira configuração é de uma coluna simples, sem retiradas laterais e processando uma mistura binária de etanolágua (Tabela 2.8).

TABELA 2.8 - Coluna simples, sem retiradas laterais.

CASO A (coluna simples, com estágios ideais)
- coluna com 34 pratos.
- composição da alimentação em bases molares, 6,67% de etanol e 93,33% de água (no sexto prato a partir do fundo)
- pressão constante da coluna de 760 mmHg.
- estágios ideais de equilíbrio ou seja n_{i,j} = n = 1. CASO B (coluna simples, com estágios reais)
- coluna com 34 pratos.
- composição da alimentação em bases molares, 6,67% de etanol e 93,33% de água (no sexto prato a partir do fundo)
- pressão constante da coluna de 760 mmHg.
- estágios reais, ou seja n_{i,j} = n = .7. A segunda configuração é de uma coluna complexa, com retiradas laterais, processando uma mistura multicomponente (Ta bela 2.9).

Ť

TABELA 2.9 - Coluna complexa, com retiradas laterais.

CASO C (coluna complexa com estágios ideais)
- coluna com 37 pratos.
- composição da alimentação (Tabela 2.7)
- retiradas laterais nos pratos 15 (drenagem líquida), 32(pro
duto-etanol) e 37 (drenagem vapor).
- variação linear de pressão nos estágios, com pressão no re
fervedor igual a 1,8 Kgf/cm^2 e no tambor de topo de 1,05 Kgf/cm^2 .
- Alimentação no 12º prato a partir do fundo.
- estágios ideais de equilíbrio, $\eta_{i,j} = \eta = 1$.
CASO D (coluna complexa com estágios reais)
- coluna com 37 pratos.
- composição da alimentação (Tabela 2.7)
- retiradas laterais nos pratos 15 (drenagem líquida), 32(pr <u>o</u>
duto-etanol) e 37 (drenagem vapor).
- variação linear de pressão nos estágios, com pressão no re
fervedor de 1,8 Kgf/cm ² e no tambor de topo de 1,05 Kgf/cm ² .
- estágios reais com $n_{i,j} = n = .7$.
- Alimentação no 12º prato a partir do fundo.

Os perfis em regime estacionário de temperatura e com posição para as colunas correspondentes aos Casos A e C, calcu lados utilizando-se o método de Naphtali-Sandholm e o método a<u>l</u> ternativo para estágios ideais, são apresentados nas Figuras 2.6 e 2.7 respectivamente.

Os perfis das Figuras 2.9 e 2.8 referem-se respectiva







b - utilizando o método alternativo para estágios
 de equilibrio.









b - utilizando o método alternativo para estágios reais.



a - utilizando o método de Naphtali-Sandholm b - utilizando o método alternativo para estágios reais.

mente aos Casos B e D, e foram obtidos utilizando o método de Naphtali-Sandholm e o método alternativo para estágios reais.

Analisando-se as Figuras 2.6 e 2.7 observa-se um com portamento semelhante para os perfis obtidos pelos dois métodos. Em termos de fração molar do etanol, tanto para o Caso A quan to para o Caso C verifica-se uma região inicial de pequena va riação (pratos 1 a 15), vindo a seguir uma região de rápida va riação (pratos 15 a 24) e por fim uma de variação lenta (24 até o último prato). O desvio apresentado pelos perfis, principal mente na região intermediária da coluna (15 a 24), deve-se em princípio às diferentes características de cada método, ou se ja, diferentes erros de truncamento, diferentes critérios đe convergência.

Um critério significativo de distinção entre os métodos citados diz respeito ao tempo dispendido nos cálculos. O mé todo de Naphtali-Sandholm convergiu em menos de vinte iterações para todas as situações, consumindo um tempo médio de CPU de aproximadamente 10 minutos, ao passo que o alternativo com está gios ideais, demonstrou ser mais lento, consumindo em média o do bro de tempo de CPU.

A comparação entre o método de Naphtali-Sandholm e o alternativo para o caso de colunas com estágios reais conduz a resultados semelhantes aos anteriores; observa-se contudo que o desvio apresentado entre os métodos para a região intermedi<u>á</u> ria da coluna é proporcionalmente maior, o que deve ser atribu<u>í</u> do à maneira como ambos os métodos levam em consideração o f<u>a</u> tor de eficiência de prato de Murphree.Enquanto que no método de Naphtali-Sandholm a eficiência é considerada de uma maneira

ração da eficiência gera uma matriz supertriangular, da qual se consideram apenas os 15 elementos de cada linha desprezando os posteriores.

É claro que a comparação entre os perfis obtidos na simulação com perfis experimentais seria de fundamental impor tância, não só para a análise da validade dos resultados mas também para a eventual obtenção de um fator de eficiência da co luna. Mas, na ausência de perfis experimentais e considerando que os métodos citados apresentam comportamento semelhante, con cluiu-se pela utilização na sequência deste trabalho do método de convergência mais rápida, com menor tempo de CPU, ou seja o de Naphtali-Sandholm.

2.5.2 - <u>Perfis estacionários obtidos pelo método de Naphtali-</u> <u>Sandholm para a fracionadora de álcool etílico multicom</u> <u>ponente</u>

A separação de uma mistura de NC componentes em NC pro dutos relativamente puros, através de um processo de destilação requer normalmente NC-1 colunas. Por exemplo, para se separar uma mistura de A, B e C em 3 correntes relativamente puras ne cessita-se de 2 colunas. A primeira para separar A da mistura B-C, e a segunda para separar B de C. Uma tal separação pode contudo também ser realizada numa única coluna, com A como produto de topo, B numa corrente lateral e C no fundo, implicando em uma economia de investimento (uma coluna x duas) e custos operacionais (menor consumo de utilidades e manutenção).

A utilização de uma única coluna com retiradas late rais depende da pureza desejada destas retiradas e, principal

mente, da volatilidade dos componentes e composição da alimenta ção, ou seja, ela é mais frequentemente usada para pequenas quan tidades de componentes muito pesado ou muito leve na alimenta ção.

A alimentação de uma coluna típica de produção de eta nol apresenta uma série de impurezas mais leve ou mais pesadas que o etanol. Neste sentido, além das correntes de fundo e de destilado (drenagem do topo) consideram-se outras duas correntes laterais na forma líquida, a primeira como retirada dos óleos fúseis (drenagem líquida) e a segunda como retirada de etanol. A configuração típica de uma tal coluna é apresentada na Tab<u>e</u> la 2.10.

Na Tabela 2.11 são apresentados os perfis de temper<u>a</u> tura e composição obtidos pelo método de Naphtali-Sandholm para esta coluna.

Analisando a composição da alimentação desta coluna e os perfis de temperatura e composição apresentados, nota-se que, entre as impurezas consideradas, o acetato de etila, o isobut<u>a</u> nol, o acetaldeido e o álcool isoamílico, aparecem em quantid<u>a</u> des muito pequenas quando comparadas com os outros componentes da mistura, a saber, água, etanol, ácido acético e CO₂.

As imprecisões no cálculo do equilíbrio do líquidovapor (vide item 2.4.1.2) para estes componentes, devido a au sência de dados experimentais, podem levar a erros da ordem de grandeza da composição dos mesmos ao longo da coluna. Neste sen tido, visando uma redução no tempo de computação, passou-se a considerar na sequência deste trabalho a coluna em estudo como sendo aquela especificada na Tabela 2.10, com a restrição da

TABELA 2.10 - Configuração da coluna de etanol

4 (54

٢,

, <u> </u>			
	número de estágios		37
- (lestilado (drenagem do topo)		.523 Kg mol/min
- 1	vazão de refluxo		56.81 Kg mol/min
- 1	pressão no tambor de topo		1.05 Kgf/cm ²
- I	pressão no refervedor		1.5 Kgf/cm ²
- 6	Irenagem (prato 15)		0.13 Kg mol/min
-)	retirada de álcool (prato 32)		10.98 Kg mol/min
- (irenagem de vapor (prato 37)		0.247 Kg mol/min
- I	produto de fundo		339.55 Kg mol/min
(carga no estágio 12 (a partir do f	Eundo)	
	Componentes	razão	(Kg mol/min)
1 €	etanol		1.020
2 ē	acetato de etila		.002
3 ã	igua	34	41.167
4 á	ilcool isoamílico		.006
5 i	isobutanol		.001
6 a	ncetaldeido		.004
7 ć	lióxido de carbono		.199
8 ž	icido acético		.110

.

TABELA 2.11 - Perfis de temperatura (^OC) e composição (fração molar na fase líquida) obtidos através do método de Naphtali - Sandholm para a configuração da coluna descrita na Tabela 2.10.

Prato	Temperatura	etanol	acetato de	água	álcool	isobutanol	acetaldeido	∞ ₂	ácido
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
1	111.39	.00128	.0	.99836	.00002	.0	.00001	.0	.00032
3	109.13	.00790	•0	.99177	.00002	•0	.00002	.0	.00028
5	106.26	.02348	.0	.97619	.00002	.00001	.00002	.0	.00028
7	105.41	.04549	.0	.95418	.00002	.00001	.00002	.0	.00028
9	104.16	.06188	.0	,93780	,00002	.00001	.00002	.0	.00027
11	102.02	.06963	.0	.92966	.00032	.00011	.00001	.0	.00027 -
13	98.70	.26621	.00001	.73059	.00096	.00214	.00001	.0	.00008
15	95.73	.50795	.00002	.44141	.04370	.00690	.00001	.00001	.00001
17	86.58	.68246	.00002	.32501	.03610	.00640	.00001	.00001	.0
19	84.85	.70128	.00002	.28751	,00743	.00374	.00001	.00001	.0
21	83.28	.74591	.00002	.25405	.00092	.00246	.00001	.00001	.0
23	82.76	.77513	.00002	.22480	.00001	.00002	.00001	.00001	.0
25	81.28	.79793	.00002	.20203	.0	.0	.00001	.00001	.0
27	80.81	.81677	.00002	.18319	.0	.0	.00001	.00002	.0
29	80.35	.83314	.00003	.16680	.0	.0	.00001	.00002	.0
31	79.90	.84799	.00004	.15182	.0	.0	.00013	.00002	.0
33	79.24	.86061	.00013	.13800	.0	.0	.00124 ~	.00002	.0
35	78.97	.87001	.00044	,12586	.0	.0	.00367	.00002	.0
37	43.24	.87336	.00158	.11976	.0	.0	.00151	.00379	.0

ω

alimentação ser constituida somente por quatro componentes, <u>á</u> gua, etanol, ácido acético e CO₂, com as composições dadas na Tabela 2.12.

% molar
97,06
2,85
0,06
0,03

TABELA 2.12 - Composição típica da alimentação.

2.6 - Análise de hipóteses simplificativas do modelo visando uma possível redução do tempo de computação

A construção de modelos os mais realísticos possíveis implica num aumento do tempo de computação dispendido.Muitas v<u>e</u> zes o custo final de computação pode inviabilizar economicame<u>n</u> te o programa construído.

Mesmo com o recente desenvolvimento de computadores de alta velocidade, o tempo de cálculo na simulação de colunas de destilação pode ser superior ao tempo real de operação, to<u>r</u> nando inadequado o modelo para controle on-line.

Um dos componentes básicos de qualquer modelo de simu lação de colunas é o conjunto de subrotinas para o cálculo das propriedades termodinâmicas. Tal como descrito anteriormente, existe uma variedade de metodologias para o cálculo de tais propriedades. A escolha da metodología a ser adotada em situa ções específicas é função não só da exatidão exigida mas também do tempo necessário para o cálculo, o qual, para o caso de sis temas multicomponente , pode ser um fator determinante. Neste sentido, procurou-se analisar o efeito de várias hipóteses sim plificativas na simulação da coluna cuja configuração é dada na Tabela 2.10. A alimentação é reduzida a quatro componentes e sua composição é a da Tabela 2.12.

A Figura 2.10 apresenta os perfis obtidos consideran do comportamento ideal das fases gasosa e líquida ($\psi_i = \gamma_i = 1, 0$). Analisando esta figura, conclui-se que os erros resultantes de<u>s</u> ta hipótese são bastante consideráveis.

Os cálculos foram então repetidos, considerando num caso apenas a hipótese de idealidade da fase gasosa ($\psi_i = 1$ e $\gamma_i \neq 1$) e em outro caso a hipótese de idealidade da fase líqui da ($\psi_i \neq 1$ e $\gamma_i = 1$). O resultado para estas duas condições op<u>e</u> ratórias estão demonstrados na Tabela 2.13. Como se vê, somente a hipótese de idealidade da fase gasosa pode ser considerada como aceitável, os desvios apresentados estão dentro dos erros experimentais. É evidente, contudo, que tal aproximação deverá ser testada caso a caso.

O cálculo da entalpia de uma mistura pressupõe neces sariamente o conhecimento da entalpia de excesso. Para a fase gasosa, a baixas pressões, a entalpia de excesso é frequentemen te desprezível; o mesmo não é contudo necessariamente verdadei ro para a fase líquida.



FIGURA 2.10 - Influência da não idealidade das fases gasosa e líquida.

TABELA 2.13 - Influência da não idealidade das fases em separa do.

	Hipótese simplificativa		
	fase gasosa ideal fase líquida não ideal	fase gasosa não ideal fase líquida ideal	
desvio médio em X _{etanol}	0,001	0,3419	
desvio médio em T, ^O C	0,043	11,67	
desvio máximo em X _{etanol}	0,0172	0,80	
desvio máximo em T, ^O C	0,48	10,47	

A verificação da influência da entalpia de excesso da fase líquida na simulação da coluna é apresentada abaixo.

TABELA 2.14 - Influência da entalpia de excesso da fase líquida.

······································	······
desvio médio em X _{etanol}	.0037
desvio médio em T, ^O C	.007
desvio máximo em X _{etanol}	.005
desvio máximo em T, ^O C	.19

Da Tabela 2.14 conclui-se que ela pode ser igualmente desprezada.

Como já visto, a utilização de programas de simulação em regime estacionário, tanto na análise como no projeto de co lunas de destilação, requer o conhecimento da eficiência dos pratos. A Figura 2.11 apresenta os perfis obtidos para dif<u>e</u> rentes valores de eficiência dos pratos.

As diferenças observadas evidenciam claramente a in fluência do fator de eficiência dos pratos e a necessidade de se dispor de dados confiáveis sobre este parâmetro da coluna.Is to porque as diferentes correlações disponíveis na literatura se revelam, normalmente, como inadequadas, sobretudo para sist<u>e</u> mas cujas características diferem das dos usados para estabel<u>e</u> cer tais correlações.

2.7 - Analise de esquemas de controle básicos de colunas

Normalmente, para o projeto de colunas de destilação o engenheiro utiliza programas de resolução dos balanços de massa e energia em regime estacionário acoplados a subprogramas termodinâmicos e de dimensionamento dos pratos da coluna. A si mulação tem facilitado ao engenheiro a otimização de seus pro jetos entre o investimento de capital e custos operacionais. A margem de erros ou fator de segurança dos cálculos estão sendo reduzidos, o que demonstra a confiabilidade deste instrumento.

Colunas projetadas neste sentido são mais exigentes quanto a sua necessidade de controle. Portanto, para se obter os benefícios de um projeto otimizado,o esquema de controle d<u>e</u> ve ser construído de modo a manter a coluna dentro das cond<u>i</u> ções de projeto. Se o controle não for adequado para os objet<u>i</u> vos da separação, então as condições de projeto são alteradas afastando a coluna do seu ponto ótimo de projeto.

O problema do controle na destilação pode ser exempli ficado através da Figura 2.12, que representa uma coluna simples



FIGURA 2.11 - Influência da eficiência do prato.

л

sem retiradas laterais, com uma única corrente de alimentação, F, sendo separada num destilado, D, e num produto de fundo, B. Água de resfriamento é utilizada para condensar o vapor de topo e gerar o refluxo, L_N . Vapor é utilizado no refervedor para <u>ge</u> rar a taxa de vapor V.

O sistema de controle é projetado para controlar а pressão de operação da coluna, a composição do componente chave no destilado e a composição deste mesmo componente no produto de fundo. Normalmente, os níveis de líquido no acumulador de re fluxo e no fundo da coluna também devem ser controlados. Válvu las de controle são utilizadas para regular a vazão de água de resfriamento, a vazão de destilado, a vazão de refluxo, a vazão de vapor e a vazão de produto de fundo. Instrumentos de medida são utilizados para indicar a pressão de operação da coluna, o nível de líquido no acumulador de refluxo, a temperatura (ou composição) no prato de controle da secção de topo, a temperatu ra (ou composição) no prato de controle da secção de fundo e o nível no fundo da coluna.

As variáveis manipuladas e as variáveis controladas para este sistema estão listadas na Tabela 2.15.

Um dos problemas que o engenheiro de controle deve re solver consiste em determinar as associações mais adequadas en tre variáveis manipuladas e variáveis controladas, ou seja, por exemplo, decidir se a composição do destilado deve ser controla da manipulando a razão R ou a vazão de destilado D, se o nível de líquido no fundo deve ser controlado manipulando a vazão de produto de fundo B ou a vazão de vapor no refervedor, etc.

Estas questões, em princípio, podem ser respondidas

TABELA 2.15 - Variáveis manipuladas e controladas.

