

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

Simulação e Análise de Configurações
Alternativas de Colunas de Destilação:
Meta e Para-Destilação

Autor: Paulo Eduardo Migoto de Gouvêa

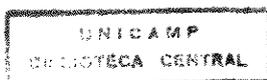
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Teresa Massako Kakuta Ravagnani

Co-orientador: Prof. Dr. João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira

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

Março/1999

9912306



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	
V.	
TOMAR	37922
PREÇO	229/99
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	12/06/99
N.º CPD	

CM-00124508-0

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

G745s Gouvêa, Paulo Eduardo Migoto de
Simulação e análise de configurações alternativas de colunas de destilação: meta e para-destilação. / Paulo Eduardo Migoto de Gouvêa.--Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientadores: Teresa Massako Kakuta Ravagnani,
João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

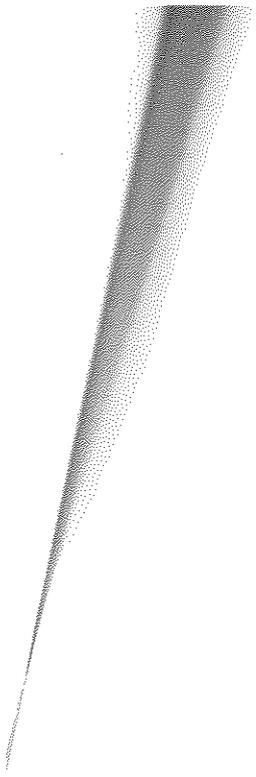
1. Destilação. 2. Simulação (Computadores). 3.
Separação (Tecnologia). 4. Energia. I. Ravagnani,
Teresa Massko Kakuta. II. Pereira, João Alexandre
Ferreira da Rocha. III. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV.
Título.

Esta versão corresponde a redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pelo Eng. Paulo Eduardo Migoto de Gouvêa e aprovada pela Comissão Julgadora em 24 de março de 1999.



Profª Drª Teresa Massako Kakuta Ravagnani

Orientadora



Aos meus pais,
José Francisco e Luiza

Agradecimentos

A Deus, por tudo.

À Profª Drª Teresa Massako Kakuta Ravagnani pela orientação e apoio oferecidos na elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira pelo incentivo.

Aos Professores Doutores Roger J. Zemp, Sérgio P. Ravagnani, Sílvio R. Andrietta e Tah W. Song por suas contribuições.

À Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

Aos amigos, Ana Paula, Arlan, Dorival, Eliana, Eliana Rodrigues, João Vicente, Márcia e Marta, pelo auxílio, sugestões e a amizade presente em todas as horas.

A todos, que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho, em especial a José e Maria Medeiros pela acolhida.

Resumo

Destilação é o mais importante processo de separação utilizado nas indústrias químicas. Entretanto, o alto consumo energético é uma das desvantagens deste processo. Neste sentido, estudos sobre o aumento de eficiência são de fundamental importância e diversas técnicas têm sido propostas na literatura com o intuito de diminuir o consumo de energia. Uma das alternativas consiste em mudar a configuração operacional da coluna de destilação.

Para-destilação e Meta-destilação são duas destas diferentes configurações de operação. Na coluna de Para-destilação, a fase vapor é dividida em duas partes iguais que percorrem paralelamente a coluna mantendo contato, em estágios alternados, com um único fluxo de líquido descendente. Por outro lado, na Meta-destilação, o fluxo líquido é dividido em duas correntes que entram em contato com a única fase vapor ascendente.

Neste trabalho, a operação destas duas configurações alternativas de colunas de destilação foram estudadas. Programas computacionais foram desenvolvidos para simular a operação destas colunas, sendo estimados valores de eficiência de Murphree para os estágios considerando efeitos de arraste e choro. O dimensionamento dessas colunas também foi feito e seus valores comparados aos da coluna de destilação convencional. Métodos de cálculo rigoroso destas configurações de colunas de destilação e sistemas destilantes não-ideais foram utilizados.

Os resultados mostram que há um aumento no número de estágios em ambas colunas alternativas para promover o mesmo grau de separação obtido na coluna de destilação. Entretanto, a área de separação necessária nestes processos é bem menor que a do processo convencional. A coluna de Para-destilação é mais baixa que a coluna de destilação convencional, devido a disposição configuracional de seus estágios. Como consequência, a nova coluna apresenta uma redução da queda de pressão por seção de vapor. Em operações sob vácuo, constata-se que essa redução na queda de pressão representa um aumento na volatilidade relativa entre os componentes da mistura, facilitando a separação.

Os resultados mostram que o excessivo aumento no tamanho da coluna de Meta-destilação não é compensado pela redução na área de separação ou pelo aumento dos valores de eficiência. Entretanto, a coluna de Para-destilação pode ser uma importante alternativa quando se tem como objetivo economia de investimento ou redução de custos operacionais.

Abstract

Distillation is the most used separation process in many applications and, as we know, its low thermodynamic efficiency is the main disadvantage. Studies to provide energy economy are fundamental. In this sense, several techniques have been proposed in the literature to decrease the energy consumption. One these ways is changing the operation configuration of the column.

Parastillation and Metastillation are two of these different configurations of operation. In the first type, the vapour phase is divided into two equal parts at the bottom of the column and the whole amount of the falling liquid is stage-by-stage, alternatively contacted with both part of the vapour. In the Metastillation process, the falling liquid is separated into two equal parts at the top of the column and contacted with the whole amount of the uprising vapour.

In this work, the operations of both alternative configuration were studied. Computational programs were developed to simulated these columns operations. A rigorous methods were developed to analyse the behaviour of non-ideal distillation systems. Murphree tray efficiency considering entrainment and weeping effects was calculated and discussed.

The results show that the alternative processes require more stage numbers than conventional distillation column to obtain the equal separation grades at the same operational conditions. Another important observed parameter is the decrease in the tray separation area.

The Parastillation process shows a reduction in the height of the column due to its geometric configuration. It was verified in this column that the pressure drop is smaller for each vapour section than presented by conventional column. This effect is very important in vacuum distillation columns because it produces higher average relative volatility improving separation enrichment.

There is not compensation among the excessive height of Metastillation process and smaller tray separation area or higher values of tray Murphree efficiency. However, the Parastillation column is an important alternative to save material or operational costs.

Índice

Nomenclatura	i
1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	3
3. Aspectos Teóricos sobre Dimensionamento e Eficiência	11
3.1 - Introdução	11
3.2 - Dimensionamento das colunas	11
3.2.1 - Dimensionamento básico de um prato	12
3.2.2 - Predição de gotejamento	16
3.2.3 - Queda de pressão	18
3.3 - Eficiência dos estágios	21
3.3.1 - Definições de unidades de transferência	22
3.3.2 - Tempo de contato	26
3.3.3 - Aditividade de resistências	26
3.3.4 - Eficiência em um prato	29
3.3.5 - Eficiência local	32
3.3.6 - Predição de Eficiência de Murphree para um prato	35
4. Modelagem matemática	44
4.1 - Introdução	44
4.2 - O sistema de equações da coluna de Para-destilação.....	45
4.2.1 - Balanço material	48
4.2.2 - Relações de equilíbrio	49
4.2.3 - Balanço energético	52
4.2.4 - Resolução do sistema de equações	54
4.3 - O sistema de equações da coluna de Meta-destilação.....	59
4.3.1 - Balanço material	61

4.3.2 - Relações de equilíbrio	62
4.3.3 - Balanço energético	63
4.3.4 - Resolução do sistema de equações	64
4.4 – Estratégia de cálculo	66
5. Simulação e Resultados	69
5.1 - Introdução	69
5.2 - Os exemplos de casos de separação	69
5.3 - O estudo das colunas alternativas	77
5.3.1 – Análise do custo de capital dos processos alternativos	90
5.4 - Novo modelo para o estágio de Para-destilação.....	95
5.4.1 – Análise do custo de uma coluna de Para-destilação com novo modelo de estágio.....	102
5.5 - Uma análise do ponto de vista energético.....	103
5.6 - Uma alternativa para destilação a vácuo.....	110
6. Conclusões e Sugestões	116
Referências Bibliográficas	120
Apêndice I – Resolução do sistema de equações	123
AI.1 - Resolução do sistema de equações da coluna de Para-destilação	123
AI.2 - Resolução do sistema de equações da coluna de Meta-destilação	129
Apêndice II – Propriedades físicas e termodinâmicas	133
AII.1 - O cálculo do equilíbrio líquido-vapor para os sistemas estudados	133
AII.2 - O cálculo das entalpias das fases líquida e vapor	135
AII.3 – O cálculo da eficiência	136

Nomenclatura

a	... área interfacial específica para transferência de massa (m^2/m^3)
A_a	... área ativa efetiva ou de borbulhamento (m^2)
A_d	... área do vertedor (m^2)
A_h	... área total relativa às perfurações (m^2)
A_n	... área efetiva disponível para o desarrastamento líquido-vapor (m^2)
A_t	... área total do estágio (m^2)
C	... concentração molar do componente i (kmol/m^3)
C_o	... constante de orifício definida na equação 3.14a
C_P^L_i	... capacidade calorífica a pressão constante do líquido puro ($\text{kcal}/\text{mol K}$)
C_P^V_i	... capacidade calorífica a pressão constante do vapor puro ($\text{kcal}/\text{mol K}$)
C_{SB}	... constante de Souders e Brown (m/s)
d_h	... diâmetro dos orifícios nos estágios (mm)
D	... vetor global que contém todas as funções discrepâncias em todos os estágios
De	... difusividade turbilhonar definida na equação 3.60 (ft^2/s)
Dest	... vazão de destilado no topo da coluna (kmol/h)
D_G	... difusividade da fase vapor (cm^2/s)
D_{k(n,i)}	... função discrepância do tipo k no estágio n em relação ao componente i
D_L	... difusividade da fase líquida (cm^2/s)
D_n	... vetor das funções discrepâncias em um estágio n
D_t	... diâmetro total do estágio (m)
e	... espessura do prato (mm)
e_o	... razão entre a taxa de fluxo de líquido arrastado e a taxa de líquido sobre o prato
E_{ML}	... eficiência de Murphree para a fase líquida
E_{MV}	... eficiência de Murphree para a fase vapor
E_{MV}^a	... eficiência de Murphree para a fase vapor com correção do arraste
E_o	... eficiência global de uma seção da coluna
E_{OG}	... eficiência local para a fase vapor
f_{n,i}	... vazão molar do componente i na alimentação sobre o estágio n (kmol/h)
F_c	... fator de correção global para cálculo de custo
FF	... fator de inundação
F_{ga}	... fator da área ativa definido na equação 3.16 ($\text{m}/\text{s}(\text{kg}/\text{m}^3)^{1/2}$)
F_{LV}	... parâmetro de fluxo definido na equação 3.1