Variáveis manipuladas	Variáveis controladas
- vazão de água de resfriamento	- pressão de operação da coluna, P
$R_{N} = D$	de refluxo, L _D
- taxa de refluxo, L _N	- composição do destilado X _D
- vazão de fundo, R ₁ = B	(ou temperatura T _D)
- vazão de vapor, V	- nível de líquido no fundo, L _B
	- composição do resíduo, X _B
	(ou temperatura T _B)

através da análise de sensibilidade ou ganho do processo. Def<u>i</u> ne-se ganho de um processo como a relação entre a variação da v<u>a</u> riável controlada e a variação da variável manipulada³⁰. O <u>ga</u> nho de um processo pode ser avaliado rigorosamente através do programa em regime estacionário.

A análise apresentada neste trabalho é efetuada para uma coluna mais complexa (com retiradas laterais e condensador parcial) do que aquela da Figura 2.12 e será restrita a três condições diferentes de operação desta coluna, ou melhor a três diferentes esquemas de controle, denominados aqui esquemas D/F, R/F e V/F, e apresentados respectivamente nas Figuras 2.13 , 2.14 e 2.15.

Apesar de não ser aqui exemplificado, o conceito de ganho do processo estende-se a sistemas multivariáveis, caracte rizados por grupos de variáveis controladas (n) e variáveis ma nipuladas (m). Análises neste sentido são apresentadas por SKINSKEY³², BRISTOL³³ e WANG³¹.

O esquema D/F ajusta diretamente o balanço de massa na coluna por manipulação da vazão de retirada de produto da corrente lateral. A composição desta corrente (ou a temperatura num prato superior da coluna) é controlada variando a vazão de<u>s</u> ta corrente lateral.

O esquema R/F ajusta o balanço de massa de uma forma indireta por manipulação da vazão de refluxo L_N . A composição no topo da coluna (ou a temperatura num prato intermediário su perior da coluna) é controlada variando a vazão de refluxo. O controle da vazão de retirada da corrente lateral é feito atr<u>a</u> vés do nível de condensado no acumulador de refluxo.



۳.





FIGURA 2.13 - Esquema de controle "D/F"



FIGURA 2.14 - Esquema de controle "R/F"


FIGURA 2.15 - Esquema de controle "V/F"

Ş

Um dos problemas básicos associados a um dado esquema de controle é a possível interação entre as diferentes malhas. Este problema, em relação ao esquema R/F da Figura 2.14, é ilu<u>s</u> trado pelas seguintes considerações.

- Suponha-se que a temperatura no prato de controle aumenta. A ação do controlador de temperatura aumenta o reflu xo, e, consequentemente, o nível do líquido no acumulador tende a baixar, e assim, a vazão da corrente lateral é reduzida, o que contribui diretamente para reforçar o efeito do aumento do refluxo. Analogamente, suponha-se que o nível do líquido no acu mulador tende a subir. A ação do controlador do nível provoca um aumento da vazão da corrente lateral, o que origina, ao fim de um certo tempo, um aumento da temperatura do prato de contro le, e, consequentemente, um aumento do refluxo, e assim sucess<u>i</u> vamente.

Para o esquema D/F, Figura 2.13, a regulagem da cor rente lateral de saída é feita pela temperatura e a do refluxo através do nível de condensado no acumulador. Ele não apresenta a dependência (ninho) encontrada no esquema (R/F). A vazão de refluxo e a corrente lateral de saída apresentam um efeito dire to respectivamente no nível do acumulador e na temperatura. Ape sar de ocorrer uma certa interação entre as duas malhas, visto que a vazão de refluxo também afeta a temperatura, por outro la do a corrente lateral de saída não influi no nível do refluxo, o que permite-se dizer que a malha de controle de temperatura é isolada da malha de controle de nível, o que nos leva a prio rizar este esquema (D/F) em relação ao anterior (R/F).

O esquema V/F representa um ajuste indireto do balan ço de massa, visto que a vazão de vapor gerada no refervedor é

função do calor fornecido. Ele está diretamente associado com o balanço de energia na coluna. A composição do resíduo (ou a temperatura em um prato intermediário inferior) é controlada através da variação da vazão de vapor ou o que é equivalente, do calor no refervedor.

Para comparar o efeito relativo destes dois esquemas básicos de controle, esquema D/F e esquema V/F, pode-se recor rer ao ganho s de cada sistema:

$$s = \frac{\Delta x}{\Delta M/M}$$
(2.99)

definido pela variação de composição, Δx , dividido pela varia ção relativa da variável manipulada, $\Delta M/M$. Para a coluna em es tudo Δx seria a variação de composição da corrente de retirada do etanol, enquanto que M seria a vazão desta corrente (D/F) ou a vazão de vapor na coluna (V/F).

O valor do ganho do sistema, definido acima, pode ser calculado usando o programa de simulação estática da coluna, a partir da variação da composição do destilado associada a ca da variação da variável manipulada. A Tabela 2.16 resume os cál culos feitos e os resultados obtidos.

Estes resultados revelam claramente o fato de que pa ra controlar a composição do destilado (etanol) é muito mais eficiente (maior sensibilidade) manipular a vazão do destilado (controle direto) do que a vazão de vapor (controle indireto). Outras vantagens residem na manipulação de uma corrente com me nor vazão, e numa operação mais estável e segura da coluna, pois, não variando praticamente a vazão de vapor, o risco de inundação é reduzido.

TABELA 2.16 - Sensibilidade das coluna para diferentes esquemas de controle.

٦÷ -

a - Coluna de destilação multicomponente.
 Caso D - Tabela 2.9.

Esquema de Controle	condição	Razão de Refluxo	D/F(x10 ²)	Q _R (x10 ⁻⁶) Kcal/min.	X _{etanol} s	$\frac{\Delta \mathbf{x}}{\Delta M/M}$
	Base	230	3,1257	0.8862	0.86466	
D/F	+ (D/F)Q ₁	230	3,1548	0.8868	0.85730	-0.79
	-(D/F)Q ₁	230	3,0578	0.8867	0.87238	-0.36
V/F	+ (Q _R)D/F	235	3,1257	0.9003	0.86481	+0.009
	- (Q _R)D/F	210	3,1257	0.8334	0.86322	+0.024

b - Coluna de destilação simples com alimentação etanol-água.
 Caso B - Tabela 2.8.

Esquema de Controle	condição	Razão de Refluxo	D/F(x10 ²)	Q _R (x10 ⁻⁷) Kcal/min.	X _{etanol} s	$= \frac{\Delta \mathbf{x}}{\Delta \mathbf{M}/\mathbf{M}}$
	Base	30.0	7,4395	0.3735	0.89285	
D/F	+ (D/F)Q ₁	30.0	7,4994	0.3766	0.88454	-1.02
	$-(D/F)Q_1$	30.0	7,4347	0.3732	0.89349	-1.00
V/F	+ (Q _R)D/F	32.0	7,4395	0.3967	0.89285	~0.0
	$-(Q_R)D/F$	28.0	7,4395	0.3502	0.89284	~0.0

Contudo, certas decisões inerentes à escolha do sis tema de controle, tais como comportamento das curvas de respos tas a determinadas perturbações, sintonização dos controlado res, etc, exigem um estudo do comportamento dinâmico da colu na. Este estudo pode ser feito usando um modelo dinâmico de co luna, tal como se apresenta no próximo capítulo.

2.8 - Localização do prato de controle

Para esquemas de controle, em que a composição de uma determinada corrente da coluna é controlada através de um controle de temperatura em um prato, a localização do melhor prato para este controle de temperatura constitui importante etapa no projeto de controle da coluna. Idealmente, o topo da coluna constitui a melhor localização para controle da compos<u>i</u> ção do destilado. Isto é desejável, devido ele manter o retardo por transporte ou tempo morto³² tão pequeno quanto possível.

Contudo, como mostram as Figuras 2.6, 2.7, 2.8 e 2.9, muitas vezes os perfis de temperatura próximo do topo da coluna são tais que não há praticamente variação de temperatura de prato a prato, principalmente se o produto de topo for razoave<u>l</u> mente puro. A faixa de variação da temperatura torna-se basta<u>n</u> te limitada.

Por outro lado, pequenas variações de pressão no topo da coluna podem influenciar diretamente a temperatura, gerando interações entre as malhas de controle da pressão e a da comp<u>o</u> sição. Neste sentido, às vezes é recomendável escolher-se um prato intermediário da coluna para o controle de composição.

A localização do prato de controle ótimo pode ser

determinada de uma maneira precisa utilizando a simulação em r<u>e</u> gime estacionário, através da sensibilidade (ou caracterização) da resposta da coluna.

A caracterização da coluna é obtida basicamente atr<u>a</u> vés da determinação dos perfis de temperatura para três situa ções diferentes, o primeiro perfil correspondente a situação bá sica de projeto, e os dois restantes correspondentes a varia ções da mesma grandeza na relação "D/F", para mais e para me nos em torno do valor de projeto. A localização do prato ótimo de controle corresponde aquele prato que apresenta o maior de<u>s</u> vio simétrico de temperatura.

Os perfis de temperatura para a coluna multicomponen te configurada na Tabela 2.10 e alimentação dada pela ___ Tabela 2.12, são plotados juntos na Figura 2.16.

Como mostra esta figura, para a coluna em questão o prato de controle ótimo é o de número 16, pois ele apresenta o maior desvio simétrico de temperatura para as duas perturbações na vazão de retirada do produto etanol.

Um maior desvio de temperatura garante uma sensibili dade maior para a variação de composição. A simetria garante resposta mais linear em relação à magnitude e tempo decorrido, para iguais variações em ambos os sentidos das perturbações.

Ressalte-se também que a utilização deste método de determinação do prato de controle ótimo pressupõe uma resposta deste pelo menos tão rápida quanto a de qualquer outro prato da coluna.

A precisão deste método é uma função direta do valor dos fatores de eficiência utilizados. Como, normalmente, a



obtenção destes fatores é feita de uma maneira aproximada, d<u>e</u> ve-se considerar uma certa flexibilidade, quanto a localização do prato ótimo, ou seja, admitir a possibilidade da localização um pouco acima ou abaixo do prato determinado.

4 () - S

CAPÍTULO III

SIMULAÇÃO EM REGIME TRANSIENTE DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO

ð

CAPITULO III

SIMULAÇÃO EM REGIME TRANSIENTE DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO

3.1 - Analise da Literatura

 O estudo da dinâmica da destilação tem um longo passa do. Embora as formulações matemáticas necessárias para a simu lação do processo de destilação sejam conhecidas desde a déca da de 40, ainda hoje persistem certas dificuldades na obtenção de uma solução suficientemente realistica para o sistema de equações que representam o transiente de uma coluna de destila ção. Muitos problemas estão associados à resolução das equações que descrevem o comportamento dinâmico de colunas de 🦂 destila ção, desde destilações em bateladas, simulação da partida de co lunas, análise de desempenho e eficiência de processos, até 0 problema do controle de colunas, propriamente dito.

MARSHALL e PIGFORD^{3 4} apresentaram um dos primeiros trabalhos em regime transiente, relacionado com o problema de partida da coluna. Utilizando transformadas de Laplace obtiv<u>e</u> ram uma solução analítica para o sistema de equações que descr<u>e</u> vem o comportamento transiente de um prato da coluna. Para que o sistema de equações apresentasse uma solução analítica foram feitas diversas hipóteses restritivas: coluna com refervedor de volume infínito, ou seja composição constante do vapor de entr<u>a</u> da no fundo da coluna, misturas binárias, volatilidades e vazões constantes.

LAPIDUS e AMUNDSON³⁵ estenderam a metodologia inici<u>a</u> da por MARSHALL e PIGFORD a absorvedores. As relações de equilí brio eram consideradas lineares e independentes da temperatura. Utilizando um computador analógico ACRIVOS e AMUNDSON³⁶ obtiv<u>e</u> ram uma solução para a mesma situação estudada por LAPIDUS e AMUNDSON.

ROSEMBROCK³⁷, num estudo comparativo sobre o uso de computadores digitais e analógicos para diferentes casos, con clui por uma maior utilização dos digitais, devido principal mente a perda de generalidade apresentada pelo analógico, em que, para cada caso, se tem que construir um circuito específ<u>i</u> co. O computador digital permite uma maior flexibilidade; qual quer generalização pode ser facilmente implementada.

Nos primeiros estudos de simulação a principal hipót<u>e</u> se restritiva era a da constância das vazões ao longo da coluna, ou seja, as equações do balanço de energia não eram consider<u>a</u> das nos cálculos. Isto impedia que os modelos fossem utilizados para análise do problema de controle de operação da coluna, vi<u>s</u> to que o controle é obtido através de manipulações das vazões internas de líquido e vapor.

A consideração das equações do balanço de energia no cálculo dos perfis de vazões a cada incremento de tempo deu-se pela primeira vez com ROSE e colaboradores³⁸.

Estudos mais completos aplicados a misturas binárias foram apresentados por HUCKABA e colaboradores³⁹ (computação d<u>i</u> gital) e por LUYBEN e colaboradores⁴⁰ (computação analógica). Os dois trabalhos apresentaram uma boa concordância entre os d<u>a</u> dos experimentais e os resultados da simulação. O erro máximo apresentado pelos modelos foi de 4% na fração molar.

Uma boa revisão da literatura até 1970 é apresentada

por HOWARD⁴¹. Nota-se que poucos trabalhos se referem a sist<u>e</u> mas multicomponentes e que são raras as verificações experime<u>n</u> tais.

ROSEMBROCK⁴² apresentou um modelo para a coluna e um método numérico bastante eficiente de resolução das equações do balanço de massa, uma combinação dos métodos de Euler de 1ª e 2ª ordem . Foram assumidas as hipóteses da constância das va zões molares de líquido e vapor e holdup nos pratos.

MAH, MICHAELSON e SARGENT^{4 3} propuseram um método <u>ma</u> tricial, no qual as equações eram linearizadas e os valores dos parâmetros destas equações assumidos constantes através de cada incremento de tempo, sendo reavaliados a cada novo incremento de tempo.

SCHIESSER⁴⁴ apresentou uma metodologia, na qual as v<u>a</u> zões de vapor eram obtidas diretamente das equações do balanço de energia. Algumas restrições foram efetuadas (relações de equilíbrio consideradas lineares com a temperatura) de maneira que as equações do ponto de bolha são resolvidas explicitamente, obtendo-se o perfil de temperatura na coluna.

MEADOW⁴⁵ simulou uma destilação multicomponente em b<u>a</u> telada e testou várias hipóteses como inclusão ou exclusão do balanço de energia em cada prato, escolha de volume constante ou "holdup" molar constante em cada prato, etc. Entretanto, na s<u>i</u> mulação ele manteve a vazão de refluxo constante, o que não ocorreu em seus experimentos.

PEISER e GROVER⁴⁶ consideraram os efeitos da hidrául<u>i</u> ca do prato e da dinâmica de transferência de calor no referv<u>e</u> dor, e aplicaram o modelo ao estudo de uma coluna, que, embora

tendo sido cuidadosamente projetada, apresentava problemas de inundação (durante o período transiente a coluna inundava e o "holdup" de líquido no prato de fundo subia até 20% acima do va lor de projeto). Através de perturbações na concentração do com ponente chave leve na corrente de alimentação obtiveram a res posta controlada da coluna. As dimensões físicas do modelo eram variadas até obter-se a resposta controlada desejada, e estas mo dificações introduzidas na coluna real até eliminar-se o proble ma operacional.

MOEZEK, OTTO e WILLIANS⁴⁷ simularam a resposta de uma coluna de grandes dimensões utilizando o método de Rosem brock. Variações de concentrações do componente mais volátil nas correntes de destilado, fundo e laterais foram plotadas pa ra um grande número de perturbações. Os gráficos resultantes fo ram utilizados para desenvolver funções de transferências apro ximadas, as quais poderiam ser utilizadas para representar o sistema, visando o controle da coluna.

O método de convergência θ para o cálculo estático de colunas apresentado por HOLLAND e outros⁴⁸ foi adaptado para problemas de regime transiente por WAGGONER e HOLLAND⁴⁹. Util<u>i</u> zou-se CRANK-NICHOLSON para tranformar o sístema de equações d<u>i</u> ferenciais do balanço de massa em um conjunto de equações alg<u>é</u> bricas, sendo então o método θ de convergência utilizado na s<u>o</u> lução iterativa do sistema de equações dos balanços de massa e energia.

DISTEFANO⁵⁰ estudou uma série de métodos numéricos o<u>b</u> jetivando a simulação da destilação em batelada. Ele concluiu que o incremento máximo no tempo de integração dos métodos de ordem superior, como o Runge Kutta de 4ª ordem, era duas

vezes maior que o incremento máximo dos métodos dos sim ples como o de Euler modificado, e que portanto, se os erros de truncamento não forem excessivos, é preferível utilizar-se um método numérico mais simples, com um tempo de computação menor.

HOWARD⁴¹, estudando o problema da partida de colunas, apresentou uma formulação das equações do modelo que permitia um alto grau de flexibilidade, guanto as especificações de va riáveis que definem a operação da coluna. Ele considerou no mo delo a influência do acúmulo de energia nos pratos, que até en tão fora considerada desprezível, tendo concluido que, para a situação estudada, este termo era realmente desprezível e que o balanço de energia no estado estacionário podia ser usado na determinação da vazão molar de vapor para qualquer tempo duran te o regime transiente.

ODLOACK⁵¹ apresenta dois procedimentos diferentes pa ra a simulação em regime transiente de colunas, um baseado em POLLARD⁵² e outro que é especialmente aplicável as destilações de hidrocarbonetos e produtos de petróleo, em virtude da valida de, para estes casos, da aproximação das constantes de equilí brio por funções exponenciais da temperatura. Estes métodos fo ram comparados para uma coluna com quinze estágios teóricos des tilando uma mistura de cinco hidrocarbonetos. Vários tipos de operação são simulados, cada um dos guais correspondendo a un esquema de controle para a coluna. No desenvolvimento dos méto dos efetuam-se algumas hipóteses restritivas, no cálculo do equilíbrio e na determinação dos perfis de vazões, isto é,emfun ção do sistema em estudo, hidrocarbonetos. Os dois métodos de monstraram resultados idênticos.

THOMAS^{5 3} propõe um método de simulação dinâmica que

inclui os efeitos de variação do "holdup" do vapor e do líquido, mas que, em compensação, considera válido a Lei de Raoult. Portan to, apesar do método apresentar uma descrição mais completa do processo de destilação (não despreza "holdup" do vapor), ele apre senta dificuldades operacionais para sistemas altamente pola res, ou seja sistemas que não seguem a Lei de Raoult.

FENG e HOLLAND⁵⁴ desenvolveram recentemente uma forma generalizada do método de Runge-Kutta semi-implicito proposto por MICHELSEN⁵⁵. Resultados obtidos, para um absorvedor, utili zando os métodos de MICHELSEN e GEAR⁵⁶ foram analisados, con cluindo que a forma generalizada desenvolvida era cerca de duas vezes mais rápida que o método de Michelsen e três vezes mais lenta que o método de Gear. A comparação com o método Gear não deve ser considerada exata devido aos diferentes procedimentos utilizados na variação dos intervalos de tempo dos dois métodos.

Após esta revisão da literatura, percebe-se que a maioria dos trabalhos se referem à simulação de colunas com mis turas que não apresentam grandes desvios da idealidade. A consi deração de misturas altamente polares como é o caso de um siste ma contendo etanol, água e impurezas como o ácido acético, im plica na eliminação de hipóteses restritivas, principalmente na determinação do equilíbrio, o que pode gerar uma certa instabi lidade na aplicação do modelo adotado, além de levar a um aumen to excessivo do tempo dispendido nos cálculos, inviabilizando o procedimento utilizado.

3.2 - Formulação das equações do modelo dinâmico

3.2.1 - Modelo dinâmico de um prato

Analogamente à simulação em regime estacionário, o primeiro passo no estudo do comportamento dinâmico de colunas de destilação consiste na definição de um modelo de estágio.

A Figura 3.1 representa esquematicamente um estágio genérico de uma coluna de destilação multicomponente. Supõe-se que em cada estágio pode ocorrer uma alimentação, na forma li quida, de vapor, ou mista. As retiradas são supostas ocorrer sempre na forma líquida.

Um modelo completo de um prato deve apresentar as se guintes equações:

- Balanço material para cada componente;
- Balanço de energia no prato;
- Hidráulica do líquido no prato;
- Relação entre a vazão de vapor no prato e a queda de pressão no prato;
- -- Relação de eficiência do prato, mostrando o afast<u>a</u> mento do equilíbrio.

Para dar às equações do modelo uma forma adequada, é conveniente desde já introduzir algumas hipóteses simplific<u>a</u> tivas:

a) Mistura perfeita no prato

A composição do líquido em cada ponto do prato é co<u>n</u> derada a mesma. Esta é uma hipótese geralmente aceita pela mai<u>o</u> ria dos autores. TETLOW⁵⁷ usa um modelo mais complexo de prato, dividindo o líquido no prato em duas regiões, uma perfeitamente misturada e outra com escoamento segregado, mantendo a mesma composição do líquido que entra no prato. Uma segunda alternati va seria expressar a não homogeneidade da mistura através do f<u>a</u> tor de eficiência do prato.

b) Estágios ideais

Os estágios são considerados como ideais, com o líqui do e vapor que saem do prato em equilíbrio termodinâmico. A con sideração da não idealidade dos estágios pressupõe o conhecimen to dos fatores de eficiência(como a eficiência de Murphree) dos pratos. Contudo, como se viu , por um lado as correlações exis tentes para o cálculo destas eficiências são bastantes impreci sas, e, por outro, não se sabe até que ponto elas são válidas para pratos operando em regime transiente.

c) "Holdup" da fase vapor desprezível

Para baixas pressões (longe das condições críticas) é razoável considerar-se que a massa de vapor no prato e na re gião compreendida entre os pratos é desprezível em relação a massa de líquido no prato. Para altas pressões tal hipótese po de não ser aceitável, o que implicaria num aumento do número de variáveis e equações do modelo para levar em consideração a acu mulação no espaço vapor.

d) Capacidade térmica da torre (pratos e outros componentes estruturais) desprezível.

e) Dinâmica de transferência de calor no refervedor e condensador desprezível. Em Colunas de escala comercial a di nâmica da resposta dos trocadores de calor é normalmente muito mais rápida do que a da resposta da coluna.



FIGURA 3.1 - Esquema de um estágio genérico j

Considerando então uma mistura com NC componentes sen do fracionada, é adotando-se a nomenclatura do esquema de está gio da Figura 3.1, a equação do balanço de massa do componente i para um estágio j é dada por:

$$\frac{d(M_{j} X_{i,j})}{dt} = V_{j-1} Y_{i,j-1} + L_{j+1} X_{i,j+1} - V_{j} Y_{i,j} - L_{j} X_{i,j} + F_{j} Z_{i,j} - R_{j} X_{i,j}$$
(3.1)

onde M_{i} corresponde a massa molar retida no prato (Kg/mol).

A equação do balanço material global para o estágio

j relaciona o "holdup" total do líquido no estágio e as respect<u>i</u> vas vazões:

$$\frac{d M_{j}}{dt} = V_{j-1} + L_{j+1} - V_{j} - L_{j} + F_{j} - R_{j}$$
(3.2)

Atendendo a (3.2) e à relação:

$$\frac{d(M_j X_{i,j})}{dt} = M_j \frac{d X_{i,j}}{dt} + X_{i,j} \frac{d M_j}{dt}, \qquad (3.3)$$

a equação (3.1) pode escrever-se:

$$M_{j} \frac{d X_{i,j}}{dt} = V_{j-1} (Y_{i,j-1} - X_{i,j}) + L_{j+1} (X_{i,j+1} - X_{i,j}) - V_{j} (Y_{i,j} - X_{i,j}) + F_{j} (Z_{i,j} - X_{i,j})$$
(3.4)

A maioria dos autores introduz ainda uma simplific<u>a</u> ção na equação de balanço de massa (3.4), a partir do argumento de que a hidráulica do prato é muito mais rápida do que a de concentração no prato, e de que, portanto, se pode escrever em primeira aproximação:

$$\frac{d M_j}{dt} = 0 \qquad ; \qquad (3.5)$$

com esta aproximação a relação (3.3) toma a forma

$$\frac{d [M_j X_{i,j}]}{dt} \cong M_j \frac{d X_{i,j}}{dt} , \qquad (3.6)$$

e portanto a equação (3.4) reduz-se a:

$$\frac{d X_{i,j}}{dt} = (V_{j-1} Y_{i,j-1} + L_{j+1} X_{i,j+1} - V_{j} Y_{i,j} - L_{j} X_{i,j} + F_{j} Z_{i,j} - R_{j} X_{i,j}) / M_{j}. \qquad (3.7)$$

Desprezando os termos correspondentes a energia cin $\underline{\hat{e}}$ tica e potencial das correntes, a equação do balanço de energia para o estágio j é dada por:

$$\frac{d(M_{j} CV_{j} T_{j})}{dt} = V_{j-1} H_{j-1} + L_{j+1} h_{j+1} - V_{j} H_{j} - L_{j} h_{j} + F_{j} H_{F_{j}} - R_{j} h_{j} + Q_{j}$$
(3.8)

Com a hipótese de estágio ideal, as composições do lí quido e do vapor que saem do prato estão relacionadas por:

$$Y_{i,j} = K_{i,j} X_{i,j}$$
 (3.9)

onde $K_{i,j}$ é a constante de equilíbrio, cuja determinação foi apresentada no Capítulo 2.

Aplicando a definição de fração molar na equação (3.9) tem-se:

NC

$$\Sigma Y_{i,j} = 1$$
 ou ainda
 $i=1$

NC

$$\Sigma K_{i,j} X_{i,j} = 1$$
 (3.10)
 $i=1$

Para cada prato, a partir da relação de FRANCIS⁵ é po<u>s</u> sivel estabelecer uma relação entre o volume de líquido no pr<u>a</u> to e a vazão volumétrica de líquido que deixa o prato. Com aux<u>í</u> lio da densidade e do peso molecular do líquido, pode-se col<u>o</u> car esta relação na forma,

 $M_{i} = f(L_{i})$ (3.11)

Por outro lado, também é possível relacionar-se a queda de pressão no prato com a vazão de vapor no mesmo. Normal mente, esta equação toma a seguinte forma:

$$P_{j-1} - P_{j} = K_{DP} \rho_{j}^{v} v_{j}^{2}$$
, (3.12)

onde ρ_j^v é a densidade do vapor no prato j e K_{DP} é o coeficiente de queda de pressão no prato.

3.2.2 - Modelo dinâmico da coluna

As equações que constituem o modelo dinâmico da col<u>u</u> na de destilação com pratos são aquelas apresentadas no modelo dinâmico de um prato, descrito anteriormente, aplicadas a co<u>n</u> figuração de uma coluna, como por exemplo a da Figura 3.2.

O refervedor e o condensador serão novamente consid<u>e</u> rados como estágios de equilíbrio, não havendo para eles a rel<u>a</u> ção entre a massa de líquido retido em cada prato e a vazão de



FIGURA 3.2 - Configuração de uma coluna com N estágios de equilibrio.

saída do líquido, pois a relação de Francis (equação 3.11) só é aplicável a pratos.

Mas como os níveis dos tambores de topo e de fundo da coluna são controlados por malhas que agem nas saídas de líqui do e, mesmo incluindo a dinâmica das válvulas, bombas e tubul<u>a</u> ções, a resposta destas malhas é bem mais rápida que a resposta da coluna, pode-se considerar em primeira aproximação como con<u>s</u> tante o volume de líquido nestes estágios. Logo, para o referv<u>e</u> dor e condensador tem-se:

$$\frac{M_{j}}{\rho_{j}} \simeq \text{constante.}$$
(3.13)

Os estágios serão numerados do fundo para o topo, com o refervedor sendo o estágio número 1 e o condensador o estágio número N.

Como não hã estágios abaixo do refervedor e se considera a retirada de líquido pelo fundo como R_1 então $L_1 = 0$.

Considerando então, uma mistura com NC componentes sendo fracionada, e adotando-se a nomenclatura do estágio da Fi gura 3.1, as equações básicas do modelo são:

- Equações do balanço de massa por componente: (j = 1, 2,...N)

$$\frac{d X_{i,j}}{dt} = (V_{j-1} Y_{i,j-1} + L_{j+1} X_{i,j+1} - V_{j} Y_{i,j} - L_{j} X_{i,j} +$$

+ $F_{j} Z_{i,j} - R_{j} X_{i,j} / M_{j}$ (3.14)

- Equações do balanço de massa global: (j = 1,2,...N)

$$\frac{d M_{j}}{dt} = V_{j-1} + L_{j+1} - V_{j} - L_{j} + F_{j} - R_{j} \qquad (3.15)$$
- Equações do balanço de energia: (j = 1, 2, ... N)

$$\frac{d (M_{j} CV_{j} T_{j})}{dt} = V_{j-1} H_{j-1} + L_{j+1} h_{j+1} - V_{j} H_{j} - L_{j} h_{j} + F_{j} H_{F_{j}} - R_{j} h_{j} + Q_{j} \qquad (3.16)$$
- restrição da fração molar: j = 1, 2, ... N
i = 1, 2, ... NC

$$\frac{NC}{\sum_{i=1}^{L} K_{i,j} X_{i,j} = 1 \qquad (3.17)$$
- relação de Francis: j = 1, 2, ... N
 $M_{j} = f(L_{j}) \qquad (3.18)$
- entalpias molares e capacidade calorífica:
 $H_{j} = H(T_{j}, P_{j}, Y_{i,j}) \qquad j = 1, 2, ... N \qquad (3.20)$

$$CV_{j} = CV(T_{j}, P_{j}, X_{i,j}) \quad j = 1, 2, ... N$$
 (3.21)

As equações (3.14) a (3.21) tendo em conta as observa ções apresentadas, constituem o modelo dinâmico da coluna de destilação.

Analisando este sistema de equações verifica-se que,

o número de incógnitas é maior que o número de equações. A primeira decisão a ser tomada é sobre as variáveis a serem especificadas, no sentido de obter-se uma única solução para a simulação dinâmica.

A metodologia aqui utilizada para a determinação dos graus de liberdade do sistema é análoga a desenvolvida na simu lação em regime estacionário, ou seja, uma análise direta do sistema de equações envolvidas no modelo.

Preliminarmente, o número de incógnitas pode ser reduzido admitindo que:

- As vazões e as concentrações das cargas são funções conhecidas do tempo;

- A coluna é considerada adiabática. Quando esta con sideração não for verdadeira os fluxos de calor (de entrada ou saída) nos pratos podem ser estimados através da lei de resfria mento de Newton;

- As retiradas laterais R₂, R₃ ... R_{N-1} são conhec<u>i</u> das.

Como M_j , H_j , h_j e CV_j são obtidos diretamente das equações (3.18), (3.19), (3.20) e (3.21), o sistema de equações do modelo fica reduzido às equações (3.14), (3.16) e (3.17).

As incógnitas restantes são:

- As frações molares do líquido para cada estágio. P<u>a</u> ra os NC componentes e N estágios tem-se um número de incógn<u>i</u> tas igual a N.NC;

- As vazões molares de líquido e vapor. Para cada es tágio j tem-se duas vazões L_i e V_i; portanto para a coluna toda

tem-se 2N variáveis;

- A temperatura e pressão para cada estágio. Portanto 2N variáveis;

- As taxas de calor Q_1 e Q_N e retiradas de líquido R_1 e R_N , respectivamente no refervedor e condensador.

Tem-se um total de NC.N + 4N + 4 incógnitas.

Por outro lado, o número de restrições são:

- As equações do balanço de massa por componente (3.7). Para a coluna têm-se NC.N equações;

- A equação do balanço de energia (3.8), para cada es tágio. Para a coluna têm-se N equações;

- A equação do balanço de massa global, (3.2), para cada estágio. Para a coluna têm-se N equações.

- As relações de equilibrio (3.17). Portanto têm-se N equações;

- De acordo com o modelo da coluna, $L_1 = 0$.

Desta forma tem-se um total de (NC.N + 3N + 1) equa ções.

O número de graus de liberdade do sistema, ou o número de variáveis que podem ser especificadas, é dado por:

 $(NC_N + 4N + 4) - (NC_N + 3N + 1) = N + 3$

A especificação dessas N+3 variáveis restantes depende de do objetivo da simulação. Para o caso da simulação da operação controlada da coluna pode-se especificar:

- O perfil de pressão na coluna, ou seja, a pressão

121

de operação da coluna será considerada constante no tempo para cada prato (admite-se que a dinâmica da malha de controle de pressão é muito mais rápida que a dinâmica da concentração na coluna);

- O fluxo de calor Q_N . Este, é especificado ou calculado em função das demais variáveis. Com efeito, se o con densador for total ($V_N = 0$), Q_N será calculado.

Se o condensador for parcial tem-se que especificar o fluxo de calor Q_M retirado pelo mesmo.

Para definir completamente o problema restam duas va riáveis a especificar. Os dois graus de liberdade restantes é què definem os objetivos da análise do regime transiente. Se o objetivo é a operação controlada da coluna eles são utilizados para a definição das relações de controle. Assim, por exemplo:

- Controla-se a temperatura (composição) de um prato j qualquer da secção de fundo da torre através de uma lei de controle, ou seja, estabelece-se uma relação entre, por exem plo, $Q_1 \in T_j$;

- Controla-se a temperatura (composição) de um prato j
 qualquer da secção de topo da torre, estabelecendo-se uma re
 lação entre, por exemplo, $\rm L_{N}$ e T;.

A especificação destes dois graus de liberdade exem plifica o caso do controle de temperatura (ou composição) dos pratos. É claro que outras relações de controle poderiam ser es tabelecidas, dependendo dos objetivos e esquemas de controle adotados.

3.3 - Método de resolução da equações do modelo

As equações do modelo dinâmico de colunas, equações (3.14) a (3.21), constituem um sistema de equações cuja solução analítica só seria possível à custa de um grande número de hip<u>ó</u> teses simplificativas, como adoção de relações de equilíbrio l<u>i</u> neares, fusão dos pratos em blocos e o tratamento das misturas multicomponente como misturas binárias. Em outras palavras, é impossível obter-se soluções analíticas gerais para o conjunto das equações diferenciais que descrevem a dinâmica da destil<u>a</u> ção de múltiplos componente. As soluções são então conseguidas através da utilização de métodos numéricos.

Na simulação do regime transiente os valores de todas as variáveis no instante inicial devem ser conhecidos. Visando a simulação da operação controlada da coluna, a condição inicial é um estado estacionário, que no instante t = 0 sofre uma perturbação por uma função conhecida.