F_m	...	fator de correção para cálculo de custo considerando o tipo de prato
F_n	...	vazão molar total da alimentação no estágio n (kmol/h)
F_s	...	fator de correção para cálculo de custo considerando o espaçamento entre os estágios
F_t	...	fator de correção para cálculo de custo considerando o tipo de material do prato
g	...	aceleração da gravidade (m/s^2)
G_m	...	vazão molar de vapor por área de borbulhamento ($kmol/m^2h$)
GPM	...	vazão volumétrica de líquido na equação 3.53 (gal/min)
h_c	...	altura de líquido claro (mm líquido)
h_d	...	queda de pressão através da unidade de dispersão (mm líquido)
h_f	...	altura da dispersão líquido-vapor (mm)
h_{hg}	...	gradiente hidráulico representativo de perda de pressão por atrito (mm)
h_l	...	queda de pressão devido a massa de líquido aerada (mm líquido)
h_{ow}	...	altura de líquido sobre o vertedor (mm)
h_r	...	queda de pressão residual (mm líquido)
h_t	...	queda de pressão total no estágio (mm líquido)
h_w	...	altura do vertedor (mm)
h_f	...	entalpia molar total da alimentação (kcal/mol)
h_n	...	entalpia molar total da fase líquida (kcal/mol)
$h_{n,i}^o$...	entalpia molar do componente i puro na fase líquida (kcal/mol)
h_n^e	...	entalpia molar excesso de uma mistura na fase líquida (kcal/mol)
h_n^o	...	entalpia molar total de uma mistura ideal na fase líquida (kcal/mol)
H	...	altura da coluna (m)
H_n	...	entalpia molar total da fase vapor (kcal/mol)
$H_{n,i}$...	entalpia molar do componente i puro na fase vapor (kcal/mol)
H_n^e	...	entalpia molar excesso de uma mistura na fase vapor (kcal/mol)
H_n^o	...	entalpia molar total da mistura ideal na fase vapor (kcal/mol)
ΔH_{vap}	...	entalpia de vaporização do componente i puro (kcal/mol)
i	...	correntes de vapor em uma coluna alternativa, na equação 2.1
J	...	matriz Jacobiana das derivadas de todas as funções em relação a todas variáveis
k_G	...	coeficiente de transferência de massa da fase vapor ($kmol/m s \Delta P$)
k_L	...	coeficiente de transferência de massa da fase líquida ($kmol/m s \Delta C$)
K	...	constante para determinação de queda de pressão na dispersão definida na equação 3.14
$K_{n,i}$...	razão de equilíbrio do componente i no estágio n
K_{OG}	...	coeficiente de transferência de massa global da fase vapor ($kmol/m s \Delta P$)
K_{OL}	...	coeficiente de transferência de massa global da fase líquida ($kmol/m s \Delta C$)
l	...	distância do centro do prato ao vertedor (m)

$I_{n,i}$...	vazão molar do componente i na fase líquida sobre o estágio n (kmol/h)
L	...	vazão molar da fase líquida (kmol/h)
L_m	...	vazão molar de líquido por área de borbulhamento (kmol/m ² h)
L_n	...	vazão molar total da fase líquida no estágio n (kmol/h)
m	...	inclinação da curva de equilíbrio
M&S	...	índice de Marshall e Swift
N/S	...	taxa de transferência de massa por unidade de área definida na equação 3.23
N_G	...	unidades de transferência da fase vapor
N_L	...	unidades de transferência da fase líquida
N_{OG}	...	unidades de transferência global do vapor
N_{OL}	...	unidades de transferência global do líquido
N_R	...	número de estágios reais
NST_{min}	...	número de estágios mínimos
N_T	...	número de estágio teóricos
p	...	pressão parcial do componente i
p'	...	comprimento equivalente à distância entre os centros dos orifícios (mm)
P	...	pressão do sistema (atm)
Pe	...	número de Peclet
P_i^{sat}	...	pressão de vapor do componente i na saturação (atm)
q_L	...	vazão volumétrica de líquido (m ³ /s)
Q_c	...	calor removido do condensador (kcal/h)
Q_L	...	vazão volumétrica de líquido por unidade de comprimento do vertedor (m ³ /s m ²)
Q_R	...	calor fornecido ao refeedor (kcal/h)
Q_V	...	vazão volumétrica de vapor (m ³ /s)
R	...	razão de refluxo na coluna
RR_{min}	...	razão de refluxo mínima
S_n^L	...	vazão molar total da retirada lateral de líquido (kmol/h)
S_n^V	...	vazão molar total da retirada lateral de vapor (kmol/h)
t_G	...	tempo de residência do vapor (s)
t_L	...	tempo de residência do líquido (s)
T	...	espaçamento entre os estágios (m)
T_n	...	temperatura no estágio n (°C)
TB	...	temperatura no fundo da coluna (°C)
TT	...	temperatura no topo da coluna (°C)
U_a	...	velocidade superficial do vapor determinada na área ativa efetiva(m/s)
$U_{h min}$...	velocidade mínima do vapor ao atravessar os orifícios para que não haja gotejamento (m/s)

U_h	...	velocidade do vapor ao atravessar os orifícios dos estágios (m/s)
U_n	...	velocidade superficial do vapor (m/s)
$v_{n,i}$...	vazão molar do componente i na fase vapor sobre o estágio n (kmol/h)
V	...	vazão molar da fase vapor (kmol/h)
V_m	...	vazão molar de vapor por área de borbulhamento (kmol/m ² h)
V_n	...	vazão molar total da fase vapor no estágio n (kmol/h)
W	...	largura do vertedor (m)
x	...	vetor global de todas as variáveis independentes em todos os estágios
x_i	...	fração molar do componente i na fase líquida
x_n	...	vetor das variáveis independentes no estágio n
y_i	...	fração molar do componente i na fase vapor
Z	...	distância entre o vertedor de entrada e o de saída (m)
α	...	razão de similaridade da concentração definida na equação 3.56
β	...	fator de aeração na equação 3.15
α, β	...	coeficientes para determinação de C_{SB} na equação 3.3
ϕ_e	...	densidade da espuma definida na equação 3.21
λ	...	razão entre a inclinação da curva de equilíbrio e a inclinação da linha de operação
μ_v	...	viscosidade da fase vapor (kg/m s)
ρ_L	...	massa específica da fase líquida (kg/m ³)
ρ_v	...	massa específica da fase vapor (kg/m ³)
σ	...	resíduo utilizado como critério de finalização do método iterativo
σ	...	tensão superficial da mistura (N/m)
ξ	...	fração molar de vapor presente na alimentação

Sobrescrito:

* ... em equilíbrio com a concentração no seio da outra fase

Subscritos:

G	...	fase vapor
i	...	componente qualquer i
i	...	na interface de contato
L	...	fase líquida
n	...	estágio qualquer n

1 - Introdução

A separação de produtos é uma parte essencial da grande maioria dos processos químicos industriais, e a destilação é a técnica de separação mais largamente utilizada para separar componentes de uma mistura que apresentam diferentes graus de volatilidade. Entretanto, o consumo de energia neste tipo de operação é extremamente alto uma vez que sua eficiência termodinâmica é muitas vezes inferior a outros tipos de processos de separação. Por outro lado, a destilação permite obter altas taxas de produtos e é essencialmente isto que a torna bastante utilizada industrialmente.

Com a crise no setor energético na década de 70, alguns estudos se desenvolveram com a finalidade de encontrar possíveis alternativas para garantir um aumento na eficiência dos processos de destilação, e como consequência reduzir seu consumo excessivo de energia.

Neste sentido foram propostas modificações estruturais nos projetos das colunas convencionais buscando garantir maior contato entre as fases líquida e vapor, alcançando o objetivo pré-disposto. Uma idéia desenvolvida no início dos anos 80, tinha como objetivo construir uma coluna de destilação que operasse com o fluxo de vapor dividido em duas correntes ascendentes e paralelas, entrando em contato com um único fluxo descendente de líquido. Essa idéia nomeada Para-destilação, apresentou-se como uma alternativa para o processo de separação.

Segundo esse mesmo princípio, também foi desenvolvida uma coluna na qual o fluxo de líquido é dividido em duas correntes no topo e desce, seguindo uma trajetória de estágios alternados, para contatar com um único fluxo ascendente de vapor. Esse processo alternativo foi denominado Meta-destilação.

O objetivo deste trabalho consiste em investigar as vantagens destas configurações alternativas aplicadas a processos de separação de misturas não ideais, avaliando seu impacto quanto ao aumento de eficiência ou redução do consumo de energia. Para isto, foram desenvolvidos dois programas computacionais que simulam a operação das colunas, considerando

efeitos de arraste e gotejamento encontrados na prática. O projeto das colunas também é elaborado com a finalidade de avaliar as diferenças básicas configuracionais entre os processos alternativos e a destilação convencional.

No capítulo 2 são abordadas as referências sobre o assunto encontradas na literatura. De modo breve, pretende-se mostrar como e porque surgiram as configurações alternativas de colunas de destilação. Os estudos até então realizados também são discutidos.

No capítulo 3, alguns tópicos essenciais relativos ao dimensionamento de colunas de destilação são apresentados. Também são definidas correlações para o cálculo dos valores de eficiência de Murphree.

Para o desenvolvimento dos programas computacionais, são necessários algoritmos estruturados que permitam converter a operação de uma coluna de destilação em um sistema de equações. Essas equações e o método aplicado para a sua resolução são definidos no capítulo 4.

Após serem determinados os perfis de composição, vazão e temperatura que caracterizam os processos alternativos, as novas colunas foram dimensionadas e alguns aspectos configuracionais tais como diâmetro e altura das colunas puderam ser analisados. Os resultados e análise comparativa efetuada em relação a coluna de destilação convencional são discutidos no capítulo 5. As conclusões obtidas e sugestões para os próximos trabalhos são apresentadas no capítulo 6.

2 - Revisão Bibliográfica

Destilação é um processo de separação que consiste na ebulição preferencial dos componentes voláteis de uma mistura, separando-a em dois ou mais produtos de diferentes pontos de ebulição. Assim, quando uma mistura líquida composta de duas ou mais substâncias voláteis é aquecida até o ponto de ebulição, o vapor produzido se enriquece gradativamente com o componente mais volátil, enquanto que o líquido tem sua concentração em relação ao componente menos volátil aumentada. Uma coluna de destilação é o equipamento destinado a promover o íntimo contato entre essas duas fases, ao longo de estágios ou recheios, permitindo a separação.