A elaboração prévia dos programas para resolução da destilação multicomponente em regime permanente possibilita <u>a</u> gora a obtenção destas condições iniciais, para qualquer situ<u>a</u> ção que se deseja estudar.

As decisões aqui tomadas quanto ao tratamento das <u>e</u> quações para fornecer determinada variável são aproximadamente as mesmas utilizadas por POLLARD⁵², SCHIESSER⁴⁴ e ODLOACK⁵¹.Odloack, inclusive, sugere a utilização desta metodologia para misturas polares como uma extensão do seu trabalho.

Basicamente:

- X_{1,1} determinados pela integração das equações do

balanço de massa dos componentes.

- T; determinados pela equação do ponto de bolha.

- V, e L, determinados através das equações do balan ço de energía e global nos pratos.

É interessante ressaltar que as duas últimas decisões acima representam uma extensão ao regime transiente do clássico método BP apresentado por FRIDAY e SMITH⁷ em sua análise em r<u>e</u> gime estacionário.

De uma maneira mais detalhada tem-se:

a) Determinação do perfil de composições na fase $l\underline{i}$ quida em (t + Δ t)

Conhecidos $X_{i,j}$ no instante t (regime estacionário) a determinação de $X_{i,j}$ em t + Δ t, onde Δ t é o incremento no tempo de simulação, é feita através das equações (3.14) utilizando um procedimento numérico adequado.

Para cada estágio tem-se NC equações do tipo (3.14). Utilizando-se NC-1 equações na determinação de $X_{1,j}$, $X_{2,j}$, $X_{NC-1,j}$ em t + Δ t, a determinação de $X_{NC,j}$ decorreria da própria definição de fração molar

$$X_{NC,j} = 1 - \sum_{i=1}^{NC-1} X_{i,j}$$
 (3.22)

Por este procedimento, contudo, os erros cometidos na determinação dos $X_{i,j}$ i \neq NC em t + Δ t se acumulariam em $X_{NC,j}$, e se NC não for um dos componentes de maior concentração no prato, os resultados obtidos poderiam apresentar erros cons<u>i</u> deráveis. No sentido de se evitar estes erros, optou-se pelo

cálculo dos NC valores de X_{1,j} pelas equações (3.14), normalizando em seguida os valores obtidos pela relação:

$$X_{i,j} = \frac{X_{i,j}}{NC}$$
, (3.23)
 $\sum_{i=1}^{\Sigma} X_{i,j}$

b) Determinação do perfil de temperatura em (t + At)

A determinação das temperaturas T_j em (t + Δ t) para cada estágio da coluna é feita através da equação do ponto de bolha:

NC

$$\Sigma K_{i,j} X_{i,j} = 1.0$$
 (3.17)
 $i=1$

A constante de equilibrio é uma função da temperatura, pressão e composição e conhecidos a composição e pressão a cada incremento, a única incógnita nesta equação é a temperatura.

Como $K_{i,j}$ não é uma simples função de T_j , para a reso lução da equação (3.17) e consequente determinação dos T_j , re corre-se ao método do ponto de bolha, utilizando o procedimento de convergência de Newton-Raphson (item 2.4.1 deste trabalho).

c) Com $X_{i,j} \in T_j$ conhecidos em (t + Δ t), restam as d<u>e</u> terminações de L_j e V_j ao longo da coluna. A alternativa mais viável, após a utilização das equações (3.17) para o cálculo dos T_j , consiste na utilização das equações do balanço de energia.

Neste ponto, convém ressaltar que o número de incógn<u>i</u> tas restantes é função do tipo de condensador usado, ou seja: - Se o condensador for total, tem-se $V_N = 0$ e como L₁ = 0, tem-se as seguintes incógnitas:

$$v_1, v_2, \dots, v_{N-1}, L_2, \dots, L_N, Q_1, Q_N, R_1 \in R_N.$$

ł

Total 2N + 2 incógnitas.

- e o condensador for parcial, Q_N deve ser constante ou função conhecida das demais variáveis; em compensação, V_N passa a ser incógnita. Total 2N + 2 incógnitas.

Quanto às equações restantes:

- N equações do balanço de energia, uma para cada es

Em todas estas equações aparecem termos contendo $\frac{d}{dt}$ e CV_j, que devem ser estimados a cada incremento de tempo. Para se estimar $\frac{d}{dt}$, a alternativa mais simples é considerar-se a aproximação:

$$\frac{d T_j}{dt} = \frac{T_j(t + \Delta t) - T_j(t)}{\Delta t}; \qquad (3.24)$$

quanto ao CV_j, será considerado constante para cada incremento de tempo e calculado através da equação (3.21).

- N equações do balanço de massa global em cada está gio, formando um total de 2N equações. As duas equações restan tes são funções do tipo de controlador adotado.

Logo, com a proximação representada pela equação (3.24), fica-se então com um sistema linear formado por (2N + 2) equações e (2N + 2) incógnitas, facilmente resolvido.

Como este sistema tem que ser resolvido a cada incr<u>e</u> mento Δ t no tempo de simulação, torna-se conveniente substituir os L_j em função dos V_j, antes da resolução do sistema para reduzir a sua ordem. A metodologia utilizada é a mesma apresentada no método chamado de alternativo no regime estacionário, descrito no

126

б

Capítulo 2. Ou seja, ao contrário de se aplicar a equação do b<u>a</u> lanço de massa global (3.2) em cada estágio, aplicar-se-á entre o estágio j e o estágio (N-1). Na Figura 3.3 tem-se a indicação das correntes envolvidas.



FIGURA 3.3 - Correntes envolvidas entre estágios j e N-1

Da equação do balanço de massa global no estágio j:

õ

$$\mathbf{L}_{j} = \mathbf{V}_{j-1} + \mathbf{L}_{N} - \mathbf{V}_{N-1} + \frac{\Sigma}{\mathbf{k}=j} [\mathbf{F}_{k} - \mathbf{R}_{k}]$$

ł

Definindo:

$$SR_{j} = \sum_{k=j}^{N-1} [F_{k} - R_{k}]$$
(3.25)

tem-se:

$$L_{j} = V_{j-1} + L_{N} - V_{N-1} + SR_{j}$$
 (3.26)

A próxima etapa então é efetuar um tratamento nas <u>e</u> quações do balanço de energia para todos os pratos da coluna, utilizando a simplificação introduzida pela equação (3.24), ou seja, deixando apenas como incógnitas nas equações do balanço de energia as vazões de vapor.

Para o refervedor, primeiro estágio, a equação (3.16) toma a forma:

$$M_1 CV_1 \frac{dT_1}{dt} = L_2 h_2 - V_1 H_1 - R_1 h_1 + Q_1;$$

da equação do balanço global tem-se

$$R_1 = L_2 - V_1 , \qquad (3.27)$$

e da equação (3.26)

$$L_2 = V_1 + L_N - V_{N-1} + SR_2.$$
 (3.28)

Substituindo (3.27) e (3.28) em (3.16)

. . . .

$$V_{1} [h_{2} - H_{1}] + V_{N-1} [h_{1} - h_{2}] = M_{1} CV_{1} \frac{d T_{1}}{dt} + + SR_{2} [h_{1} - h_{2}] + L_{N} [h_{1} - h_{2}] - Q_{1}$$
(3.29)
Para o estágio intermediário j tem-se:
$$M_{j} CV_{j} \frac{d T_{j}}{dt} = V_{j-1} H_{j-1} + L_{j+1} h_{j+1} - V_{j} H_{j} -$$

$$-L_{j}h_{j} + F_{j}H_{F_{j}} - R_{j}h_{j} + Q_{j}$$
.

Utilizando a equação (3.26) para substituir L_j e L_{j+1} e reagrupando obtem-se:

$$V_{j-1} [H_{j-1} - h_{j}] + V_{j} [h_{j+1} - H_{j}] + V_{N-1} [h_{j} - h_{j+1}] =$$

$$= M_{j} CV_{j} \frac{d T_{j}}{dt} - SR_{j+1} h_{j+1} + SR_{j} h_{j} - F_{j} H_{F_{j}} +$$

$$+ R_{j} h_{j} + L_{N} [h_{j} - h_{j+1}] - Q_{j} . \qquad (3.30)$$

Para o estágio N (condensador total) tem-se:

$$M_{N} CV_{N} \frac{d T_{N}}{dt} = V_{N-1} H_{N-1} - L_{N} h_{N} - R_{N} h_{N} + Q_{N};$$

do balanço material global no estágio N tem-se

$$R_N = V_{N-1} - L_N$$
,

...

e substituíndo obtem-se:

$$V_{N-1} [H_{N-1} - h_N] - Q_N = M_N CV_N \frac{d T_N}{dt}$$
 (3.31)

Para o estágio N (condensador parcial) tem-se

$$M_{N} CV_{N} \frac{d T_{N}}{dt} = V_{N-1} H_{N-1} - V_{N} h_{N} - L_{N} h_{N} -$$
$$- R_{N} h_{N} + Q_{N} i$$

Do balanço material global obtem-se

$$V_{N-1} = L_N + R_N + V_N OU R_N = V_{N-1} - L_N - V_N ,$$

e substituindo na equação anterior e reagrupando obtem-se:

$$V_{N-1} [H_{N-1} - h_N] + V_N [h_N - H_N] = M_N V_N \frac{d T_N}{dt}$$
 (3.32)

As equações (3.29) a (3.32), com a aproximação (3.24), formam um sístema linear de N equações, com as seguintes incóg nitas:

- Para a situação de condensador total

 $v_1, v_2 \dots v_{N-1} \in Q_N$;

- Para a situação de condensador parcial

 $v_1, v_2 \dots v_N$.

Nestas equações aparecem Q_1 e L_N . A taxa de calor Q_1 no refervedor deve ser especificada ou relacionada através de

130

ð

uma dada lei de controle, o mesmo ocorrendo com a vazão de refluxo L_N , que está relacionada com variáveis do sistema dependendo do esquema de controle em estudo.

Para efeito de exemplificação consideram-se alguns esquemas clássicos de controle⁵⁹.

Na Figura 3.4 tem-se o esquema de uma coluna sob con trole de balanço material.



FIGURA 3.4 - Esquema de uma coluna com condensador total sob controle de balanço material.
Neste caso L_N é conhecido e mantido constante, pode<u>n</u> do-se calcular R_N por:

$$R_{N} = V_{N-1} - L_{N} , \qquad (3.35)$$

Substituindo esta expressão nas equações do balanço de energia e como Q_1 é mantido constante o sistema formado fica com N incógnitas e pode ser resolvido.

Na Figura 3.5 a temperatura de um prato j da secção de topo é controlada variando a vazão de destilado R_N e a temp<u>e</u> ratura de um prato "K" da secção de fundo é controlada variando a taxa de calor fornecida no refervedor. Sendo conhecidas as leis de controle,

 $R_{N} = f_{1}(T_{j})$, (3.34)

 $Q_1 = f_2(T_K)$, (3.35)

do balanço de massa global

e

$$V_{N-1} = L_{N} + R_{N}$$

e utilizando (3.26), tem-se:

$$L_N = V_{N-1} - f_1(T_{N-1})$$
 (3.36)

Novamente, substituindo as expressões (3.35) e (3.36) nas equações do balanço de energia, o sistema resultante fica

FIGURA 3.5 - Esquema de uma coluna com condensador total e controle de temperatura em pratos da secção de topo e fundo.



constituido de N equações e N incógnitas.

E assim poder-se-iam exemplificar vários outros esque mas de controle, dependendo dos objetivos do controle e configu ração da coluna (condensador parcial, retiradas laterais, etc).

Deste modo, conhecidas as leis de controle, a resolu ção do sistema linear, equações (3.29) a (3.32), fornece o per fil de vazões do vapor a cada novo incremento de tempo (Δ t). As yazões de líquido são determinadas através da equação (3.26).

A sequência de cálculos descrita nos itens a), b) e c) é efetuada até atingir-se o novo estado estacionário do sis tema.

O diagrama de blocos do método encontra-se no An<u>e</u> xo G.

3.4 - Resultados da simulação dinâmica

3.4.1 - Sistema analisado

O modelo que descreve a dinâmica de colunas de dest<u>i</u> lação descrito nas secções anteriores foi programado no sistema CYBER-170 do Instituto de Estudos Avançados do Centro Tecnol<u>ó</u> gico Aeroespacial, localizado em São José dos Campos.

O programa, construído em linguagem FORTRAN-IV GH, é capaz de simular o comportamento de colunas com até 50 pratos, destilando misturas de no máximo 10 componentes.

Este programa foi testado para a configuração da colu na de etanol da Tabela 2.10, contendo 37 pratos, condensador parcial e destilando uma mistura de 4 componentes: etanol,água,

ácido acético e CO₂, com composições descritas na Tabela 2.12. As condições iniciais que definem o estado estacionário inicial da simulação dinâmica foram obtidas através do programa em reg<u>i</u> me estacionário.

Na análise em regime estacionário, apresentada no C<u>a</u> pítulo 2, concluiu-se pela utilização do método de Naphtali-Sandholm; relembrando que para este método eram especificados:

- O número de estágios teóricos:
- A razão de refluxo;
- As Vazões das retiradas de topo, fundo e laterais;
- O perfil de pressão;
- Os pratos de alimentação e respectivas caracteriza ções (temperatura, composição, vazão e pressão).

Com estas especificações o programa fornecia para ca da estágio as concentrações dos componentes nas fases líquida e vapor, temperatura, vazões de líquido e vapor que deixam os es tágios e cargas térmicas do condensador e refervedor.

Estes valores, fornecidos e calculados constituem o estado estacionário inicial da simulação efetuada. Partindo - se deste estado, o comportamento da coluna pode ser simulado sob a ação de uma grande variedade de possíveis perturbações, desde variações na vazão, composição ou entalpia da alimentação, r<u>a</u> zão de refluxo, vazões de produtos de topo ou fundo até vari<u>a</u> ções nas taxas de calor retirado no condensador ou fornecido no refervedor.

As características geométricas da coluna são as seguintes:

37

- Número de estágios =

	- Tipo de prato: perfu	rado								
	- Diâmetro da coluna:									
	prato 1 ao 11: 14 ft									
	prato 12 ao 37: 9,5 ft									
	- Área dos pratos:									
	prato 1 ao 11: 153,94 ft	2								
	prato 12 ao 37: 70,88 ft	2								
	- Comprimento do vertedor de	Comprimento do vertedor de saída:								
	prato 1 ao 12: 129,4 in									
	prato 13 ao 37: 87,78 in									
	- Altura do vertedouro de saíd	a: 5 in								
	A alimentação é introduzida a	no décimo segundo prato a								
partir do	fundo, com as seguintes cara	cterísticas:								
	- Vazão = 351.495 Kg mol/m	in								
	- Temperatura = $353,15$ K									
	 Diâmetro da coluna: prato 1 ao 11: 14 ft prato 12 ao 37: 9,5 ft Área dos pratos: prato 1 ao 11: 153,94 ft² prato 12 ao 37: 70,88 ft² Comprimento do vertedor de saída: prato 1 ao 12: 129,4 in prato 13 ao 37: 87,78 in Altura do vertedouro de saída: 5 in A alimentação é introduzida no décimo segundo prato a tir do fundo, com as seguintes características: Vazão = 351.495 Kg mol/min Temperatura = 353,15 K Pressão = 1,39 Kgf/cm² Condição da carga: líquido saturado Composição: componente fração molar etanol 0,0285 água 0,9706 ácido acético 0,0003 co₂ 0,0006 As retiradas laterais são na forma de líquido saturag Produto de fundo: 339,55 Kg mol/min 									
	- Condição da carga: líquido	o saturado								
	- Composição:									
	componente	fração molar								
	etanol	0,0285								
	água	0,9706								
	ácido acético	0,0003								
	co ₂	0,0006								
	As retiradas laterais são na	forma de líquido satur <u>a</u>								
do:										
	- Produto de fundo:	339,55 Kg mol/min								
	- Prato 15 :	0,1255 Kg mol/min								
	- Prato 32 :	10,9867 Kg mol/min								

-

136

0,247 Kg mol/min :

ð

- Prato 37

As condições em regime estacionário para esta situa ção foram obtidas do programa em regime estacionário e estão listadas na Tabela 3.1.a. As unidades aqui utilizadas são as mesmas da simulação em regime estacionário.

- T_i, temperatura do estágio, ^OC;

- V_j e L_j, vazões de vapor e líquido que deixam o es tágio, Kg mol/min;

- X_{i,j}, fração molar do componente i na fase líquida;
- Y_{i,j}, fração molar do componente i na fase vapor;
- j, número do estágio (começando pelo refervedor);
i, número do componente.

ì	componente
1	etanol
2	âgua
- 3	ácido
4	co ₂

3.4.2 - Resultados e discussões

A aplicação da metodologia estabelecida anteriormente de resolução das equações do modelo à situação exemplificada <u>a</u> cima fica na depedência de um adequado procedimento numérico de integração das equações do balanço material dos componentes (3.14).

O método numérico de integração de Euler modificado é citado por vários autores como adequado para a utilização na simulação de colunas de destilação. Ao contrário dos métodos im plicitos, ele necessita de somente uma iteração para cada inter valo de tempo; por outro lado, a simplicidade de sua fórmula de predição, quando comparada com métodos de ordem superior como o de Runge Kutta, dá-lhe uma evidente vantagem no número de oper<u>a</u> ções efetuadas por iteração. É claro que tem-se que ter sempre em mente os problemas de instabilidade decorrentes dos erros de truncamento.

O método de Runge Kutta (R.K), apesar de ser mais len to (necessita de um número maior de operações por incremento), pode trabalhar com incrementos maiores no tempo de integração, apresentando um erro de truncamento menor e portanto uma maior estabilidade. Os erros de truncamento do R.K são da ordem do incremento elevado à quinta potência, enquanto que os erros de truncamento do Euler modificado são da ordem da terceira potên cia do incremento.

Comparando-se estes dois métodos, pode-se definir o mais adequado para a simulação do estado controlado da coluna. O critério de comparação pode ser uma análise dos incrementos limites. Todo método de integração numérica apresenta um limite da variável independente, neste caso o incremento do tempo, tal que, para valores acima dele os erros de truncamento se tornam excessivos e o método diverge.

A comparação entre os erros de truncamento gerados p<u>e</u> los dois métodos é obtida diretamente das diferenças apresent<u>a</u> das nas respostas para um incremento de tempo fixo.

A comparação entre os métodos de R.K e Euler-modifica do é feita através da análise dos perfis de temperatura resul tantes da simulação dinâmica da coluna, sem a ação de controla

dores, isto é, com as malhas de controle abertas.

Na Tabela 3.1 são indicados os perfis de temperaturas dos pratos em vários instantes, obtidos usando-se os dois mét<u>o</u> dos. O incremento no tempo em ambos os casos é de 0,04 minutos e a perturbação é uma variação degrau na retirada de álcool do prato 32 da coluna, que passa de 10,9867 Kg mol/min para 9,5 Kg mol/min.

No sentido de se verificar se o comportamento dos mé todos se mantém para outra perturbação, foi feita uma nova simu lação, agora para uma variação degrau na taxa de calor retirada pelo condensador, que passa de .6854x10⁶ Kcal/min para .5826x10⁶ K cal/min. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.2,o incre mento no tempo é de 0,04 minutos.

Analisando as Tabelas 3.1 e 3.2 verifica-se que as temperaturas dos estágios obtidos através dos dois métodos dif<u>e</u> rem para ambos os casos analisados em no máximo $0,05^{\circ}C$.

Considerando as hipóteses adotadas no desenvolvimento do modelo e principalmente as dificuldades na obtenção dos par<u>â</u> metros de eficiência dos estágios, pode-se dizer que esta dif<u>e</u> rença é totalmente desprezível, além de ser inferior à sensib<u>i</u> lidade da maioria dos instrumentos de medida de temperatura no<u>r</u> malmente usados. Portanto quanto à precisão, conclui-se que os dois métodos apresentam os mesmos resultados.

Nestas condições a definição pela utilização de um de les se dará através do tempo dispendido nos cálculos, tempo este que é função direta do valor limite da variável independente. Visando definir este limite, os incrementos no tempo são aumentados até os métodos se instabilizarem ou os erros de truncamento deixa

TABELA 3.1 - Comparação entre os métodos de Runge-Kutta e Euler-modificado. Perturbação - redução na retirada de álcool do prato 32, de 10.9867 Kg-mol/min para 9.5 Kg-mol/min intervalo de integração: 0.04 minutos

estágio t = 4 minuto		utos	t = 16 mi	nutos	t = 60 mi	nutos	t = 124 minutos		
	EM	RK	EM	RK	EM	RK	(estacion Eh	ario) RK	
1	108.855	108.854	107.693	107.854	105.354	105.360	104.982	104.984	
- 3	108.415	108.415	104,301	104.326	102.086	102.087	101.867	101.870	
5	107.953	107.955	102.483	102.499	99.053	99.076	98.635	98.641	
7	107.409	107.410	101.018	101.043	96.363	96.388	95.561	95.586	
9	106.451	106.455	100.334	100.360	95.086	95.105	94.972	94.998	
11	103.863	103.866	98,297	98.310	94.737	94.783	93.810	93.842	
13	101,209	101.214	94.746	94.777	87.760	87.784	87.309	87.349	
15	97.885	97.889	90.620	90.651	84.415	84.419	84.230	84.273	
17	85.706	85.717	84.939	84.960	83.437	83.460	83.316	83.348	
19	83.374	83.386	83.131	83.157	82.795	82,798	82.642	82.677	
21	82.493	82.502	82.370	82.382	82.254	82.291	82.138	82.170	
23	81.865	81.876	81.859	81.879	81.702	81.748	81.691	81.706	
25	81.313	81.320	81.307	81.337	81.247	81.284	81.242	81.288	
27	80.793	80.802	80.791	80.806	80.750	80.781	80.739	80.776	
29	80.286	80.294	80,279	80.298	80,263	80.293	80.257	80.298	
31	79.780	79.787	79.770	79.790	79.769	79.785	79.734	79.770	
33	79.276	79.284	79,275	79.298	79.071	79.093	79.066	79.091	
35	78.774	78.783	78.773	78.783	78.771	78.784	78.752	78.792	
37	43.018	43.022	43.026	43.031	43.042	43.051	43.051	43.056	

TABELA 3.1.a - Perfis estacionários de temperatura, vazão molar de vapor e líquido (condição inicial do regime transiente).

۳.

Prato	т	v	I.
1	108.962	91.932	
3	108.728	91.248	431,795
5	108.436	90.962	431.218
7	107.981	90.530	429.787
9	107.013	89.348	431.012
11	104.984	87.123	430.109
13	101.832	66.025	55.002
15	98.006	65.735	53.241
17	85.724	66.920	53.437
19	83.485	67.894	54.738
20	82,983	67.779	55,128
21	82.507	67.891	52.816
23	81.879	67.702	52.834
25	81.322	67.534	52.941
27	80.796	67.744	52.837
29	80.292	67.713	52.912
31	79.785	67.827	53.234
32	79.525	67.934	53.625
33	79.206	68.103	67.312
35	78.679	68.214	67.354
37	43.240	.724	59.037

TABELA 3.2 - Comparação entre os métodos R.K e E.M.

Perturbação: diminuição no calor retirado do condensador de .6854x10⁶ Kcal/min pa<u>s</u> sa para .5826x10⁶ Kcal/min. Intervalo de integração .04 minutos

estágio	t = 5,	2 minutos	t = 15,	6 minutos	t = 31,	2 minutos	t = 118 minutos (estacionário)		
	EM	RK	EM	RK	EM	RK	EM	RK	
1	108.855	108.854	108.857	108.857	108.855	108.857	108.855	108.057	
3	108.414	108.416	108.414	108.420	108.414	108.421	108.414	108.421	
5	107.947	107.949	107.947	107.954	107.947	107.955	107.947	107.955	
7	107.366	107.369	107.363	107.367	107.363	107.367	107.366	107.371	
9	106.196	106.198	106.193	106.203	106.198	106.211	106.208	106.231	
11	102.860	102.859	102.856	102.864	102.868	102.869	102.883	102.896	
13	102.003	102.005	102.004	102.009	102.016	102.028	102.035	102.056	
15	96.742	96.751	97.115	97.118	98.128	98.158	98.362	98.377	
17	90.002	90.028	96.532	96.635	97.042	97.568	97.489	97.496	
19	86.701	86.726	94.027	94.029	95.035	95.062	95.376	95.381	
21	83.569	83.571	90.536	90.551	93.547	93.570	94.004	94.027	
23	82,242	82.247	85.832	85.853	92.058	92.081	92.812	92.831	
25	81.511	81.516	84.960	84.974	89.564	89.597	90.021	90.044	
27	80.915	80.920	83.150	83.165	87.062	87.099	88.072	88.115	
29	80.368	80.371	82.817	82.826	86.509	86.543	87.363	87.597	
31	79.837	79.840	81.053	81.082	85.475	85.481	86,986	86.998	
33	79.313	79.319	80.003	80.008	80,280	80.316	82.636	82.657	
35	78,803	78.823	79.012	79.021	79.457	79.488	81.113	81.144	
37	44.271	44.282	44.294	44.299	44.310	44.316	44.318	44.321	

rem a resposta da simulação absurda.

Para o método de Euler modificado isto ocorreu para incrementos de 0,06 min, e as Tabelas 3.3 e 3.4 mostram os per fis de temperatura em vários instantes com este incremento, res pectivamente para as duas perturbações acima citadas (variação degrau na retirada de álcool do prato 32 e no calor retirado pe lo condensador). Verificando os perfis da Tabela 3.4, observase que a partir do instante 3,6 min a resposta começa a ficar absurda. Neste instante a temperatura do prato 9 é menor que a temperatura de pratos superiores (de 11 a 15). Para a Tabela 3.3 o perfil se torna irreal a partir do instante 6,6 min.

Para o método de Runge-Kutta isso ocorre para incrementos de 0,07 minutos e as Tabelas 3.5 e 3.6 listam os perfis de tem peratura para vários instantes com este incremento. As perturba ções são as mesmas do caso anterior. Na Tabela 3.5 os perfis começam a ficar absurdos a partir do instante 8 min (tempe ratura do prato 5 maior do que a dos pratos inferiores 3 e 4). Para a perturbação no calor retirado do condensador - Tabela 3.6 - os perfis se tornam irreais a partir do tempo de 6 min.

Como o tempo de computação consumido pelo método Run ge-Kutta é cerca de duas vezes maior que o do Euler-modificado, só seria vantajoso a utilização do método de R.K para incrementos maiores que 0,08 min, pois nesse caso o tempo consumido nos cálculos seria inferior ao de Euler-modificado. Entretanto vese pelas Tabelas 3.5 e 3.6 que com incrementos de 0,07 minutos o método diverge.

Logo, se não pode-se usar o R.K. para incrementos mai ores e se quanto a precisão eles demonstram ser semelhantes,

TABELA 3.3 - Análise dos Incrementos Limites; Método de Integração: Euler-modificado; Perturbação: Redução na vazão de retirada de álcool do prato 32 de 10.9867 Kg-mol/min para 9.51 Kg-mol/min; Incremento de tem po = 0.06 minutos

ţ²

estágio	t = 4,0 minutos	t = 6,6 mínutos	t = 15 minutos
1	102.891	97.179	108.800
3	102.062	108.636	107.327
5	98.524	95.068	107.215
7	96.641	107.751	107.012
9' '	95.583	94.757	106.112
11	95.247	94.661	103.689
13	92.238	106.845	101.154
15	90.244	94.881	96.797
17	85.987	92.772	84.492
19	83.421	103.071	83,003
21	82.503	84.403	82.450
23	81.870	83.172	81.728
25	81.315	84.221	81.259
27	80.796	83.695	80.763
29	80.286	81.867	80.181
31	79.780	80.840	79.660
33	79.276	80.937	79.204
35	78.774	79.195	47.747
37	44.367	48.433	48.512

TABELA 3.4 - Análise dos Incrementos Limites; Método de Integração: Euler - mo dificado; Perturbação: Redução na taxa de calor retirado no con densador de .6854x10⁶ Kcal/min a .5826x10⁶ Kcal/min;Incremento de tem po: 0.06 minutos.

estágio	t = 1 minuto	t = 3.6 minutos	t = 5,2 minutos
1	108.855	108,854	108.854
3	108.414	104.333	103.207
5	107.947	103.661	101.564
7	107.366	102.22	100.096
9	106.193	102.25	98.459
11	102.857	99.44	96.881
13	101.996	102.627	101.275
15	101.112	102.390	97.742
17	90.001	101.172	99.310
19	89.415	87.467	97.277
21	87.297	83.184	85.938
23	82,766	82.132	82.759
25	81.695	81.458	81.732
27	81.007	80.883	81.041
29	80.423	80.349	80.443
31	79,868	79.824	79.882
33	79,335	79.306	79.343
35	78.557	78.795	78.821
37	42.814	41.612	42.851

44

TABELA 3.5 - Análise dos Incrementos Limites; Método de Integração: Runge -Kutta; Perturbação: Redução na vazão de retirada de álcool do prato 32 de 10.9867 Kg-mol/min para 9.5 Kg-mol/min; Incre mento de tempo: 0.07 minutos.

estágio	t = 2,2 minutos	t = 3,6 minutos	t = 8,0 minutos
1	108.759	108.851	104.315
3	108.602	96,223	98.427
5	107.931	95,086	103.794
7	107.341	94.771	95.501
9	106.409	94.671	96.643
11	103.547	94.899	101.328
13	101.001	92.404 .	99.414
15	97.683	89.959	96.379
17	85.705	84.622	89.650
19	83.299	82.220	84.579
21	82.417	81.460	86.792
23	81.844	80.861	82.373
25	81.302	80.324	81.001
27	80.765	79.815	80.246
29	80.274	80.321	79.027
31	79.761	79.843	78.901
33	79.265	78.011	79.145
35	48.766	48.002	46.933

4

TABELA 3.6 - Análise dos Incrementos Limites

Método de Integração: Runge-Kutta Perturbação: Redução na taxa de calor retirado no condensador, de .6854x10⁶ Kcal/min a .5826x10⁶ Kcal/min Incremento de tempo = 0.07 minutos

estágio	t = 0,6 minutos	t = 6,0 minutos
1	108.855	108.851
з	108.414	104.534
5	107.950	102.217
7	107.373	99.899
9	106.220	95.674
11	102.913	100.052
13	102.030	98.343
15	101.082	96.237
17	86.365	97.691
19	84.593	87.841
21	82.804	89.112
23	82.004	83.459
25	81.393	80.897
27	80.846	81.368
29	80.323	79.601
31	79.808	78.392
33	79.295	77.641
35	78.790	78.521
37	43,681	45.01

conclui-se pela utilização do método de Euler modif<u>i</u> cado na integração das equações do balanço material em detrime<u>n</u> to do R.K.

O comportamento dinâmico do sistema em estudo é apre sentado nas Tabelas 3.7, 3.8 e 3.9. Nestas tabelas temos os per fis de temperatura T_{i} , vazões de vapor V_{i} e vazões de líquido L, obtidos para vários instantes. Para todas as situações o in cremento no tempo é de 0,04 minutos, tendo sido usado o método de Euler modificado para integrar as equações de balanços mate riais. As perturbações introduzidas no sistema são, respectiva mente, perturbação na alimentação (acréscimo de 10% na vazão mo lar global de alimentação), perturbação na vazão de retirada de álcool do prato 32 (de 10,9867 Kg mol/min para 11,4867 Kq mol/min) e perturbação na composição da alimentação (redução da fração molar do etanol de 0,0285 para 0,015).

As Figuras 3.6, 3.7 e 3.8 exemplificam as curvas de resposta do sistema em termos de fração molar do etanol na fase líquida, para as três perturbações citadas anteriormente.

Das Tabelas 3.7, 3.8 e 3.9 verifica-se que a coluna atinge um novo estado estacionário, para as três perturbações efetuadas, em média após 2 horas da perturbação inicial e os pratos mais sensíveis às perturbações demonstraram ser os da r<u>e</u> gião intermediária da coluna (14 a 32).

Nas respostas da coluna apresentadas até aqui é simu lado o comportamento da mesma para perturbações conhecidas e com as malhas de controle abertas, ou seja sem a ação de contro ladores.