Industrialmente, apesar de novos métodos de separação estarem continuamente sendo explorados, a destilação foi e continua sendo o principal processo de separação utilizado nas indústrias químicas. A sua baixa eficiência termodinâmica, que implica em um elevado consumo de energia, é bastante conhecida. Segundo Frigyes (1997), o consumo de energia nos processos de destilação representa cerca de 13% de toda a energia consumida pelos processos industriais do Reino Unido. Nos Estados Unidos, apesar de dados atualizados não estarem disponíveis, os processos de destilação totalizavam cerca de 3% de toda a energia consumida no país na década de 80. Portanto, não é de se admirar que esforços tenham sido feitos, no sentido de desenvolver novas tecnologias com o objetivo de reduzir esse consumo excessivo.

No início, estes estudos ficaram restritos a alternativas que apresentavam baixo custo de investimento, mas nem por isso pouco eficazes. A integração energética entre colunas e outros equipamentos do processo foi uma dessas alternativas. Entretanto, numa segunda etapa foi dada maior ênfase a projetos envolvendo maiores investimentos que permitiam obter um significativo aumento na eficiência de separação. Neste contexto, por exemplo, os antigos pratos com borbulhadores deram lugar a modernas colunas estruturadas com recheios, capazes de garantir melhor eficiência na separação. Em uma linha de pesquisa paralela, porém seguindo esta mesma tendência, foi proposto por Jenkins em 1981 um processo alternativo que consistia na modificação configuracional da coluna de destilação.

Esta nova configuração, denominada Para-destilação, propõe a construção de uma coluna de destilação modificada que permita dividir o fluxo de vapor em duas ou mais correntes na sua parte inferior. Esses fluxos irão percorrer paralelamente os estágios da coluna de forma ascendente, mantendo contato alternadamente com uma única corrente líquida que desce até o fundo da coluna. A figura 2.1 mostra uma simples representação desta idéia, e enfatiza a diferença em relação a coluna de destilação convencional.

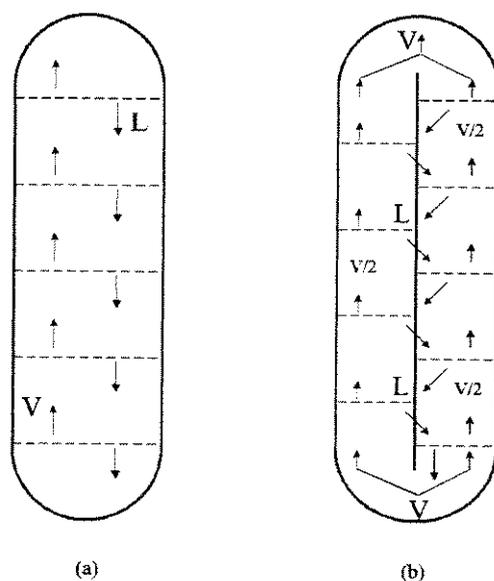


Figura 2.1 – Representação comparativa entre uma coluna de destilação convencional (a) e a nova coluna da Para-destilação (b)

A consequência imediata deste novo processo é um aumento no número de estágios de separação comparado ao número de estágios na coluna de destilação convencional de mesma altura, permitindo assim, maior contato entre as fases líquida e vapor. Uma vantagem adicional do processo de Para-destilação consiste no fato de que a estrutura geométrica da coluna permite à corrente líquida sempre fluir em uma mesma direção num determinado lado da coluna, que conforme discutido a seguir, caracteriza-se um caso especial de arranjo de fluxos observado por Lewis em 1936.

Lewis foi o pioneiro no desenvolvimento de relações quantitativas para estimar a eficiência de Murphree (E_{MV}) como função da eficiência local (E_{OG}). Ele definiu três casos alternativos de arranjo de fluxos, tendo como base a condição do líquido fluir sobre um prato na forma empistonada (*plug flow*), ou seja, admitindo não haver mistura na direção horizontal.

O Caso I considera que o vapor entre os pratos encontra-se perfeitamente misturado, e portanto, com composição uniforme. O líquido escoar em pratos sucessivos seguindo direções alternadas. No Caso II, o vapor não está misturado entre os pratos, podendo existir gradientes de concentração. Por outro lado, o líquido flui em um arranjo diferenciado, mantendo sempre a mesma direção de fluxo em pratos sucessivos na coluna. Finalmente, o Caso III possui a mesma consideração do Caso I, exceto por considerar que o vapor não se encontra perfeitamente misturado, podendo apresentar também gradientes de concentração como no Caso II. A figura 2.2 é uma representação desses três casos.

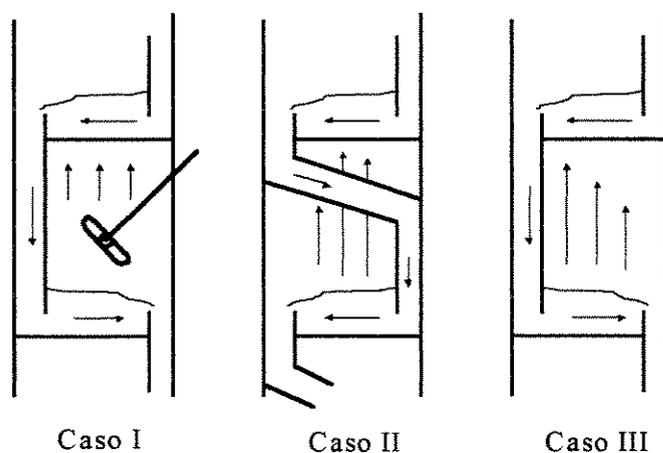


Figura 2.2 – Representação dos três casos de Lewis

O caso III é a caracterização mais realística de uma coluna de destilação convencional. Lewis mostrou que o caso II apresenta os maiores valores de eficiência de Murphree comparados aos valores do caso I e do caso III, como consequência de uma maior diferença nos gradientes de

concentração entre os estágios, possibilitando maior transferência de massa entre as fases líquida e vapor.

Na prática, são requeridos alguns esforços espaciais para se ter um equipamento que represente o caso II de Lewis em destilação. Uma configuração geométrica espacial que permite obter um comportamento próximo ao deste caso é a coluna conhecida como “*circular flow tray*”, ou coluna de pratos circulares (Bolles, 1976).

A idéia do fluxo paralelo também é apresentada por Smith e Delnick (1975) como uma alternativa para se obter um acréscimo na eficiência de separação. Eles relatam o desenvolvimento de um prato de fluxos paralelos pela Union Carbide, denominado “Linde parallel flow”, no qual a corrente líquida flui em direções opostas num prato circular separado por uma divisão intermediária. Este tipo de prato também é conhecido como “*horseshoe*” por lembrar uma ferradura. Embora mecanicamente mais complexo que um prato simples, ele mostrou ser preferível no caso de difíceis separações a vácuo, onde a máxima eficiência dos estágios é essencial para se encontrar a separação especificada.

Na coluna de Para-destilação idealizada por Jenkins (1981) encontramos também, naturalmente, a caracterização do caso II definido por Lewis.

Assim em 1984, Canfield construiu uma pequena coluna de Para-destilação de 6 estágios. Operando sob condições de refluxo total com o sistema metanol-água, ele verificou que os valores de eficiência de Murphree obtidos na coluna de Para-destilação são maiores que os obtidos em colunas convencionais. Esta verificação foi realizada baseando-se em testes experimentais e na simulação computacional não-rigorosa do processo. Ele concluiu que este aumento de eficiência apresentado pela coluna de Para-destilação deve-se basicamente a dois motivos. Primeiro, o maior contato entre as fases líquida e vapor que ocorre neste tipo de coluna como consequência de sua geometria, associado à diferença no balanço material produz maior enriquecimento na separação. Este efeito é conhecido como “Efeito Jenkins”. O segundo motivo é o fato do líquido manter sempre a mesma direção de escoamento em um determinado lado da coluna, permitindo que essa configuração aproxime-se do caso II definido por Lewis.

Em 1987, Heucke desenvolveu um estudo baseado na representação gráfica do comportamento operacional de uma coluna de Para-destilação através de diagramas do tipo McCabe-Thiele. Ele também propôs a divisão do fluxo de vapor em várias correntes (i) paralelas. Analisando a separação de sistemas binários, ele conclui que o aumento do número de estágios na coluna alternativa é consequência direta da quantidade de correntes de vapor na coluna.

$$\% \text{Aumento do n}^\circ \text{ de estágios} = \frac{i-1}{i+1} \quad (2.1)$$

Os cálculos realizados na coluna de Para-destilação ($i = 2$) mostraram que esta conclusão estava totalmente de acordo com as observações feitas por Canfield (1984), ou seja, eram necessários um acréscimo de 33% no número de estágios ideais na coluna de Para-destilação, para garantir a mesma separação da coluna convencional. No entanto, observa-se que estes pratos teriam aproximadamente a metade da área de um prato da coluna convencional devido à divisão do fluxo de vapor.

Heucke também idealizou uma configuração alternativa na qual propôs a divisão do fluxo de líquido em duas correntes na parte superior de uma coluna de destilação. Essas correntes percorrendo a coluna em estágios alternados, mantém contato com o único fluxo de vapor ascendente, e finalmente encontram-se no refeedor. Esta configuração, contrária a idéia da Para-destilação, seria mais tarde denominada Meta-destilação (Mizsey e colaboradores, 1993). A representação gráfica deste processo apresentou como vantagem a necessidade de um número menor de estágios comparado aos da coluna de Para-destilação, para prover um mesmo grau de separação. A figura 2.3 é uma simples representação esquemática da idéia da divisão de fluxo líquido em uma coluna..

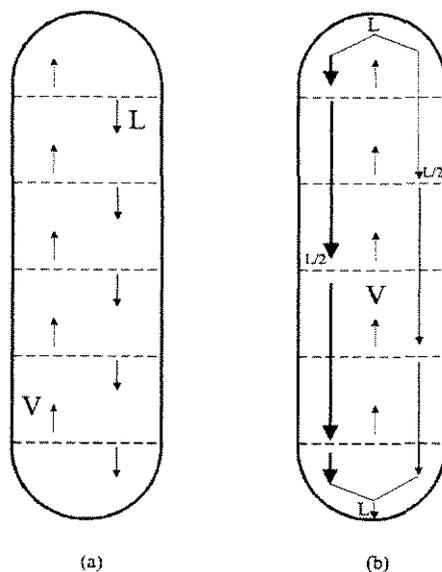


Figura 2.3 – Representação comparativa entre uma coluna de destilação convencional (a) e a nova coluna de Meta-destilação (b)

No início desta década, Meszáros e Fonyo (1990) desenvolveram um modelo matemático e um método iterativo para simular o processo de Para-destilação, cuja solução era baseada no método de Wang e Henke. Eles analisaram o comportamento de alguns exemplos industriais de separação envolvendo misturas ideais e operando sob condições de refluxo parcial.

Nestas condições, eles observaram também um aumento do número de estágios necessários na coluna de Para-destilação, porém com percentual de cerca de 40% a mais que na destilação convencional. Por outro lado, devido ao arranjo geométrico desses estágios, a coluna apresenta redução na sua altura e portanto, uma diminuição significativa na queda de pressão, observada em cada lado de corrente de vapor que percorre a coluna. Com relação aos valores de eficiência de Murphree, eles constataram um fato bastante interessante. Os valores médios de eficiência na coluna de Para-destilação mostraram-se bem inferiores aos valores médios obtidos na coluna de destilação, contrariando a observação feita por Canfield (1984). Verificou-se que na realidade, as observações de Canfield eram verdadeiras somente para a condição de refluxo total.

Lewis desenvolveu expressões relacionando a eficiência de Murphree como uma função direta da eficiência local (E_{OG}) e λ (razão entre a inclinação da curva de equilíbrio e a inclinação da linha de operação) para os três casos, segundo:

$$E_{MV} = f(E_{OG}, \lambda) \quad (2.2)$$

onde:

$$\lambda = \frac{dy_n}{dx_n} \cdot \frac{V}{L} \quad (2.2a)$$

Por isso, operando sob refluxo total, a inclinação da curva operacional assume valor unitário e portanto λ acaba sendo igual a inclinação da curva de equilíbrio. No caso de operações sob refluxo parcial, a relação V/L é alterada, e no caso específico da coluna de Para-destilação, onde o fluxo de vapor é dividido em duas partes, a razão λ é também dividida ao meio, justificando a redução nos valores de eficiência. Desta forma, Meszáros e Fonyo (1990) observaram apenas a influência do efeito Jenkins nos valores de eficiência de Murphree na coluna de Para-destilação operando sob refluxo parcial. O acréscimo proporcionado pelo caso II de Lewis não pode ser observado sob outras condições operacionais que não o refluxo total.

Mizsey e colaboradores (1993) desenvolveram um modelo matemático para simular o processo de Meta-destilação, seguindo o mesmo raciocínio descrito por Meszáros e Fonyo. Analisando o comportamento de sistemas ideais, concluíram que o número de estágios necessários para efetuar uma determinada separação é ligeiramente superior ao convencional, entretanto bastante inferior ao número de estágios necessários na coluna de Para-destilação. Também observaram que para um mesmo valor de eficiência local (E_{OG}), os maiores valores de eficiência de Murphree (E_{MV}) são encontrados neste tipo de configuração e portanto, menor área de contato é requerida para efetuar a separação.

Diante do contexto apresentado, a proposta deste trabalho é desenvolver dois programas computacionais para simular as configurações alternativas, Para-distilação e Meta-distilação, empregando um modelo rigoroso para o cálculo das colunas. A partir daí, propõe-se analisar e comparar o comportamento de sistemas destilantes ideais e não ideais, calculando e discutindo aspectos geométricos relativos ao dimensionamento das colunas e valores de eficiência de Murphree, considerando efeitos de arraste e gotejamento.

3 - Aspectos Teóricos sobre Dimensionamento e Eficiência

3.1 Introdução

O propósito de um equipamento utilizado em uma operação de contato gás/líquido (especificamente neste caso, uma coluna de destilação) é promover um íntimo contato entre as duas fases fluidas, permitindo a difusão interfacial de seus constituintes e levando à separação desejada. A taxa de transferência de massa é diretamente dependente da superfície interfacial de exposição entre as fases e conseqüentemente influenciada pelo dimensionamento do equipamento. Desta forma, a eficiência dos estágios, e portanto o número de estágios reais em uma coluna de destilação é determinado pelo projeto mecânico e pelas condições operacionais.

Uma vez que o objetivo deste trabalho é o estudo de duas configurações alternativas de uma coluna de destilação, as quais envolvem variações no projeto e condições operacionais frente à coluna convencional, torna-se necessário apresentar alguns fundamentos sobre o dimensionamento do equipamento e determinação da eficiência.

3.2 Dimensionamento das colunas

Ao desenvolver um projeto de uma coluna de destilação, busca-se determinar alguns parâmetros geométricos que permitam garantir maior tempo de contato entre as fases líquida e vapor, possibilitando que ocorra a transferência de massa entre elas. A superfície interfacial entre as fases deve ser grande o suficiente para garantir o fenômeno e uma relativa turbulência é muitas vezes requerida para obter altos coeficientes de transferência. Com o objetivo de promover um tempo de contato longo, alguns parâmetros tais como: o diâmetro da coluna, a área, a largura e altura do vertedor, entre outros, devem ser bem calculados. Isto irá garantir que tenhamos sempre uma camada de líquido sobre o prato, pronta para interagir com as bolhas de vapor que são

formadas nas perfurações. Assim, à medida que essas bolhas atravessam a massa líquida, temos o contato desejado entre as fases.

3.2.1 - Dimensionamento básico de um prato

No projeto de uma coluna de destilação, após a determinação do número de estágios teóricos necessários e das condições operacionais básicas, entre elas, as taxas de fluxo de líquido e de vapor, parte-se para o projeto mecânico. Nesta etapa é feita uma avaliação do diâmetro da coluna, do espaçamento entre os pratos e do traçado detalhado de cada prato.

A etapa inicial consiste na determinação do tipo de prato a ser utilizado na coluna. A principal parte do prato é a chapa horizontal perfurada que irá permitir a dispersão da fase vapor na fase líquida, caracterizando uma grande superfície interfacial para transferência de massa. Em geral, pratos com borbulhadores são utilizados em aplicações especiais, para promover um íntimo contato entre as fases e evitar gotejamento. Entretanto, a maioria das colunas industriais operam utilizando pratos perfurados ou valvulados, que apresentam vantagens sobre o prato com borbulhadores, devido a sua simplicidade e economia de construção.

Em nosso estudo, todo o dimensionamento das colunas convencional, Para-destilação e Meta-destilação é baseado em pratos perfurados, pois além de permitir alta capacidade de operação e eficiência, este tipo de prato apresenta em relação a outros tipos, menor queda de pressão e baixo custo.

O espaçamento entre os estágios (T) também é outra variável importante e é usualmente determinada com base na experiência de construção, manutenção e custo. Normalmente, utiliza-se o espaçamento padrão de 0,6096 m (24 polegadas) no dimensionamento das colunas de destilação industriais, mas este é um valor que pode variar, principalmente quando a operação apresenta excessivo arraste de líquido.

O diâmetro da coluna é determinado a partir da área de seção transversal dos pratos, calculada de acordo com as taxas de líquido e vapor. Entretanto, como essas taxas de fluxos

variam de prato para prato ao longo da coluna, torna-se necessário especificar um valor médio do diâmetro para todos os pratos da coluna. Observa-se com frequência na seção de fundo da coluna, logo abaixo ao ponto de alimentação no estado de líquido saturado, que a taxa de fluxo líquido é bastante elevada e portanto, os diâmetros tendem a ser maiores nesta parte da coluna. Segundo Kister (1992), quando essa diferença entre os diâmetros da seção de fundo e de topo é inferior a 20%, define-se um único diâmetro para a coluna. Caso contrário, teremos diâmetros diferentes para as diferentes seções.

Os detalhes de projeto do prato são também determinados para assegurar uma considerável retenção de líquido que garanta a operação dentro dos limites especificados, evitando a ocorrência de problemas como gotejamento. A figura 3.1 apresenta um prato perfurado típico e suas respectivas dimensões.

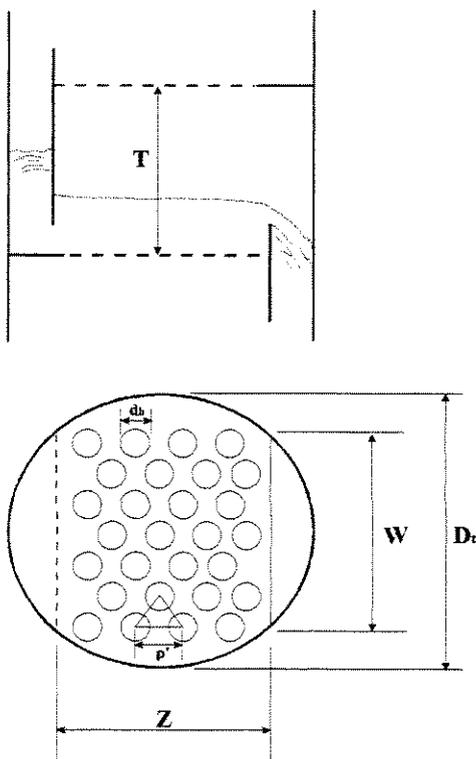


Figura 3.1 – Dimensões em um prato perfurado

A partir dos fluxos volumétricos de líquido e vapor no prato, define-se um grupo adimensional frequentemente utilizado em correlações hidrodinâmicas, denominado parâmetro de fluxo (F_{LV}):

$$F_{LV} = \frac{q_L}{Q_V} \cdot \sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_V}} \quad (3.1)$$

O passo seguinte é a determinação da velocidade superficial do vapor, através de um prato com determinado percentual de inundação. A determinação da velocidade segue o método original proposto por Souders and Brown (Kister, 1992). Entretanto, a correlação de Fair (1961) que corrige a determinação da velocidade levando em consideração os efeitos da tensão superficial, é adotada como padrão pela indústria e recomendada por muitos projetistas. A velocidade é determinada segundo:

$$U_n = C_{SB} \cdot \left(\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V} \right)^{0,5} \cdot \left(\frac{\sigma}{0,020} \right)^{0,2} \quad (3.2)$$

A constante de inundação ou constante de Souders e Brown (C_{SB}) é uma função do parâmetro de fluxo e do espaçamento entre os pratos. Treybal (1980) apresenta correlações para determinação da constante:

$$C_{SB} = [\alpha \cdot \log\left(\frac{1}{F_{LV}}\right) + \beta] \quad (3.3)$$

onde:

$$\alpha = 0,0744 \cdot T + 0,01173 \quad (3.3a)$$

$$\beta = 0,0304 \cdot T + 0,015 \quad (3.3b)$$

É recomendado o projeto do prato considerando 80 a 85% de inundação. Esta é uma margem de segurança do projeto, conhecida como fator de inundação (**FF**), e que é admitida com

base na imprecisão de dados e correlações. Entretanto, Ogboja e Kuye (1990) mostram que este valor pode variar entre 60 e 95% dependendo das condições de operação. Com essas considerações podemos determinar a área de seção transversal por onde o líquido flui, mais conhecida como área efetiva disponível para o desarrastamento líquido-vapor. Esta área é igual a área de seção transversal total do prato menos a área superior de um vertedor.

$$A_n = \frac{Q_v}{FF \cdot U_n} \quad (3.4)$$

Outro parâmetro a ser determinado é a largura do vertedor (W). Essa dimensão é uma função do diâmetro e pode variar na faixa de $0,6 \cdot D_t$ a $0,8 \cdot D_t$, sendo normalmente o valor mais utilizado $0,7 \cdot D_t$. Com base neste valor típico, Treybal (1980) relaciona a área de um vertedor (A_d) como sendo 8,8% da área de seção transversal total do prato e com essas dimensões, o vertedor estará distanciado do centro do prato um comprimento l correspondente a:

$$l = 0,3562 \cdot D_t \quad (3.5)$$

O fluxo líquido quando chega ao prato, vindo do prato superior, irá atravessar uma distância (Z) equivalente ao dobro do comprimento l , até chegar ao vertedor de saída.