Quanto a simulação da operação controlada da coluna

tempo (min)	- <u></u> .	20		4(J			,	60`			80	······································	136 estacionário		
Prato	 T	L.	v	T	 L ·	v	21	L	v	T	L.	v	Ť	ī.	v
1	108.855		91.913	107.913		91.748	105.978	~~~~~	91.748	104.855		91.748	104.855	*****	91.748
3	108.414	441.92	91.416	107.620	441.891	91.417	105.410	441,810	91.416	104.414	441,661	91,416	104.414	441.450	91,437
5	107.959	441,558	91,065	106.384	441.529	91.069	105.001	441.445	91.068	103,959	441.300	91.068	103,959	441.069	91.000
7	107,447	441.145	90.615	105.996	441.116	90.615	104.632	441.035	90.615	103.447	441.887	90,614	103.447	441.070	90.635
9	106.606	439 455	89.544	105.012	439,430	89.543	104.124	439.355	89.542	102.612	439,205	89.545	102.612	430.992	69.549
11	104.266	A35.527	86,307	104.001	435.505	86,305	103.821	435,426	86.305	102.275	435.279	66.305	102.275	435.071	\$6.312
13	101.642	\$7.478	68,882	101.607	57.452	68,877	101,560	57.371	68.876	101.468	57.225	66.877	101.468	57.016	68,651
15	100.569	56.391	68.709	100.532	55.424	68.806	100,341	55,346	68.607	100.198	55.168	68.607	100.198	55.195	60.812
12 -	88,636	55.087	68.309	95.616	54.510	68.746	98.475	54.443	68,764	99.732	54,296	68.765	99,735	54.088	68.770
19	83.736	54.893	70,125	93.020	53,015	68.654	94,610	53,416	68,700	96.257	53.269	68,733	96.260	53.061	68.738
20	83,062	55.234	70.380	86.171	52.957	68,315	89.015	53,402	68,474	89,718	53,256	66.715	91.024	53.048	66.720
21	82.604	55.426	70,527	84,082	54.230	70,127	85,467	53.388	67.914	67.779	53.243	68,703	90.779	53.034	68.709
23	81.917	55,628	70.686	82.330	55.198	70.531	85.011	53.303	69.824	86.291	53.215	66.620	89,294	53.008	66.661
25	81.344	55.731	70,770	81.526	55.486	70,693	84.876	52,661	70.414	86.769	53.163	67.912	67.799	52.978	68.651
27	80.612	55,791	70.818	80.909	55.621	70,775	83.719	54.673	70.625	86.572	52,991	69,926	86,955	52.948	68.594
29	80.299	55.829	70,848	60.356	55,702	70.826	80,703	55.233	70,634	83.510	.53.115	70.442	85.199	52.678	67.630
31	79.791	55.852	70,869	79,825	55.751	70,859	79.976	55.461	70,803	80,530	54,805	70,659	82,293	53.287	69.959
32	79.535	55.861	70.568	79.562	55,772	70.065	79.664	55,538	70.822	79.961	55.084	70.728	80.613	54,347	70.413
33	79,284	66.848	70,860	79.305	65,770	70.862	79.862	66,578	70,829	79,559	66,249	70,764	79.879	65.812	70,637
35	• 78.781	66,825	70,831	78.794	66.763	76,843	78.837	66.624	70.824	78,922	66.410	70.797	79,048	66.172	70,804
37	42.84	58.015	3.389	43.07	58,004	3.322	43,14	57.979	3.349	43.29	57.941	3.424	43.51	57.695	3.716

TABELA 3.7 - Perfis de temperatura, vazões de líquido e vapor ao longo da coluna; perturbação na alimentação; acrêscimo 10% na vazão molar global de alimentação.

tespo 20 (min) 20					40			60		126 estacionário			
Pratos	. T	L	v	T	L	v	r	Ŀ	v	т	L.	۷	
1	108.856		91.726	108.856		91.727	108.856		91,726	108.856	·	91.727	
Э	108.414	430,284	91,352	103.415	430,264	91.352	108,414	430,251	91.352	108,414	430,221	91,352	
5	107.953	429.896	90.943	107,953	429.876	90,944	107.953	429.863	90.943	107.953	429.833	90.944	
7	107,410	429.438	90,374	107,410	429.418	90,374	107,410	429,405	90.374	107.410	429.375	90.374	
9	106.463	428.625	89.050	106.463	429,606	89,054	106.463	428.593	89,053	106.463	428.563	89.054	
11	103.893	426.421	85.716	103.893	426.399	85.721	103.896	426.390	85.716	103.897	426,360	85.722	
13	101.274	52.985	65,709	101,289	52,966	65,724	101.292	52.954	65,723	101.292	52,422	65.724	
15	\$9.851	52.664	65.214	100.016	52.938	65,685	100.831	52.926	65,696	100.831	5.2, 437	65,69\$	
17	87.680	52.631	66.526	99.506	52,954	65,225	100.304	53.019	65,624	100.365	52.445	65.671	
19	63.641	54.558	67,491	87.548	52.521	66,429	96.840	52.714	64,980	99.863	52.465	65,623	
20	83.024	54.865	67,666	84.393	53.783	67,120	87.213	52.321	66.047	92,431	52.473	65.478	
21	82.582	55.039	67.782	83.229	54.474	67.438	84.718	53.368	66,950	91.821	52,589	65.008	
23	81,910	55,234	67,917	82,140	54.973	67.737	82,458	54.666	67.556	85,246	52.623	66,681	
25	81.341	55.335	67,994	81.452	55,171	67.879	81.572	55.031	67,784	82.129	52,629	67,468	
27	60.812	55.393	. 68.039	80.874	55.278	67.961	80.931	55,192	67.903	81.136	52.640	67.741	
29	80,301	55.431	68.068	80.336	55.343	68,011	80.366	55.282	67,973	80,460	52.730	67,830	
31	79.790	55.455	68.089	79,812	55.386	68.051	79.830	55,343	68,025	79.875	52,742	67.971	
32	79.540	55.464	68,091	79.554	55.404	68,055	79,564	55,367	68.040	79,599	52,752	67.996	
33	79.284	66,951	68.082	79.297	66.896	68,055	79.308	66.867	68.041	79.331	66,011	68.011	
• 35	78.782	66,927	68,060	78,789	66.885	68.045	76.794	66,860	63.038	78,810	66.083	68.021	
37	42.79	58.104	.6197	42.83	58.096	.6404	42,85	58,092	.653	42,86	58,083	.683	

TABELA 3.8 - Perfis de temperatura, vazões de líquido e vapor ao longo da coluna; perturbação na vazão de retirada de álcool do prato 32, de 10.9867 kg mol/min para 11.4867 kg mol/min.

.

4

· .

.

•

-

teapo (min)		15 25				35 50						60			120 estacionário			
Pratos	T	L	v	T	L	٧	Ţ	L	v	Ŧ	L	۷	r	Ľ	۷	Ŧ	Ŀ	v
1	108.856		91,726	108.856		91.726	108.856		91.726	108.856		91,726	108.856		91.726	108.836	*********	91.727
3	108.415	431.586	91.354	108.414	431.580	91.355	108.414	431,569	91,354	108.415	431,531	91,354	108.415	430.785	91.355	108.415	430,630	91,356
5	107.966	431,210	90.964	167,966	431,204	90.966	107,966	431.193	90,986	107.966	431.155	90,966	107.966	430.410	90,963	107.900	430,255	90,908
7	107.479	430.802	90.513	107.482	430.796	90.514	107.482	430.786	90,513	107.482	430.748	90.514	107,462	430.003	90.516	107.482	429.849	90.517
9	106.828	430.245	89,735	106,834	430.245	89.738	106.834	430,233	89,738	106,834	430,196	89.742	106.834	429,453	89,747	106.534	429.298	89,752
11	165,407	429,016	87.683	105,413	429,015	87.691	105.413	429,004	87.691	105.416	428.967	87,691	105.419	428.231	87.703	105.419	428.074	87.705
13	103.672	54.079	65,512	103.681	54,076	65,515	103,681	54,065	65.515	103.681	54.026	65,516	103.684	53.287	65.525	103.687	53.135	65.524
15	103,113	54,039	65.387	103.211	54,045	65.482	103.215	54.034	65.484	103.215	53.997	65.486	103.217	53,259	65,495	103,220	53,107	65,496
17	88,551	53,525	64.696	98.488	54.112	65.217	100.735	54.128	65.445	101.701	54,092	65.456	102,127	53.356	65.464	102.747	53.201	65.467
19	84.241	54,698	66,631	96,393	53,158	65,329	99,500	54,016	64,857	101.263	54.062	65,423	102.051	53.324	65.434	102.268	53,172	65,437
20	83,212	55.308	66.896	85.056	54,000	66.367	95.403	53,517	64.596	97.041	54.045	65,400	98.026	53.309	,55.419	99.637	53.156	65.422
21	82.646	55,373	67.045	83.311	55.038	66,772	66.894	53,256	65,938	94.689	54.022	65.301	95.702	53,294	65.494	97.782	53.142	65.407
23	81.906	55,818	67,205	82,075	55.643	67.096	82.534	55.247	66.867	90.179	53.391	64.616	93.689	53.263	65.374	96.291	53.112	65.376
25	81.327	55.927	67.286	81.392	55.845	67.229	81,531	55,682	67,125	82.841	54.576	66,571	91.768	53,234	65.343	94.321	53,081	65,345
27	80,799	55.987	67,331	80,826	55,941	67,299	80.884	55.549	67.241	81.221	55.466	66,999	90,279	53,202	65,309	93,282	53.049	65.312
29	80.297	56,022	67.357	80.302	55.992	67.337	80,330	55,935	67,302	80,460	55,725	67,173	89.574	53,151	65.089	92,663	53,007	65.176
. 31	79.788	56.043	67,374	79,791	56,020	67,359	79.804	55.983	67.340	79,862	55.849	67,268	85.075	52.259	65,271	o7.915	52.300	64.828
32	79.530	56.051	67.371	79.535	56,031	67.360	79.546	56,002	67.344	79.584	55.891	67.294	82,118	53.145	66.597	83,078	52.548	66,440
33	79.278	67.034	67.362	75.284	67.018	67.352	79,289	66,990	67,343	79,316	66.903	67.307	80,344	65.459	67.081	80.628	65.147	67,063
35	78.779	67,010	67,334	78,781	66.994	67.327	78.784	66.974	67,325	78.800	66.917	67.307	79.154	66.156	67.453	79,229	66.033	67.517
37	42.67	58.162	.001	42,79	\$8,159	.001	42.86	58.156	.001	43.01	58.145	.001	43.02	57.913	.6198	43.45	57,965	.7750

TALEIA 3.9 - Perfis de temperatura, vazões de líquido e vapor ao longo da coluna; perturbação na composição do etanol na alimentação recução da composição de 0,0285 para 0.015 (porcentagem molar)

.

٦

151

 \sim

-



FIGURA 3.6 - Variação da fração molar do etanol em fase líquida para uma perturbação na alimentação (acréscimo de 10% na vazão molar global de alimentação.



đa

FIGURA 3.7 - Variação da fração molar do etanol em fase líquida para os pratos 16, 25 e 32, para uma perturba ção na vazão de retirada de álcool do prato 32 de 10.9867 Kg-mol/min para 11.4867 Kg-mol/min.

153



¢,

FIGURA 3.8 - Variação da fração molar do etanol em fase líquida para os pratos 16, 25 e 32 para uma perturbação na composição do etanol na alimentação, redução da composição de 0.0285 para 0.015 (fração molar)

convém ressaltar que a maneira na qual os esquemas de controle são aplicados depende certamente dos objetivos da separação. Nenhum sistema de controle pode ser considerado o melhor para todos os tipos de operação e, dentro dos objetivos deste trabalho, não se pretende aqui dar um tratamento definitivo para todos estes possíveis sistemas de controle.

O esquema de controle utilizado para exemplificar a aplicação do programa desenvolvido é o esquema D/F representado na Figura 2.13 do Capítulo 2.

O controlador usado neste esquema é um P.I.(proporcio nal-integral), com ganho de .15 Kg-mol/min ^OC e o tempo integral de 2 min. A perturbação introduzida no instante inicial é uma varia ção em degrau no "set-point" do controlador que passou de 91,5 ^OC para 96,5^OC.

A Figura 3.⁹ mostra a variação na temperatura do pr<u>a</u> to de controle (prato 16). O incremento no tempo de integração é de 0,04 minutos e é utilizado o método de Euler-modificado p<u>a</u> ra integrar as equações do balanço material.

As Figuras 3.10 e 3.11 apresentam a variação na tempe ratura do prato de controle para duas perturbações introduzidas no instante inicial, respectivamente, perturbação no balanço ma terial, (aumento de 5% na vazão molar de alimentação) e pertur bação no balanço energético, redução de 5% na entalpia. Novamen te, o incremento no tempo de integração é de 0,04 minutos e é utilizado o método de E.M para integrar as equações do balanço material.

As Figuras 3.9, 3.10 e 3.11 indicam que, apesar do sis tema apresentar uma certa instabilidade para as respectivas per

turbações efetuadas, pode-se dizer que o esquema de controle utilizado (controlador P.I.) garantiu a operação controlada da coluna, com o tempo resposta do sistema se situando entre 140 a 160 minutos. Esta instabilidade, a princípio, podem ser decor rentes dos valores de ganho e tempo integral utilizados no con trolador P.I.

Para todos os casos simulados, foi utilizado o computador CYBER-170 do CTA-S.J.C. e a capacidade de memória requer<u>i</u> da é cerca de 200 K "bytes". Utilizando-se o método de Euler-mo dificado para integrar as equações do balanço material o progr<u>a</u> ma construido consome em torno de 10 minutos de CPU para simular 160 minutos de operação, com incrementos de tempo de 0,04 minutos.



FIGURA 3.9 - Variação da temperatura no prato de controle para uma perturbação no "set.point" do controlador de 91,5 °C para 96,5 °C.



FIGURA 3.10 - Variação da temperatura no prato de controle para uma perturbação no balanço material (aumento de 5% na vazão molar de alimentação).



a

FIGURA 3.11 - Variação na temperatura do prato de controle para uma perturbação no balanço energético (redução de 5% na entalpia de alimentação).

CAPÍTULO IV

ł

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

a

CAPITULO IV

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A análise do trabalho, dentro de uma ótica global, permite concluir que as simulações estática e dinâmica, se uti lizadas de uma forma conjunta, constituem um pacote de simula ção de fundamental importância, não só para o projeto e otimiza ção de colunas, mas também para a seleção de esquemas de contro le adequados. É interessante ressaltar que a utilização dos mé todos UNIFAC e UNIQUAC, de uma forma conjunta, no tratamento da termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor generaliza um tal pa cote, permitindo a simulação de colunascom misturas cujos dados termodinâmicos não são disponíveis na literatura, como é o са so da mistura aqui estudada etanol-água e impurezas. Uma etapa eventualmente útil para o processo de simulação consiste na aná lise de possíveis hipóteses simplificadoras (idealidade), visan do principalmente a redução do tempo dispendido nos cálculos.Pa ra amistura etanol, água, ácido acético e CO2, e dentro das condi ções operatórias usadas no trabalho, concluiu-se que:

- A hipótese de idealidade da fase gasosa pode ser considerada como aceitável, o mesmo não ocorrendo com a da fase líquida;

- A influência da entalpia de excesso, tanto da fase líquida como da fase vapor, no cálculo das respectivas ental pias de mistura pode ser considerada desprezível.

A comparação entre o método de Newton-Raphson e o de interpolação ("regula-falsi") para a aceleração da convergência na determinação da temperatura de equilíbrio permite concluir por uma relativa equivalência entre os dois métodos.

O método de Naphtali-Sandholm e o método aqui chamado de Alternativo, baseado na análise estrutural dos algoritmos computacionais que descrevem o regime estacionário de colunas destilação, quando implementados com as mesmas correlações termo dinâmicas, convergiram para todas as situações estudadas, levan do a perfis praticamente idênticos na coluna. Contudo, em ter mos de tempo de computação o método de Naphtali-Sandholm reve lou-se sempre mais rápido.

Uma característica importante do método de Naphtali-Sandholm é a sua flexibilidade quanto à natureza das variáveis a serem especificadas para a simulação. Esta flexibilidade, alia da à sensibilidade demonstrada pelo método para pequenas altera ções nas variáveis especificadas, determinou a sua utilização na análise de diferentes estratégias de controle da coluna por <u>a</u> plicação da simulação estática.

Para o exemplo de aplicação utilizado, o esquema de controle "D/F" (Figura 2.13) apresentou uma maior eficiência no controle de composição do destilado (em termos de sensibil<u>i</u> dade), confirmando o fato de, para tal, ser mais eficiente man<u>i</u> pular a vazão de destilado do que a vazão de vapor. Este esqu<u>e</u> ma de controle apresenta ainda as vantagens da manipulação de uma corrente com menor vazão e de permitir uma operação mais estável e segura da coluna, pelo fato de não se variar pratic<u>a</u> mente a vazão de vapor, o que reduz o risco de inundação.

Na simulação do regime transiente para a mistura et<u>a</u> nol-água e impurezas foram comparados dois métodos para a int<u>e</u> gração das equações do balanço material, o método de Euler-mod<u>i</u> ficado e o de Runge-Kutta. Quanto à precisão, eles demonstraram

serem equivalentes. Mas, quanto ao tempo dispendido nos cálcu los, o método de Euler-modificado demonstrou necessitar de um menor tempo, o que levou a optar pela sua utilização na integra ção das equações do balanço material.

As simplificações introduzidas nas equações do modelo transiente são aceitas pela maioria dos autores. E embora, em princípio, os efeitos de tais simplificações possam ser global<u>i</u> zados nos parâmetros ajustáveis de eficiência, recomenda-se uma investigação mais detalhada das diferentes hipóteses feitas.

Mesmo sendo reconhecidamente comprovado que a din<u>â</u> mica da hidráulica do líquido em um prato é muito mais rápida que a dinâmica da concentração de um componente no líquido ne<u>s</u> se prato, a consideração dos "dM_j/dt" não nulos em nada alter<u>a</u> ria o procedimento aqui apresentado, implicando apenas num a<u>u</u> mento dos tempos de computação.

A não consideração da variação da queda de pressão nos pratos com a variação nas vazões de líquido e vapor é uma hipő tese bastante razoável para colunas em que a queda de pressão no prato é desprezível em relação à pressão absoluta da coluna. Para colunas operando a vácuo, esta variação de pressão no prato pode ser contudo da mesma ordem de grandeza que a pressão abso luta na coluna, e portanto esta consideração não será certamen te válida. Como o perfil de pressão é função do perfil de va zões, a sua determinação ao final de cada incremento de tempo constitui um procedimento iterativo. Normalmente o controle de pressão na coluna é feito através de um controlador, com base no valor da pressão no topo da coluna. Deste modo, um procedi mento de cálculo seria considerar-se a pressão conhecida e cons tante no topo da coluna, e partindo-se deste ponto calcular

para cada incremento de tempo as perdas de pressão nos pratos em função das vazões de vapor e do "holdup" de líquido nos pra tos.

Outras hipóteses introduzidas no modelo, tais como a não consideração da dinâmica do vapor e a consideração do co<u>n</u> densador e refervedor como sendo estágios de equilíbrio, podem ser resolvidas através da introdução das respectivas equações no modelo.

Normalmente, o projeto de sistemas de controle de co lunas de destilação de etanol é baseado em regras empíricas que são formuladas em função da experiência do projetista.

A simulação dinâmica da coluna a base de etanol-água em malha aberta mostrou que, para as perturbações introduzidas, o tempo de resposta da coluna se situa entre 120 e 140 minutos. A simulação dinâmica da coluna em malha fechada mostrou que, nas condições indicadas, o sistema de controle apresenta um com portamento estável. No presente trabalho não foi feito nenhumes forço de otimização dos controladores, tanto em termos de estru tura como de valores dos parâmetros. Utilizando contudo os méto dos de simulação dinâmica fica claro que, por análise das res postas dinâmicas da coluna em malha fechada, seria possível rea lizar tal otimização.

O método de Naphtali-Sandholm para a simulação estáti ca da coluna de destilação é considerado, de uma maneira geral, como adequado. Em relação à simulação dinâmica da coluna, contu do, podem ser consideradas metodologias diferentes da aqui apre sentada. Em particular, a integração simultânea do sistema de equações diferenciais e algébricas que constituem o modelo tem

sido considerada por diversos autores (Método de Gear, por exem plo). Seria interessante certamente comparar tais métodos com o aqui desenvolvido, em termos não só de tempo de cálculo, mas também, entre outros, da estabilidade.

Concluindo, as metodologias de simulação estabelec<u>i</u> das permitem o estudo de algoritmos de controle que conduzem a operação ótima da coluna. O critério de otimização poderá ser o aproveitamento máximo de energia, ou seja, o aumento da eficiê<u>n</u> cia energética do processo.

- 1 C. JUDSON KING, "Separation Process", McGraw-Hill Book Company (1971).
- 2 C. D. HOLLAND, "Multicomponent Distillation", Prentice Hall (1963).
- 3 R.H. PERRY, C.H. CHILION, "Chemical Engineers"Hand Book", 3ª edição McGraw-Hill, New York
- 4 A. G. MEDINA, N. ASHTON e C. McDERMOTT, "Hausen and Mur phree efficiencies in binary and multicomponent disti llation", Chemical Engineering Science, <u>34</u>, 1105 (1979).
- 5 B. D. SMITH, "Design of equilibrium stage process", Mc Graw-Hill, New York (1963).
- 6 B. D. SMITH, W.K. BRINKLEY: AICHE J., 6, 446 (1960).
- 7 FRIDAY, J.R.; B. D. SMITH, An Analysis of the Equilibrium Stage, AIChE J., 10(5), 698 (1964).
- 8 LEWIS, W. K. e G. L. MATHESON, "Studies in Distillation Design of Rectifying Columns for Natural and Refinery Gasoline", Ind. Eng. Chem., 24, 494 (1932).
- 9 THIELE, E.W. e R. L. GEDDES, "Computation of Distillation Apparatus for Hydrocarbon Mixtures", Ind. Eng. Chem., 25, 289 (1933).
- 10 LAPIDUS, L., "Digital Computation for Chemical Engineers", McGraw-Hill Book Company, New York (1962).
- 11 WANG, J. C. and G. E. HENKE: Hydrocarbon Process., 45 (8): 155 (1966).

12 - TOMICH, J. F., "A New Simulation Method for Equilibrium Stage Processes, "AIChE J., 16, 229 (1970).

13 - BROYDEN, C. G., Mathematics of Computations, <u>19</u>,577 (1965).
14 - TIERNEY, J. W., and J. A. BRUNO, AICHE J., <u>13</u>, 556 (1967).
15 - L. M. NAPHTALI e D. P. SANDHOLM, AICHE J., <u>17</u>, 148 (1971).
16 - W. F. HUBER Jr., Hidrocarbon Processing, August, 121(1977).
17 - L. M. NAPHTALI, AICHE Journal, <u>60</u>(9), 70 (1964).

- 18 D. W. BIRMINGHAM e F. D. OTTO: Hydrocarbon Process, 46(10) 163 (1967).
- 19 J. M. SMITH, H. C. VAN NESS, "Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química". McGraw-Hill Book Company, New York (1959).
- 20 J. PRAUSNITZ; T. ANDERSON; E. GRENS; C. E. ECKERT; R. HSICH; J. O'CONNELL, "Computer Calculations for Multi Component Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria", Prentice-Hall, Englewood cliffs (1980).
- 21 A. FREDENSLUND; J. GMEHLING, P. RASMUSSEN, "Vapor liquid equilibria using UNIFAC", Elsevier, Amsterdam.
- 22 J. PRAUSNITZ e alia, "The properties of Gases and Liquids," 3@ Ed. McGraw-Hill.
- 23 C. TSNOPOULOS, AICHE J., 20, 263 (1974).
- 24 HAYDEN, J. G., O'CONNELL, J. P., Ind Eng. Chem., Process Des. Dev., <u>14</u>, 221 (1975).
- 25 R. C. GIORDANO, S. G. d'ÁVILA, VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Campinas, SP.
- 26 R. E. GIBBS, H. C. VAN NESS, "Solubility of gases in li quids in relation to the parcial molar volumes of the solute. Carbon dioxide-water". Ind. Eng. Chem. Fundam., <u>10</u> (2), 312 (1971).
- 27 E. WILHELM, R. BATTINO, "Thermodynamic Functions of the solubility of gases in liquids at 25^oC", Chem. Rev., <u>73</u> (1), (1973).
- 28 KIRSCHBAUM, E.; GERSTNER, H., Z. VDI Beih. Verfahrenstech nik, 1, 10 (1939).
- 29 JONES, C. A.; SCHOEMBORN, E. M.; COLBURN, A. P., Ind. Eng. Chem., <u>35</u>, 666 (1943).
- 30 L. C. MAC CUNE, P. W. GALLIER, "Digital Simulation: A tool the Analysis and Design of Distillation Controls", ISA trans. <u>12</u>(3), 193 (1973).
- 31 WANG, J. C., Relative Gain Matrix for Distillation Control
 a rigorous computational procedure, 20(1), 3 (1981).
- 32 SHINSKEY, F. G., SHINSKEY, F. G., Process Control System, McGraw-Hill, New York, 1967.
- 33 BRISTOL, E. H., "On a New Measure of interaction for multivariable process control", IEEE Transaction on Automatic Control, 1966, pp. 133-134.
- 34 MARSHALL, W.R.Jr and R.L. PIGFORD, The Application of Di fferential Equations to Chemical Engineering Problems-Newark, Del. Univ. Delaware, 1947.
- 35 LAPIDUS, L., N.R. AMUNDSON, Stagewise Absorption and Ex traction Equipment, Ind. Eng. Chem., 42 (1950), 1071.

36 - ACRIVOS, A., AMUNDSON, N.R., Solution of Transient Stagewise

Operations on an Analog Computer, Ind. Eng. Chem., 45 (1953), 467.

- 37 ROSEMBROCK, H.H., British Chemical Engineering, 3, 364 , 432, 491 (1958).
- 38 ROSE, A.; SWEENY, R.F.; SCHRODT, V.N., Continuous Distilla tion Calculations by Relaxation Method, Ind. Eng. Chem., 50 (1958), 737.
- 39 HUCKABA, C.E.; FRANKE, An Analysis of Transient Conditions in Continuous Distillation Operations, Ch. E. Progr. Sympos. Ser. 59, Nº 46 (1963), 38.
- 40 LUYBEN, W.L.; GERSTER, J.A., Feedforward Control of Dis tillation Columns, IEC Process Design Development, 3 (1964), 374.
- 41 HOWARD, G.M., AIChE Journal, vol. 16, Nº 6, 1022 (1970).
- 42 ROSEMBROCK, The Transient Behavior of Distillation Columns and Heat Exchangers. An Historical and Critical Re view, Trans. Instn. Chem. Engrs., 40, (1962), 35.
- 43 MAH, R.S.H.; M. MICHAELSON; R.W.H. SARGENT, Dynamic Beha vior of Multi-Component Multi-Stage Systems - Numerical Methods for Solution, Chem. Eng. Sci., 17 (1962), 619.
- 44 SCHIESSER, G., AICHE Journal, vol. 12, nº 2 (1970).
- 45 MEADOWS, E.L., Chem. Eng. Progr. Symposium Ser., nº 46 , 59, 48 (1963).
- 46 PEISER, A.M. and S.S. GROWER, Chem. Eng. Progr., 58, nº 9, 65 (1962).

47 - MOEZEK, OTTO e WILLIANS, AIChE Journal, vol. 7(4), 1961.

48 - LYSTER, W.N.; SULLIVAN, S.L., BILLINGSLEY, D.S., e HOLLAND, C.D., Petroleum Refiner, 38, 139, 221 (1959).

÷ . . .

49 - WAGGONER, R.C. e HOLLAND, C.D., "Solution of Problems In volving Conventional and Complex Columns at Unsteady State Operation", AICHE Journal, 11, 112 (1965).

50 - Distefano, G.P., AIChE Journal, vol. 14, nº 1 (1968).

- 51 ODLOACK, D., "Análise da Dinâmica de Colunas de Destil<u>a</u> ção", Tese de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro (1977).
- 52 POLLARD, G.P., Ph.D. Thesis, Imperial College of Science and Technology, London (1967).
- 53 THOMAS, Philip J., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 20, 166-168, (1981).
- 54 FENG, A.; HOLLAND, C.D., Computers and Chemical Enginee ring, <u>8</u>, 51-59, (1984).
- 55 MICHELSEN, M.L., Semi-implicit Runge-Kutta methods for the integration off stiff ordinary differential equations. AIChE J. 22, 594 (1976).
- 56 GEAR, C.W., Numerical initial value problems in O.D.Es. Prentice Hall, Englewood Cliff, New Jersey (1971).
- 57 TETLOW, N.J., D.M. GROVES and C.D. HOLLAND, AICHE Journal 13, 476 (1967).
- 58 HOLLAND, C.D., Unsteady State Processes with Applications in Multicomponent Distillation, Prentice Hall, Engle wood Cliffs, New Jersey (1966).
- 59 HARMON RAY, W., "Advanced Process Control", McGraw Hill , (1981).

- 60 BUCKLEY, P.S., "Techniques of Process Control", Wiley, New York (1964).
- 61 OGUNNAIKE, B.A; LEMAIRE, J.P.; MORARI, M.; RAY, W.H.; Advan ced Multivariable Control of a Pilot-Plant Distilla tion Column. AIChE J. 29(4), 1983.
- 62 SKELLAND, A.H.P.; "Diffusional Mass Transfer", Wiley, New York (1974).
- 63 HANSON, D.N.; DUFFIN, J.H. and SOMERVILLE, G.F.; "Computation of Multistage Separation Processes", Reinhold, New York, (1962).

NOMENCLATURA

÷

В	Ŧ	produto de fundo ou resíduo da coluna, Kg-mol/min		
с	=	calor específico		
D	#	produto de topo ou destilado da coluna, Kg-mol/mín		
F	n	vazão molar da alimentação, Kg-mol/min		
н	=	entalpia molar na fase vapor, Kcal/Kg-mol		
н _г	=	entalpia molar da alimentação, Kcal/Kg-mol		
h	Ħ	entalpia molar na fase líquida, Kcal/Kg-mol		
K	=	coeficiente de distribuição		
L	-	vazão molar do líquido, Kg-mol/min		
L _D	=	nivel de liquido no acumulador de refluxo		
^{L}B	#	nível de líquido no fundo da coluna		
L _N	Ħ	vazão de refluxo		
1		vazão molar do componente na fase líquida, Kg-mol/min		
N	=	número de pratos da coluna		
NC	÷	número de componentes		
Р	=	pressão no estágio, Kgf/cm ²		
Q	=	calor trocado, Kcal/min		
R	₽	vazão molar da retirada lateral na forma líquida,		
		Kg-mol/min		
RR	ņ.	razão de refluxo do destilado (L _N /R _N)		
s	1	sensibilidade ou ganho de um sistema de controle		
T	-	temperatura, ^o C		
t	÷	tempo, min		
v	H	vazão molar do vapor, Kg-mol/min		
v	Ŧ	vazão molar do componente na fase vapor, Kg-mol/min		
W	=	vazão molar da retirada lateral na forma vapor, Kg-mol/		

min.

	·•	
	·- 1	174
х	= fração molar na fase líquida	
У	= fração molar na fase vapor	
Z	= fração molar global na alimentação	
z	= vazão molar por componente na alimentação	

3

Procedimento de Cálculo do Método Alternativo Ideal



ł

Matriz Jacobiana do modelo Naphtali

B.1 - Funções Discrepâncias Associadas ao Balanço de Massa, F_{1(1,j)}:

$$F_{1}(i,j) = \left[1 + \frac{R_{j}}{L_{j}}\right] 1_{i,j} + \left[1 + \frac{W_{j}}{V_{j}}\right] v_{i,j} - v_{i,j-1} - \frac{1_{i,j+1} - z_{i,j}}{(B.1)}$$

B.1.1 - Derivadas Parciais de $F_{1(i,j)}$ em Relação as Variáveis Independentes; $l_{i,j}$, $v_{i,j}$ e T_j

- Em relação ao prato J

$$\frac{\partial \mathbf{F}_{1}(\mathbf{i},\mathbf{j})}{\partial \mathbf{l}_{K,\mathbf{j}}} = \begin{bmatrix} 1 + \frac{\mathbf{R}_{\mathbf{j}}}{\mathbf{L}_{\mathbf{j}}} \end{bmatrix} \delta_{K,\mathbf{j}} - \frac{\mathbf{R}_{\mathbf{j}} \mathbf{l}_{\mathbf{i},\mathbf{j}}}{\mathbf{L}_{\mathbf{j}}^{2}}$$
(B.2)

onde

$$1 \text{ se } i = K$$

$$\delta_{K,j} = 0 \text{ se } ..i \neq K$$

lembrando que: $L_{j} = \sum_{i=1}^{NC} 1_{i,j}$ e $V_{j} = \sum_{i=1}^{NC} v_{i,j}$

$$\frac{\partial \mathbf{F}_{1}(\mathbf{i},\mathbf{j})}{\partial \mathbf{v}_{K,\mathbf{j}}} = \begin{bmatrix} 1 + \frac{W_{\mathbf{j}}}{V_{\mathbf{j}}} \end{bmatrix} \delta_{K,\mathbf{j}} - \frac{W_{\mathbf{j}} \mathbf{v}_{\mathbf{i},\mathbf{j}}}{V_{\mathbf{j}}^{2}}$$
(B.3)

$$\frac{\partial \mathbf{F}_{1}(\mathbf{i},\mathbf{j})}{\partial \mathbf{T}_{\mathbf{j}}} = 0 \tag{B.4}$$

- Em relação ao prato j-1

·**,** :

¥

$$\frac{\partial \mathbf{F}_{1}(\mathbf{i},\mathbf{j})}{\partial \mathbf{l}_{K},\mathbf{j}-1} = 0$$
(B.5)

$$\frac{\partial F_{1}(i,j)}{\partial V_{K,j-1}} = -\delta_{K,j}$$
(B.6)

$$\frac{\partial F_1(i,j)}{\partial T_{j-1}} = 0$$
(B.7)

- Em relação ao prato j + 1

$$\frac{\partial F_{1}(i,j)}{\partial l_{K,j+1}} = -\delta_{K,j}$$
(B.8)

$$\frac{\partial^{2} F_{1}(i,j)}{\partial^{2} V_{K,j+1}} = 0$$
(B.9)

$$\frac{\partial F_{1}(i,j)}{\partial T_{j+1}} = 0$$
 (B.10)

B.2 - Funções Discrepâncias Associadas ao Balanço

de Energia,
$$F_{2(j)}$$
:

$$F_{2(j)} = \begin{bmatrix} 1 + \frac{R_j}{L_j} \end{bmatrix} h_j + \begin{bmatrix} 1 + \frac{W_j}{V_j} \end{bmatrix} H_j - H_{j-1} - h_{j+1} - H_{F_j}$$
(B.11)

J

i = 1, ... NC j = 1, ... N

B.2.1 - Derivadas Parciais de F_{2(j)} em Relação as Va riáveis Independentes: l_{i,j}, v_{i,j} e T_j.

.