A área total de um prato (A_t) e a área do vertedor (A_d) podem ser determinadas segundo:

$$A_t = \frac{A_n}{0,912} \quad (3.6)$$

$$A_d = 0,088 A_t \quad (3.6a)$$

A partir daí, podemos determinar os diâmetros dos pratos (D_t) e conseqüentemente o diâmetro da coluna, respeitadas as considerações anteriormente estabelecidas. A largura do

vertedor (**W**) também pode ser determinada.

$$D_t = \left(\frac{4 \cdot A_t}{\pi} \right)^{0,5} \quad (3.7)$$

$$W = 0,7 \cdot D_t \quad (3.7a)$$

A área ativa efetiva (A_a) ou área de borbulhamento é determinada a partir da área total, desconsiderando-se a área dos vertedores (tanto o de entrada, quanto o de saída) e a área relativa ao suporte do prato e às zonas de distribuição. Essas duas últimas regiões são tipicamente assumidas como sendo igual a 18% da área de seção transversal total do prato.

Deste modo:

$$A_a = 0,644 \cdot A_t \quad (3.8)$$

3.2.2 - Predição de gotejamento

Quando se trabalha com pratos perfurados deve-se estar atento para o freqüente problema de gotejamento que ocorre quando se opera abaixo das capacidades para as quais a coluna foi projetada. Sob condições de gotejamento, parte do líquido flui através do vertedor de saída enquanto o restante desce através das perfurações, causando redução na eficiência. Desta forma, ao se projetar o prato perfurado, deve-se prever uma queda de pressão substancial da fase vapor que atue contra a tendência do gotejamento, mantendo o líquido sobre o prato. Torna-se portanto necessário um apropriado dimensionamento das perfurações nos pratos.

Diâmetros dos orifícios (d_b) variam da ordem de 3 a 12 milímetros ($1/8''$ a $1/2''$) sendo $3/16''$ o valor mais comumente utilizado nos projetos convencionais. Entretanto, grandes orifícios

de 1 polegada também têm sido utilizados. Esses orifícios são dispostos nas extremidades de triângulos equiláteros e encontram-se distanciados um comprimento (p') a partir do centro que varia cerca de 2,5 a 5,0 vezes a medida de seu diâmetro. O material mais utilizado na fabricação dos pratos é o aço inoxidável, sendo normalmente sua espessura (e) inferior à metade do diâmetro do orifício. Em nosso estudo, procurou-se dimensionar as colunas com pratos de 1/12" (2,12 mm) de espessura, perfurados com diâmetros de 3/16" (4,76 mm), espaçados por 1/2 polegada (12,7mm). Definidas estas características podemos encontrar a área relativa às perfurações, segundo:

$$A_h = 0,907 \cdot \left(\frac{d_h}{p'} \right)^2 \cdot A_a \quad (3.9)$$

Com isto, podemos prever a velocidade (U_h) com que o vapor atravessa os orifícios:

$$U_h = \frac{Q_v}{A_h} \quad (3.10)$$

Com base em dados experimentais, Treybal (1980) apresenta uma correlação que permite determinar a velocidade mínima ($U_{h \text{ min}}$) necessária para que não haja gotejamento. Esse valor é comparado ao valor determinado da velocidade do vapor através das perfurações e podemos concluir se a coluna está ou não operando sob condições de gotejamento.

$$U_{h \text{ min}} = \left(\frac{\sigma \cdot g}{\mu_v} \right) \left[\left(\frac{10^3 \mu_v^2}{\sigma \cdot g \cdot \rho_v \cdot d_h} \cdot \frac{\rho_L}{\rho_v} \right)^{0,379} \cdot \left(\frac{e}{d_h} \right)^{0,293} \cdot \left(\frac{2 \cdot 10^6 \cdot A_a \cdot d_h}{\sqrt{3} \cdot (p')^3} \right)^{\xi} \right] \quad (3.11)$$

onde:

$$\xi = \frac{2,8}{\left(\frac{10^3 Z}{d_h} \right)^{0,724}} \quad (3.11a)$$

3.2.3 - Queda de pressão

A queda de pressão total (h_t) através de um prato da coluna de destilação é o somatório da queda de pressão através da unidade de dispersão (h_d) e da queda de pressão provocada pela massa de líquido aerada (h_l). A queda de pressão total é medida em termos de milímetros de líquido ou em unidades de pressão como atm.

$$h_t = h_d + h_l \quad (3.12)$$

A queda de pressão na unidade de dispersão é uma variação na pressão causada em função da passagem do fluxo de vapor através dos orifícios do prato. As principais variáveis que afetam a queda de pressão na unidade de dispersão são a área das perfurações e a razão entre a espessura do prato e o diâmetro dos orifícios. Ela é determinada segundo:

$$h_d = K \cdot \frac{\rho_G}{\rho_L} \cdot U_h^2 \quad (3.13)$$

Para pratos perfurados, a correlação de Liebson (Ogboja e Kuye, 1990) para determinação da constante K é a mais recomendada:

$$K = \frac{51,02}{C_o^2} \quad (3.14)$$

onde

$$C_o = 0,6323 - 0,0255 \left(\frac{e}{d_h} \right) + 0,1495 \left(\frac{e}{d_h} \right)^2 + 0,777 \left(\frac{A_h}{A_s} \right) \quad (3.14a)$$

A queda de pressão através do líquido aerado em pratos perfurados tem sido determinada ao longo dos anos segundo a correlação de queda de pressão apresentada por Fair (Kister, 1992). Ela é uma função direta da altura de líquido retido (h_c):

$$h_l = \beta \cdot h_c \quad (3.15)$$

O fator de aeração β é determinado graficamente a partir do fator da área ativa definido por:

$$F_{ga} = U_a \cdot \rho_G^{1/2} \quad (3.16)$$

Uma correlação mais recente apresentada por Bennett (1983) tem sido recomendada para o cálculo preciso da queda de pressão através do líquido aerado. Ela é fundamentada na relação:

$$h_l = h_c + h_r \quad (3.17)$$

onde h_r é a queda de pressão residual interpretada como a pressão adicional requerida para sobrepor as dificuldades impostas pela tensão superficial quando as bolhas são formadas nas perfurações. Portanto, a queda de pressão residual é fortemente influenciada pelo diâmetro dos orifícios e pela tensão superficial. Ogboja e Kuye (1990) apresentam a correlação para determinar h_r :

$$h_r = \frac{4773,5 \cdot \sigma}{\rho_L \left[\frac{\sigma d_h}{(\rho_L - \rho_G)} \right]^{1/3}} \quad (3.18)$$

A altura de líquido retido (h_c), conforme podemos observar na figura 3.2, é a carga de líquido sobre o prato equivalente à altura do vertedor (h_w), à altura de líquido sobre o vertedor (h_{ow}) e ao gradiente hidráulico (h_{hg}), sendo determinada pela equação (3.19):

$$h_c = h_w + h_{ow} + h_{hg}/2 \quad (3.19)$$

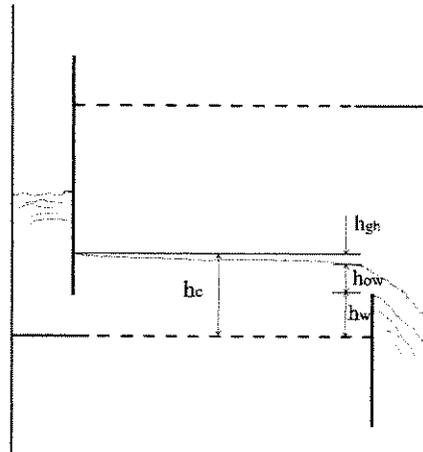


Figura 3.2 – Altura de líquido claro h_c

No projeto do prato, o vertedor muitas vezes possui uma medida de altura pré definida, sendo 50,8 milímetros (2 polegadas) o valor mais utilizado. O gradiente hidráulico corresponde a perda de pressão devido as forças de atrito impostas ao vapor para atravessar a camada de líquido no prato. Se o gradiente é excessivo, a maior parte do vapor tende a passar próximo ao vertedor de saída onde o nível de líquido é baixo. Entretanto, o gradiente hidráulico é muito pequeno para pratos perfurados e usualmente é omitido no cálculo da queda de pressão total. Assim, a altura efetiva de líquido retido pode ser determinada por:

$$h_c = \phi_e \cdot \left[h_w + 15,328 C \left(\frac{Q_L}{\phi_e} \right)^{2/3} \right] \quad (3.20)$$

sendo a constante: $C = 0,0327 + 0,0286 \exp(-0,1378 h_w)$ (3.20a)

A densidade da espuma ϕ_e é um parâmetro importante na predição da queda de pressão e pode ser determinado a partir de:

$$\phi_e = \exp(-12,55 C_{SB}^{0,91}) \quad (3.21)$$

Finalmente, a partir dos resultados obtidos nas equações (3.18) e (3.20), podemos determinar a queda de pressão da massa líquida aerada e em seguida, com os valores da equação (3.13) determinar a queda de pressão total no prato definida pela equação (3.12).

3.3 Eficiência dos estágios

O primeiro passo quando se deseja descobrir quantos estágios são necessários em uma coluna de destilação, para efetuar uma desejada separação, é a utilização de um programa de simulação computacional que permitirá determinar parâmetros operacionais tais como o número de estágios teóricos, a razão de refluxo, a localização da alimentação, etc. Depois de efetuado esse estudo preliminar, normalmente se determina a eficiência global de uma seção (E_o) da coluna para finalmente especificar o número de estágios reais (N_R) necessários, conforme:

$$N_R = \frac{N_T}{E_o} \quad (3.22)$$

Alguns simuladores já consideram esta idéia de número de pratos reais, e portanto, o usuário deve especificar os valores de eficiência para cada componente em cada estágio. A determinação da eficiência dos estágios em uma coluna está intimamente ligada às condições operacionais e ao dimensionamento da coluna, revelando o sucesso da operação, uma vez que expressa numericamente o processo de transferência de massa.

Várias definições de eficiência são possíveis, entretanto a definição de eficiência apresentada por Murphree (1925) é a mais convenientemente utilizada na prática. Como veremos,

sua determinação consiste numa seqüência de interpretações do fenômeno de transferência de massa. Inicialmente, o número de unidades de transferência da fase líquida (N_L) e da fase vapor (N_G) são estimados a partir de propriedades físicas. Então, com um procedimento de 4 etapas, pode-se estimar os valores de eficiência para uma seção:

- _ 1ª etapa: determinação do número de unidades globais de transferência;
- _ 2ª etapa: determinação da eficiência local ou pontual;
- _ 3ª etapa: predição da eficiência do prato;
- _ 4ª etapa: cálculo da eficiência da seção.

A seguir, veremos alguns fundamentos teóricos para a determinação da eficiência.

3.3.1 - Definições de unidades de transferência

Na destilação, como em toda operação de separação que envolve o fenômeno de transferência de massa, as fases líquida e vapor devem ser mantidas em contato para permitir a transferência de soluto de uma fase à outra. A taxa de difusão dentro de cada fase é dependente do gradiente de concentração existente entre elas. Ao mesmo tempo, esse gradiente de concentração é indicativo do afastamento em relação ao equilíbrio entre as fases.

Uma vez estabelecido o equilíbrio entre as fases, o gradiente de concentração e portanto, a taxa de difusão devem cair a zero. Então, quando se estabelece um desvio em relação ao equilíbrio, iremos notar a existência de forças motrizes que proporcionam a difusão de soluto, permitindo uma determinação quantitativa das taxas de difusão.

Baseando-se na interpretação da Teoria de Dois Filmes ou Teoria das Duas Resistências, quando se tem um componente da fase vapor difundindo-se na fase líquida, deve haver um gradiente de concentração na direção da transferência de massa dentro de cada fase. Isto é mostrado graficamente na figura 3.3, em termos da distância entre as fases, onde a seção em

contato é representada por dois filmes estagnados de espessura δ_y e δ_x . A concentração de soluto no seio da fase gasosa é y e reduz para y_i na interface. No líquido, a concentração cai de x_i na interface, para x no seio da fase líquida. As concentrações y e x não são valores em equilíbrio, pois do contrário a difusão não ocorreria.

Assumindo que somente resistências difusionais estão residindo nos fluidos e que não há resistência a transferência de massa através da interface, temos como consequência que os valores de concentração y_i e x_i estarão em equilíbrio.

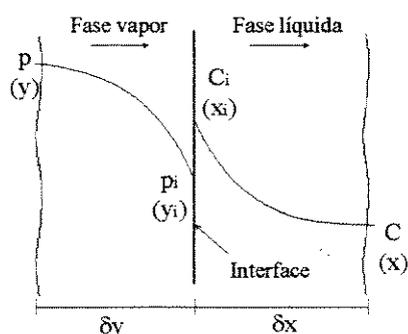


Figura 3.3 – O conceito da teoria de dois filmes

Notamos na figura 3.3 que os dois filmes estagnados oferecem, cada qual em separado, resistência ao transporte de soluto de uma fase em direção à outra. O soluto deve vencer a resistência a sua movimentação em ambas as fases para que ocorra a separação, uma vez que de acordo com a teoria, a interface não oferece resistência ao transporte de soluto.

Portanto, ao considerarmos a existência do equilíbrio termodinâmico na interface e supondo válida a Teoria das Duas Resistências, não fica difícil estabelecer a continuidade do fluxo de soluto na fronteira das fases. A taxa de transferência de massa por unidade de área (N/S) é expressa pelas equações da taxa em regime permanente, em função da concentração molar na fase líquida e da pressão parcial do soluto na fase vapor.

$$N/S = K_{OG} (p^* - p_G) = K_{OL} (C_L - C^*) = k_G (p_i - p_G) = k_L (C_L - C_i) \quad (3.23)$$

Como a área interfacial (S) não pode ser satisfatoriamente estimada, o coeficiente de transferência de massa é combinado com o termo de área (a) que expressa a área interfacial por unidade de volume de acúmulo de líquido e vapor. Assim, os coeficientes $k_L \cdot a$ ou $k_G \cdot a$ são relacionados diretamente com os conceitos de unidades de transferência.

Em um prato de uma coluna de destilação podemos definir um elemento diferencial de área de seção transversal A e altura dz conforme o esquema da figura 3.4. Portanto, em termos diferenciais e levando-se em consideração o termo de área a , a equação (3.23) torna-se:

$$\begin{aligned} dN &= K_{OG} \cdot a (y^* - y) P A dz = K_{OL} \cdot a (x - x^*) \rho_L A dz = \\ &= k_G \cdot a (y_i - y) P A dz = k_L \cdot a (x - x_i) \rho_L A dz \end{aligned} \quad (3.24)$$

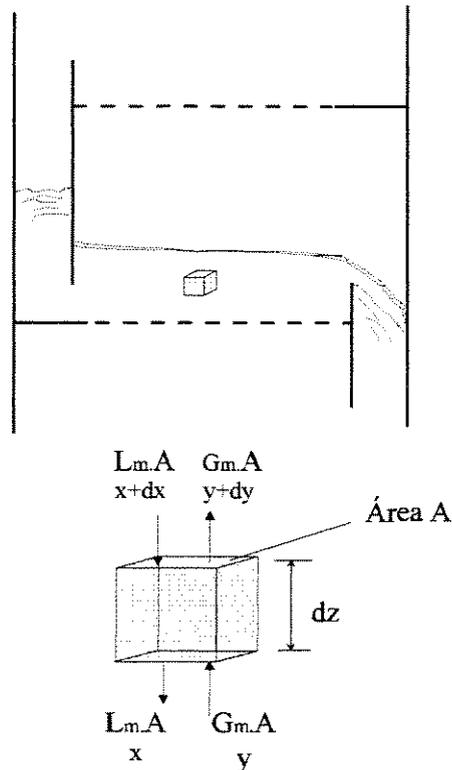


Figura 3.4 – Correntes de fluido em um elemento diferencial

Assumindo que há transferência de massa equimolar entre as fases, temos:

$$dN = G_m A dy = L_m A dx \quad (3.25)$$

Combinando as equações (3.24) e (3.25) para a fase vapor, tem-se:

$$\frac{dy}{y^* - y} = \frac{K_{OG} a P dz}{G_m} \quad (3.26)$$

Assumindo que $(K_{OG} a P/G_m)$ é constante, integra-se a equação (3.26) para obter a equação que define o número de unidades globais de transferência da fase vapor:

$$N_{OG} = \int \frac{dy}{y^* - y} = \frac{K_{OG} a P z}{G_m} \quad (3.27)$$

De modo análogo para as outras unidades de transferência:

$$N_{OL} = \int \frac{dx}{x - x^*} = \frac{K_{OL} a \rho_L z}{L_m} \quad (3.28)$$

$$N_G = \int \frac{dy}{y_i - y} = \frac{k_G a P z}{G_m} \quad (3.29)$$

$$N_L = \int \frac{dx}{x - x_i} = \frac{k_L a \rho_L z}{L_m} \quad (3.30)$$

3.3.2 - Tempo de contato

Quando se pretende determinar a taxa de transferência de massa de um processo, uma variável de fundamental importância é o tempo de contato entre as fases. Esta variável é facilmente determinada a partir da fase líquida e portanto, na equação (3.30) para uma unidade de transferência da fase líquida N_L , o termo $(\rho_L z / L_m)$ representa o tempo de contato.

$$t_L = \frac{\rho_L z}{L_m} \quad (3.31a)$$

e da mesma forma, t_G é o tempo de residência do vapor, expresso por:

$$t_G = \frac{P z}{G_m} \quad (3.31b)$$

Com o conceito de tempo de contato, as equações (3.29) e (3.30) ficam resumidas:

$$N_G = k_G a t_G \quad (3.32a)$$

$$N_L = k_L a t_L \quad (3.32b)$$

3.3.3 - Aditividade de resistências

Como vimos, no estudo da transferência de massa temos quatro coeficientes de transferência, um global e um individual para cada fase. Estes coeficientes revelam de forma implícita, o grau de resistência à transferência imposto por cada fase. A determinação experimental

desses coeficientes individuais não é trivial, e portanto uma das maneiras para estimá-los, consiste na realização de experimentos nos quais é estabelecido operacionalmente que a resistência oferecida ao transporte de soluto de uma das fases venha a ser desprezável em relação a outra. Como consequência, os coeficientes globais de transferência de massa são alternativas para determinar o fluxo de matéria.

Pela figura 3.5, assumimos que no comportamento real de um prato de uma coluna de destilação, a composição y^* na fase vapor está em equilíbrio com a composição x no seio da fase líquida que deixa o prato, estando na temperatura de ponto de bolha. Outra consideração possível é que o líquido que deixa o prato com x^* está em equilíbrio com o vapor de composição y em seu ponto de orvalho. Desta forma:

$$y^* - y = m(x - x^*) \quad (3.33)$$

pois:
$$y^* = m \cdot x + b \quad (3.33a)$$

$$y = m \cdot x^* + b \quad (3.33b)$$

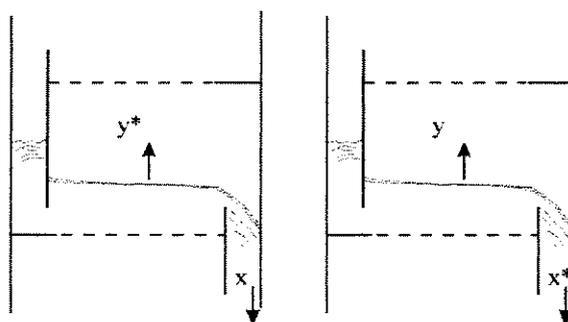


Figura 3.5 – Composições em equilíbrio

A força motriz que proporciona a difusão também pode ser representada por:

$$y^* - y = (y^* - y_i) + (y_i - y) = m(x - x^*) \quad (3.34)$$

Assumindo que na interface também temos o equilíbrio:

$$y^* - y_i = m(x - x_i) \quad (3.35)$$

pois:
$$y_i = m.x_i + b \quad (3.35a)$$

Portanto, a equação (3.34) pode ser escrita nos termos diferenciais da equação (3.24):

$$\frac{dN}{K_{OG} a P A dz} = \frac{m dN}{k_L a \rho_L A dz} + \frac{dN}{k_G a P A dz} = \frac{m dN}{K_{OL} a \rho_L A dz} \quad (3.36)$$

ou em termos de conceito de resistência à transferência de massa:

$$\frac{1}{K_{OG} a} = \frac{1}{k_G a} + \frac{m P}{k_L a \rho_L} = \frac{m P}{K_{OL} a \rho_L} \quad (3.37)$$

ou ainda, em termos de unidades de transferência:

$$\frac{Pz}{N_{OG} G_m} = \frac{Pz}{N_G G_m} + \frac{m Pz}{N_L L_m} = \frac{m Pz}{N_{OL} L_m} \quad (3.38)$$

$$\frac{1}{N_{OG}} = \frac{1}{N_G} + \frac{m G_m}{N_L L_m} = \frac{m G_m}{N_{OL} L_m} \quad (3.39)$$

Definindo λ como a razão de inclinação da curva de equilíbrio (m) pela inclinação da linha de operação (L_m/G_m), e substituindo em (3.39):

$$\lambda = \frac{m G_m}{L_m} \quad (3.40)$$

finalmente obtemos a equação que representa a aditividade das unidades de transferência:

$$\frac{1}{N_{OG}} = \frac{1}{N_G} + \frac{\lambda}{N_L} = \frac{\lambda}{N_{OL}} \quad (3.41)$$

3.3.4 - Eficiência em um prato

Um modelo esquemático de um prato com vertedor em uma coluna de destilação é mostrado na figura 3.6. Este modelo considera que as correntes de entrada e de saída de vapor estão bem misturadas e com composição y_{n-1} e y_n respectivamente. A composição do líquido varia entre x_{n+1} e x_n para as correntes que entram e deixam o prato. Essas correntes de líquido estão bem misturadas e com composições constantes e uniformes na entrada e na saída, mas não necessariamente isto acontece no líquido sobre o prato.