- Em relação ao prato j

$$\frac{\partial F_{2}(j)}{\partial l_{K,j}} = \begin{bmatrix} 1 + \frac{R_{j}}{L_{j}} \\ -\frac{1}{L_{j}} \end{bmatrix} \frac{\partial h_{j}}{\partial l_{k,j}} - \frac{R_{j}}{L_{j}^{2}} \cdot h_{j}$$
(B.12)

 $com \frac{\partial h_j}{\partial l_{K,j}}$ sendo calculado por diferença finita, ou ainda quan

do a entalpia de mistura da fase líquida for desprezível,

$$\frac{\partial \mathbf{h}_{j}}{\partial \mathbf{l}_{K,j}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{l}_{K,j}} \sum_{\substack{\Sigma \\ i=1}}^{NC} (\mathbf{h}_{i,j}, \mathbf{X}_{i,j})$$
(B.13)

e portanto

$$\frac{\partial \mathbf{h}_{j}}{\partial \mathbf{l}_{K,j}} = \frac{\mathbf{h}_{K,j}}{\partial \mathbf{L}_{j}} - \sum_{\substack{i=1\\j \\ i=1}}^{NC} \left[\frac{\mathbf{l}_{i,j}}{\mathbf{L}_{j}^{2}} \mathbf{h}_{i,j} \right]$$
(B.14)

$$\frac{\partial \mathbf{F}_{2}(\mathbf{j})}{\partial \mathbf{v}_{\mathbf{K},\mathbf{j}}} = \begin{bmatrix} 1 + \frac{\mathbf{W}_{\mathbf{j}}}{\mathbf{V}_{\mathbf{j}}} \end{bmatrix} \frac{\partial \mathbf{H}_{\mathbf{j}}}{\partial \mathbf{v}_{\mathbf{K},\mathbf{j}}} - \frac{\mathbf{W}_{\mathbf{j}}}{\mathbf{V}_{\mathbf{j}}^{2}} \mathbf{H}_{\mathbf{j}}$$
(B.15)

Como a entalpia de mistura da fase vapor é considerada desprez \underline{i} vel,

$$\frac{\partial H_{j}}{\partial V_{K,j}} = \frac{H_{i,j}}{V_{j}} - \sum_{\substack{i=1 \\ j \\ i=1 \\ j}}^{NC} \frac{V_{i,j}}{V_{j}^{2}} H_{i,j}$$
(B.16)

$$\frac{\partial F_{2}(j)}{\partial T_{j}} = \begin{bmatrix} 1 + \frac{R_{j}}{J} \\ -\frac{R_{j}}{J} \end{bmatrix} \frac{\partial h_{j}}{\partial T_{j}} + \begin{bmatrix} 1 + \frac{W_{j}}{V_{j}} \\ -\frac{W_{j}}{J} \end{bmatrix} \frac{\partial H_{j}}{\partial T_{j}}, \quad (B.17)$$

novamente as derivadas $\frac{\partial h_j}{\partial T_j} e \frac{\partial H_j}{\partial T_j}$ são calculadas por diferenças finitas, ou ainda analiticamente, caso as correlações de ental pias assim o permitam.

- Em relação ao prato j - 1

$$\frac{\partial F_2(j)}{\partial I_{K,j-1}} = 0$$
(B.18)

$$\frac{\partial F_2(j)}{\partial v_{K,j-1}} = -\frac{\partial H_{j-1}}{\partial v_{K,j-1}}$$
(B.19)

 $\cos \frac{\partial H_{j-1}}{\partial v_{K,j-1}} \text{ sendo calculada de maneira análoga a } \frac{\partial H_j}{\partial v_{K,j}}.$

$$\frac{\partial F_2(j)}{\partial T_{j-1}} = -\frac{\partial H_{j-1}}{\partial T_{j-1}}$$
(B.20)

- Em relação ao prato j + 1

$$\frac{\partial \mathbf{F}_{2}(\mathbf{j})}{\partial \mathbf{l}_{K,\mathbf{j}+1}} = -\frac{\partial \mathbf{h}_{\mathbf{j}+1}}{\partial \mathbf{l}_{K,\mathbf{j}+1}}$$
(B.21)

181

$$\frac{\partial \mathbf{F}_2(\mathbf{j})}{\partial \mathbf{v}_{\mathbf{K},\mathbf{j}+1}} = 0 \tag{B.22}$$

$$\frac{\partial \mathbf{F}_{2}(\mathbf{j})}{\partial \mathbf{T}_{\mathbf{j}+1}} = -\frac{\partial \mathbf{h}_{\mathbf{j}+1}}{\partial \mathbf{T}_{\mathbf{j}+1}}$$
(B.23)

B.3 - Funções Discrepâncias Associadas as Relações de Equilíbrio Termodinâmico

$$F_{3(i,j)} = n_{i,j} K_{i,j} \frac{V_{j} I_{i,j}}{L_{j}} - V_{i,j} + (1 - n_{i,j}).$$

$$\cdot V_{i,j-1} \frac{V_{j}}{V_{j-1}}$$
(B.24)

i = 1, ... NC j = 1, ... N

B.3.1 - Derivadas Parciais de F_{3(i,j)} em Relação às Variáveis Independentes: l_{i,j}, v_{i,j} e T_j

- Em relação ao prato j

$$\frac{\partial F_{3(i,j)}}{\partial l_{K,j}} = \frac{V_{j} \cdot n_{j}}{L_{j}} \begin{bmatrix} K_{i,j} \delta_{K,j} + l_{i,j} (\frac{\partial K_{i,j}}{\partial l_{K,j}}) - \frac{K_{i,j} \cdot l_{i,j}}{L_{j}} \end{bmatrix}$$
(B.25)

 $\operatorname{com} \frac{\partial K_{i,j}}{\partial l_{K,j}} \quad \text{sendo calculada por diferença finita.}$

$$\frac{\partial \mathbf{F}_{3}(\mathbf{i},\mathbf{j})}{\partial \mathbf{v}_{K,\mathbf{j}}} = \frac{n_{\mathbf{j}} \cdot \mathbf{1}_{\mathbf{i},\mathbf{j}}}{\mathbf{L}_{\mathbf{j}}} \left[\mathbf{K}_{\mathbf{i},\mathbf{j}} + \mathbf{V}_{\mathbf{j}} \left(\frac{\partial \mathbf{K}_{\mathbf{i},\mathbf{j}}}{\partial \mathbf{v}_{K,\mathbf{j}}} \right) - \delta_{K,\mathbf{j}} + \right]$$

.....

$$\frac{(1 - n_j) \cdot v_{i,j-1}}{v_{j-1}}$$
 (B.26)

$$\frac{\partial \mathbf{F}_{3}(\mathbf{i},\mathbf{j})}{\partial \mathbf{T}_{\mathbf{j}}} = \frac{\eta_{\mathbf{j}} \cdot \mathbf{V}_{\mathbf{j}} \cdot \mathbf{1}_{\mathbf{i},\mathbf{j}}}{\mathbf{L}_{\mathbf{j}}} \begin{bmatrix} \frac{\partial \mathbf{K}_{\mathbf{i},\mathbf{j}}}{\partial \mathbf{T}_{\mathbf{j}}} \end{bmatrix}$$
(B.27)

analogamente a $\frac{\partial K_{i,j}}{\partial l_{K,j}}$, as derivadas $\frac{\partial K_{i,j}}{\partial v_{K,j}} e \frac{\partial K_{i,j}}{\partial T_{j}}$ são calcu ladas por diferenças finitas.

- Em relação ao prato j - 1

$$\frac{\partial F_{3}(i,j)}{\partial l_{K,j-1}} = 0$$
(B.28)

$$\frac{\partial F_{3}(i,j)}{\partial V_{K,j-1}} = \frac{(1 - n_{j}) V_{j}}{V_{j-1}} \cdot \left[\delta_{K,j} - \frac{V_{i,j-1}}{V_{j-1}} \right]$$
(B.29)

$$\frac{\partial^{2} F_{3}(i,j)}{\partial^{2} T_{j-1}} = 0$$
 (B.30)

- Em relação ao prato j + 1

4

$$\frac{\partial F_{3}(i,j)}{\partial I_{K,j+1}} = 0$$
 (B.31)

ð

$$\frac{\partial F_{3}(\mathbf{i},\mathbf{j})}{\partial \mathbf{v}_{K,\mathbf{j}+1}} = 0$$
(B.32)

...

$$\frac{\partial \mathbf{F}_{3}(\mathbf{i},\mathbf{j})}{\partial \mathbf{T}_{\mathbf{j}+1}} = 0 \tag{B.33}$$

- : --

-

Procedimento de Calculo do Metodo de Naphtali-Sandholm



ANEXO D

Correlações Para o Segundo Coeficiente Virial

D.1 - Modificações apresentada por Tsnopoulos na cor relação de Pitzer e Curl

D.1.1 - Para os componentes puros Correlação de Pitzer-Curl

$$\frac{B_{i} P_{c_{i}}}{R T_{c_{i}}} = f_{P_{c_{i}}}^{(0)} (T_{r_{i}}) + W_{i} f_{P_{c_{i}}}^{(1)} (T_{r_{i}}); \text{ com}$$
(D.1)

$$f_{P_{c_{i}}}^{(0)}(T_{r_{i}}) = 0.1445 - \frac{0.330}{T_{r_{i}}} - \frac{0.1385}{T_{r_{i}}^{2}} - \frac{0.0121}{T_{r_{i}}^{3}} \quad (D.2)$$

$$f_{P_{c_{i}}}^{(1)}(T_{r_{i}}) = 0.073 + \frac{0.46}{T_{r_{i}}} - \frac{0.50}{T_{r_{i}}^{2}} - \frac{0.097}{T_{r_{i}}^{3}} - \frac{0.0073}{T_{r_{i}}^{3}}$$
(D.3)

Modificação de Tsnopoulos para gases apolares

$$\frac{B_{i} P_{c_{i}}}{R T_{c_{i}}} = f^{(0)} (T_{r_{i}}) + W_{i} f^{(1)} (T_{r_{i}}) , com \quad (D.4)$$

$$f_{T_{i}}^{(0)} = f_{P_{c_{i}}}^{(0)} (T_{r_{i}}) - \frac{0.000607}{T_{i}^{8}}$$
(D.5)

$$f_{T_{r_{i}}}^{(1)} = 0.0637 + \frac{0.331}{T_{r_{i}}^{2}} - \frac{0.423}{T_{r_{i}}^{3}} - \frac{0.008}{T_{r_{i}}^{8}}$$
(D.6)

Modificação de Tsnopoulos para gases polares - para compostos que não formam pontes de hidrogênio

$$\frac{B_{i} P_{c_{i}}}{R_{c_{i}}} = f_{T_{r_{i}}}^{(0)} + W_{i} f_{T_{r_{i}}}^{(1)} + f_{T_{r_{i}}}^{(2)}, \text{ com}$$
(D.7)

$$f_{T_{r_{i}}}^{(2)} = \frac{a_{i}}{T_{i}^{6}}$$
(D.8)

- para compostos que formam pontes de hidrogênio

$$f_{T_{r_{i}}}^{(2)} = \frac{a_{i}}{T_{r_{i}}^{6}} - \frac{b_{i}}{T_{r_{i}}^{8}}$$
(D.9)

- parâmetros a e b para o binário etanol-água

	etanol	água
a	0.0878	0.0572
b	0.0279	0.0229

D.1.2 - Coeficientes cruzados para mistura

O segundo coeficiente virial cruzado, "B_{i,j}", apresen ta a mesma dependência da temperatura que B_{i,i} e B_{j,j}. As equa ções a serem utilizadas T_c , P_c , W_{i,j} , a_{i,j} e b_{i,j}, rel<u>a</u>

189

cionados com os parâmetros dos componentes puros atravês da regra da mistura:

$$T_{c_{i,j}} = (T_{c_i}, T_{c_j})^{1/2} (1 - K_{i,j})$$
(D.10)

$$P_{c_{i,j}} = \frac{4 T_{c_{i,j}} (P_{c_i} v_{c_i}^{/T} c_i + P_{c_j} v_{c_j}^{/T} c_j)}{(v_{c_i}^{1/3} + v_{c_j}^{1/3})}$$
(D.11)

$$W_{i,j} = 0,5 (W_{i} + W_{j})$$
 (D.12)

Para binários polar-não polar, B_{i,j} é assumido não polar

$$a_{i,j} = 0$$
 (D.13)

$$b_{i,j} = 0$$
 (D.14)

Para binários polar-polar, B_{i,j} é calculado assumindo

$$a_{i,j} = 0,5 (a_i + a_j)$$
 (D.15)

$$b_{i,j} = 0.5 (b_i + b_j)$$
 (D.16)

D.2 - Correlação de Hayden-O'Connell

з

$$B_{i,j} = B_{i,j}^{F} + B_{i,j}^{D}$$
 (D.17)

A contribuição das moléculas livres é dada por $B_{i,j}^F$

e B^D_{i,j} representa a contribuição das moléculas dimerizadas.

٤

$$B_{i,j}^{F} = (B_{apolar}^{F})_{i,j} + (B_{polar}^{F})_{i,j}$$
(D.18)

$$B_{i,j}^{D} = (B_{metaestāvel})_{i,j} + (B_{ligação})_{i,j} + B_{i}$$

$$+ (B_{químico})_{i,j}$$
(D.19)

Onde:

$$(B_{apolar}^{F})_{i,j} = b_{0i,j} \left[0.94 - \frac{1.47}{T_{i,j}^{*}} - \frac{0.85}{(T_{i,j}^{*})^{2}} - \frac{1.015}{(T_{i,j}^{*})^{3}} \right]$$
(D.20)

$$B_{\text{polar}}^{\text{F}}(\mathbf{i}, \mathbf{j}) = -b_{0} u_{\mathbf{i}, \mathbf{j}}^{*} \left[0, 74 - \frac{3, 0}{T_{\mathbf{i}, \mathbf{j}}^{*}} + \frac{2, 1}{(T_{\mathbf{i}, \mathbf{j}}^{*})^{2}} + \frac{2, 1}{(T_{\mathbf{i}, \mathbf{j}}^{*})^{2}} + \frac{2, 1}{(T_{\mathbf{i}, \mathbf{j}}^{*})^{2}} \right]$$

$$(D.21)$$

(B_{metaestāvel})_{i,j} + (B_{ligação})_{i,j} =

$$= b_{0,j} A_{i,j} e^{(\Delta h_{i,j}/T_{i,j}^{*})}$$
(D.22)

$$(B_{quimico})_{i,j} = b_{o_i} E_{i,j} \left[1 - e^{(1500 n_{i,j}/T)} \right]$$
 (D.23)

com

$$\frac{1}{T_{i,j}^{*}} = \frac{1}{T_{i,j}^{*}} - 1,6 W_{i,j}$$
(D.24)

)

$$T_{i,j}^{*} = T/(\varepsilon_{i,j}/K)$$
 (D.25)

مهر زيرمينيه

е

os parâmetros das correlações D.20 a D.25 e respec
 tivas correções de mistura encontram-se nas referências 20 e
 24.

191

Equações para os Coeficientes de Atividade E.1 - Equação UNIQUAC - parâmetros a_{ji} e a_{ij} $\ln \gamma_{i} = \ln \frac{\phi_{i}}{X_{i}} + (\frac{z_{e}}{2}) q_{i} \ln \frac{\theta_{i}}{\phi_{i}} + l_{i} - \frac{\phi_{i}}{X_{i}} \sum_{j} X_{j} l_{j} -q_{i}' \ln \left(\sum \theta_{j}' \tau_{ji} \right) + q_{i}' - q_{i}' \frac{\sum \theta_{j}' \tau_{ij}}{\sum \theta_{K}' \tau_{Kj}}, \quad (E.1)$ $\tau_{j,i} = \exp\left(-\frac{a_{j,i}}{T}\right) \quad e \quad \tau_{i,j} = \exp\left(-\frac{a_{i,j}}{T}\right)$ (E.2) $l_{j} = \frac{z_{e}}{2} (r_{j} - q_{j}) - (r_{j} - 1)$ (E.3) $\Phi_{i} = \frac{r_{i} X_{i}}{\sum_{i} r_{j} X_{j}}$ (E.4) $\theta_{i} = \frac{q_{i} X_{i}}{\sum_{i} q_{j} X_{j}} e$ (E.5) $\theta_{i} = \frac{q_{i} x_{i}}{\sum q_{j} x_{j}}$ (E.6)

E.2 - Equação de Wilson

- parâmetros $\Delta \lambda_{i,j} = \Delta \lambda_{j,i}$

com

b

$$\ln \gamma_{K} = 1 - \ln \Sigma X_{j} \Lambda_{K,j} - \Sigma \frac{X_{i} \Lambda_{i,K}}{\Sigma X_{j} \Lambda_{i,j}}$$

É.

$$i e j = 1, 2 \dots NC$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp \left[-\frac{\Delta \lambda_{i,j}}{RT}\right]$$

E.3 - Equação NRTL

- parâmetros $\Delta g_{i,j} \in \Delta g_{j,i}$

$$\ln \chi_{i} = \frac{\sum_{j=1}^{\Sigma} \tau_{j,i} G_{j,i} \chi_{j}}{\sum_{j=1}^{\Sigma} G_{j,i} \chi_{j}} + \sum_{j=1}^{\Sigma} \frac{\chi_{j} G_{i,j}}{\sum_{j=1}^{\Sigma} G_{j,i} \chi_{j}}$$

$$\cdot \begin{bmatrix} \tau_{i,j} - \frac{\Sigma X_r \tau_{r,j} G_{r,j}}{\sum G_{l,j} X_l} \end{bmatrix}$$

i, j, $ler = 1, 2 \dots NC$

$$\tau_{j,i} = \frac{\Delta g_{j,i}}{RT}$$

$$G_{j,i} = \exp(-\alpha_{j,i}\tau_{j,i})$$

- os parâmetros das correlações anteriores são encon trados nas referências 20, 21 e 25. F.1 - Equação de Antoine

$$\ln P = A + \frac{B}{T + C}$$
(F.1)

F.2 - Equação de Rackett's modificada por Spencer e Danner

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{R} \cdot \mathbf{T}_{c}}{\mathbf{P}_{c}} \cdot \tau_{a}^{\mathrm{T}}$$
(F.2)

com
$$\tau = 1 + (1 - T/T_c)^{2/7} \text{ para } T/T_c \le 0.75 \text{ e}$$
 (F.3)

$$\tau = 1.60 + 0.00693026 (T/T_{c} - 0.655)^{-1} para$$

 $T/T_{c} \ge 0.75$ (F.4)

Os parâmetros necessários para as equações acima en contram-se nas referências 20 e 22.

Procedimento de Calculo do Metodo em Regime Transiente