Se o vapor ascendente que estiver deixando o prato se encontra em equilíbrio com o líquido de composição x_n , que flui pelo vertedor de saída, este é dito um estágio teórico, ou prato ideal. Isto significa que a separação definida para aquele estágio foi completada 100%, pois o líquido sobre o prato encontra-se totalmente misturado e com composição uniforme x_n .

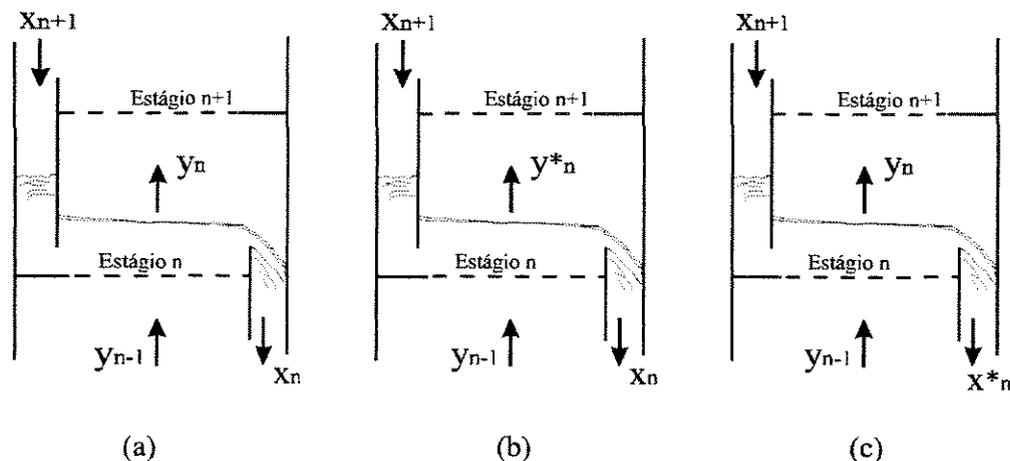


Figura 3.6 - Representação esquemática de um estágio real (a), um estágio ideal para definição de E_{MV} (b) e um estágio ideal para definição de E_{ML} (c)

A eficiência global para um prato definida por Murphree, relaciona o comportamento de um prato real com o de um prato ideal. Utilizando a nomenclatura da figura 3.6 e assumindo que os fluxos molares são constantes ao longo da coluna, podemos definir duas eficiências para cada estágio ou prato. As definições de Murphree são:

a) Eficiência global de Murphree com relação a fase vapor (E_{MV}) para um componente i:

$$E_{MV,i} = \frac{y_{n,i} - y_{n-1,i}}{y_{n,i}^* - y_{n-1,i}} \quad (3.42)$$

onde $y_{n,i}^*$ é a fração molar do componente i na fase vapor que está em equilíbrio com o líquido de composição x_n que deixa o prato.

b) Eficiência global de Murphree com relação a fase líquida (E_{ML}) para um componente i:

$$E_{ML,i} = \frac{x_{n,i} - x_{n+1,i}}{x_{n,i}^* - x_{n+1,i}} \quad (3.43)$$

onde $x_{n,i}^*$ é a fração molar do componente i na fase líquida em equilíbrio com o vapor de composição y_n que deixa o prato.

Assumindo a existência de uma relação linear de equilíbrio na faixa de composição de um estágio, as duas eficiência podem ser relacionadas segundo:

$$\lambda \left(\frac{1}{E_{ML}} - 1 \right) = \left(\frac{1}{E_{MV}} - 1 \right) \quad (3.44)$$

Desta forma, as eficiências de Murphree para as fases líquida e vapor sempre serão valores diferentes uma da outra, tornando-se possível obter dois valores de eficiência para cada prato, descrevendo um mesmo processo. Exceto para o caso de λ assumir valor unitário, ou seja, quando a linha de operação for paralela à linha de equilíbrio, teremos E_{MV} igual a E_{ML} .

Tradicionalmente, tem-se empregado na literatura a definição de eficiência de Murphree para a fase vapor. Segundo Standart (1965) sob o ponto de vista computacional, E_{MV} é mais recomendada se os cálculos prato a prato forem feitos a partir da base em direção ao topo da coluna.

3.3.5 - Eficiência local

A eficiência local é definida de modo semelhante à eficiência do prato. Desta forma, a eficiência local de Murphree para a fase vapor é definida conforme:

$$E_{OG} = \left(\frac{y_n - y_{n-1}}{y_n^* - y_{n-1}} \right)_{\text{local}} \quad (3.45)$$

onde y_n^* é a composição do vapor em equilíbrio com o líquido em um ponto n no prato. A eficiência local expressa a razão de mudança da composição no ponto para a mudança que deveria ocorrer em um estágio teórico.

A diferença fundamental entre E_{OG} e E_{MV} está na primeira parcela do denominador: no caso da eficiência local E_{OG} , ela representa a concentração molar do componente i na fase vapor em equilíbrio com o líquido no ponto considerado, enquanto que a eficiência do prato trata-se da fração molar do componente i na fase vapor em equilíbrio com o líquido que deixa o prato.

Para se determinar de uma maneira prática a eficiência local é necessário assumir que o líquido sobre o prato se encontra completamente misturado na direção vertical. Esta consideração é muito boa e facilmente verificada. De acordo com o modelo apresentado na figura 3.7, o vapor borbulha através de uma camada de líquido com composição x , entre os valores de composição do líquido que entra e deixa o prato, x_{n+1} e x_n . O vapor que entra na camada de líquido tem composição y_{n-1} , enquanto que o vapor que deixa o estágio tem composição y_n . Assumindo que o vapor irá atravessar verticalmente e de forma ascendente, sem se misturar (escoamento pistão), podemos considerar y^* constante, uma vez que a composição x não irá variar na direção vertical. Portanto, integrando a equação (3.26):

$$\int_{y_{n-1}}^{y_n} \frac{dy}{(y^* - y)} = \int_0^z \frac{K_{OG} a P dz}{G_m} \quad (3.46)$$

assumindo que $(K_{OG} a P z / G_m)$ é constante:

$$\ln\left(\frac{y^* - y_n}{y^* - y_{n-1}}\right) = -\frac{K_{OG} a P z}{G_m} \quad (3.47)$$

Rearranjando a equação (3.47) teremos:

$$1 - \left(\frac{y_n - y_{n-1}}{y^* - y_{n-1}}\right) = \exp\left(-\frac{K_{OG} a P z}{G_m}\right) \quad (3.48)$$

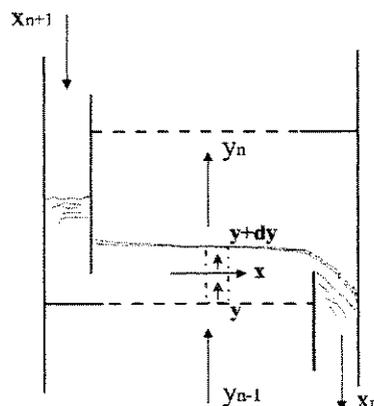


Figura 3.7 – Modelo de um prato para determinação da eficiência local em termos de vapor

De acordo com as definições apresentadas nas equações (3.27) e (3.45) podemos obter valores para a eficiência local a partir de valores de unidades de transferência global, segundo:

$$E_{OG} = 1 - \exp(-N_{OG}) \quad (3.49)$$

Como a composição de vapor em um ponto qualquer jamais pode exceder a composição de equilíbrio, a eficiência local sempre será menor que a unidade. Se houver um gradiente de concentração sobre o prato, a eficiência local irá variar de ponto para ponto.

Para a predição da eficiência local, recomenda-se a utilização do procedimento desenvolvido por Chan e Fair (1984). Valores de N_G e N_L na equação (3.41) são obtidos a partir das equações (3.32a) e (3.32b). Para tanto, eles desenvolveram uma correlação para a determinação de $k_G a$, baseada na teoria da penetração de Higbie e em dados experimentais.

$$k_G a = \frac{19,1 D_G^{0,5} (1030 F F - 867 F F^2)}{h_c^{0,5}} \quad (3.50)$$

O tempo de residência para a fase gasosa é totalmente dependente da velocidade superficial do vapor na área ativa. Portanto, quanto mais rápido o vapor fluir através da área perfurada, menor será o tempo de contato entre as fases, conforme:

$$t_G = \frac{(1 - \phi_c) h_c}{12 \phi_c U_a} \quad (3.51)$$

Para estimar $k_L a$, Chan e Fair (1984) recomendam a correlação de Foss e Gerster. O fator F_{ga} é denominado fator da área ativa e pode ser determinado a partir da equação (3.16), representando uma função direta da velocidade.

$$k_L a = (0,49 F_{ga} + 0,17) \cdot (6000 D_L^{0,5}) \quad (3.52)$$

O tempo de residência da fase líquida é inversamente proporcional a taxa de fluxo, sendo este um dos fatores de controle para se ter uma boa eficiência no prato, uma vez que altas taxas não proporcionam tempo suficiente para o contato entre as fases, possibilitando reduzida transferência de massa.

O tempo de contato pode ser determinado segundo:

$$t_L = \frac{h_c A_a}{0,0267 \text{ GPM}} \quad (3.53)$$

3.3.6 - Predição da Eficiência de Murphree para um prato

Uma vez determinada a eficiência local em função da unidade de transferência global da fase vapor, a etapa seguinte consiste na determinação da eficiência de Murphree para o prato. Muitas vezes, nas definições desta eficiência, as fases são consideradas perfeitamente misturadas, mas também elas podem não se encontrar nestas condições. Assim, modelos que levam em consideração as condições de misturas do vapor e do líquido são necessários para converter a eficiência local em eficiência do prato.

O modelo mais simples é aquele que considera o líquido estando perfeitamente misturado sobre o prato. Neste caso a composição líquida é uniforme e igual a x_n , portanto:

$$E_{OG} = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_n^* - y_{n-1}} = E_{MV} \quad (3.54)$$

Lewis(1936) ao definir as relações quantitativas entre eficiência local e eficiência de Murphree, adotou o modelo que considera a fase líquida fluindo segundo o modo empistonado (*plug flow*). Os casos de Lewis possibilitam obter os máximos valores permitidos para eficiência do prato. Na prática, os valores de E_{MV} são menores devido a presença de não-uniformidades de mistura das fases.

Como no caso I, o vapor é assumido estando perfeitamente misturado, a eficiência de Murphree é determinada segundo:

$$E_{MV \text{ Caso I}} = \frac{\exp(\lambda E_{OG}) - 1}{\lambda} \quad (3.55)$$

No caso II, o líquido sempre flui em uma mesma direção em pratos sucessivos e o vapor, ao contrário do caso I, não se encontra perfeitamente misturado, podendo apresentar gradientes de concentração característicos. Lewis observou que devido a natureza do contato contracorrente ser maior para esse modelo, os valores de eficiência de Murphree são os maiores encontrados:

$$E_{MV \text{ Caso II}} = \frac{\alpha - 1}{\lambda - 1} \quad (3.56)$$

onde:

$$\lambda = \left(\frac{1}{E_{OG}} + \frac{1}{\alpha - 1} \right) \ln \alpha \quad (3.56a)$$

Nesta última equação, α é definido como a razão de similaridade da concentração.

O caso III é a representação que mais se aproxima do comportamento de uma coluna de destilação, pois considera que não há mistura perfeita do vapor entre os estágios. Como consequência, apresenta os menores valores de E_{MV} dentre os três casos considerados por Lewis. A equação que determina a eficiência para este caso é:

$$E_{MV \text{ Caso III}} = \frac{\alpha - 1}{\lambda - 1} \quad (3.57)$$

e está sujeita as seguintes condições:

$$\text{se } \alpha < 1 \quad \lambda = \left[\frac{\alpha^2 - (1 - E_{OG})^2}{E_{OG}^2 (1 - \alpha^2)} \right]^{0,5} \cos^{-1} \left[1 - \frac{(1 - \alpha)(\alpha - 1 + E_{OG})}{\alpha(2 - E_{OG})} \right] \quad (3.57a)$$

$$\text{se } \alpha > 1 \quad \lambda = \left[\frac{\alpha^2 - (1 - E_{OG})^2}{E_{OG}^2 (\alpha^2 - 1)} \right]^{0,5} \cosh^{-1} \left[1 + \frac{(\alpha - 1)(\alpha - 1 + E_{OG})}{\alpha(2 - E_{OG})} \right] \quad (3.57b)$$

Os valores de eficiência de Murphree encontrados na prática são bastante inferiores aos determinados pelas equações apresentadas. Isto ocorre devido a uma série de efeitos característicos de cada tipo de escoamento. Dentre estes, destacam-se o grau de mistura da fase líquida sobre o prato, as não uniformidades do fluxo líquido e do fluxo de vapor entre os pratos, além de problemas de arraste e gotejamento. Portanto, alguns modelos matemáticos para a predição de eficiência de Murphree levando em consideração estes efeitos foram desenvolvidos ao longo das últimas décadas.

O principal modelo para este tipo de predição continua sendo o modelo AIChE desenvolvido em 1958. Ele permite considerar a existência de um certo grau de mistura da fase líquida sobre o prato, aproximando-se mais realisticamente dos casos práticos encontrados e suprimindo a deficiência das relações até então apresentadas por Lewis. Este modelo foi criteriosamente examinado e sofreu algumas alterações, entretanto não deixou de ser a principal base para o desenvolvimento de correlações para predição de eficiência.

O desenvolvimento do modelo AIChE baseia-se no caso I apresentado por Lewis. Portanto, o fluxo de vapor é assumido como perfeitamente misturado entre os pratos, mas ao contrário do escoamento empistonado da fase líquida, é considerada uma porcentagem de mistura no fluxo líquido, determinada a partir de um coeficiente de difusão turbilhonar.

Chan e Fair (1984) apresentaram uma versão modificada deste modelo que permite obter bons resultados comparados aos valores de um extenso banco de dados. O modelo fornece E_{MV} como função da eficiência local E_{OG} segundo:

$$\frac{E_{MV}}{E_{OG}} = \frac{1 - \exp[-(\eta + Pe)]}{(\eta + Pe) \left[1 + \frac{(\eta + Pe)}{\eta} \right]} + \frac{\exp \eta - 1}{\eta \left(1 + \frac{\eta}{\eta + Pe} \right)} \quad (3.58)$$

onde:

$$\eta = \frac{Pe}{2} \left[\sqrt{1 + \frac{4\lambda E_{OG}}{Pe}} - 1 \right] \quad (3.58a)$$

O grupo adimensional Pe é conhecido como número de Peclet para a fase líquida e expressa o grau de mistura do líquido sobre o prato:

$$Pe = \frac{Z^2}{144 D_E t_L} \quad (3.59)$$

A difusividade turbilhonar é determinada pela correlação de Barker e Self:

$$D_E = 0,013U_a^{1,44} + 0,025h_c - 0,061 \quad (3.60)$$

A equação (3.58) fornece uma relação entre E_{MV} e E_{OG} para o caso I de Lewis considerando qualquer grau de mistura da fase líquida. Quando o líquido se encontra perfeitamente misturado sobre o prato, ou seja, a composição x_n é uniforme desde o vertedor de

entrada até o de saída, $Pe = 0$, e a equação (3.58) fica simplificada a $E_{MV} = E_{OG}$. Por outro lado, se não há mistura da fase líquida sobre o prato (escoamento empistonado), $Pe = \infty$ e a equação (3.58) fica idêntica a equação (3.55) definida para o caso I de Lewis.

Soluções analíticas equivalentes a equação (3.58) para o caso I, não podem ser obtidas para os casos II e III de Lewis com mistura parcial de líquido. Entretanto, soluções numéricas são apresentadas por Diener (1967) e Lockett (1986). Uma aproximação bastante utilizada para o cálculo de E_{MV} a partir de quaisquer valores de Pe , λ e E_{OG} , é baseada na variação similar da eficiência de Murphree com Pe para os três casos de Lewis. Assim, por exemplo, para determinar a eficiência E_{MV} para o caso II de Lewis considerando quaisquer valores de Pe , λ e E_{OG} , a seguinte equação é usada:

$$E_{MV} \underset{\substack{\text{Caso II} \\ Pe \text{ qualquer}}}{=} E_{OG} + \left[E_{MV} \underset{\substack{\text{Caso II} \\ Pe = \infty}}{-} E_{OG} \right] \cdot \frac{\left[E_{MV} \underset{\substack{\text{Caso I} \\ Pe \text{ qualquer}}}{-} E_{OG} \right]}{\left[E_{MV} \underset{\substack{\text{Caso I} \\ Pe = \infty}}{-} E_{OG} \right]} \quad (3.61)$$

As equações (3.55) e (3.56) permitem determinar E_{MV} para o caso I e caso II respectivamente, considerando $Pe = \infty$. A equação (3.58) possibilita o cálculo de E_{MV} para qualquer grau de mistura líquida, portanto qualquer Pe .

Considerações semelhantes são feitas para a determinação de eficiência de Murphree para o caso III de Lewis admitindo qualquer grau de mistura.

Apesar dos bons resultados apresentados pelos modelos até aqui considerados, eles não incluem em seu desenvolvimento nenhum termo que considere os efeitos de arraste sobre o prato. O arraste resulta em um reciclo de parte do líquido de um prato para o prato superior e acaba diminuindo significativamente a força motriz de transferência de massa, resultando portanto na queda de eficiência da separação. Procurando levar em consideração as conseqüências deste efeito, e baseando-se nas correlações e princípios idealizados por Lewis, Lockett e colaboradores (1983) desenvolveram correlações modificadas para a determinação de E_{MV} sob condições de

arraste para os casos II e III, considerando $\mathbf{Pe} = \infty$. O fator \mathbf{e}_0 é a relação entre a taxa de fluxo líquido arrastado (\mathbf{E}_0) e a taxa de fluxo líquido (\mathbf{L}).

Para o caso II, demonstra-se que:

$$\mathbf{E}_{MV}^a \text{ Caso II} = \frac{\alpha_0 - 1}{\lambda - 1} \quad (3.62)$$

onde α_0 é determinado segundo:

$$\lambda = \frac{(\alpha_0 - 1 + \mathbf{E}_{OG}) \left[\frac{(1 + \mathbf{e}_0) \ln \alpha_0}{\alpha_0 - 1} - \frac{\mathbf{e}_0}{\alpha_0} \right]}{\mathbf{E}_{OG}} \quad (3.62a)$$

Para o caso III, temos:

$$\mathbf{E}_{MV}^a \text{ Caso III} = \frac{\alpha_0 - 1}{\lambda - 1} \quad (3.63)$$

onde: se $\lambda < 1$, α_0 é determinado segundo:

$$\lambda = 2\alpha_0(1 + \mathbf{e}_0) \left(\frac{\mathbf{A}}{\mathbf{B}^2 - \mathbf{C}^2} \right)^{0,5} \tan^{-1} \left[\frac{[(\mathbf{B}^2 - \mathbf{C}^2)\mathbf{A}]^{0,5}}{2\alpha_0(2 - \mathbf{E}_{OG})\mathbf{D} - (\alpha_0 - 1 + \mathbf{E}_{OG})(\mathbf{B} - \mathbf{C})} \right] \quad (3.63a)$$

e se $\lambda > 1$, segue a equação abaixo para sua determinação:

$$\lambda = 2\alpha_0(1 + \mathbf{e}_0) \left(\frac{\mathbf{A}}{\mathbf{C}^2 - \mathbf{B}^2} \right)^{0,5} \tanh^{-1} \left[\frac{[(\mathbf{C}^2 - \mathbf{B}^2)\mathbf{A}]^{0,5}}{2\alpha_0(2 - \mathbf{E}_{OG})\mathbf{D} - (\alpha_0 - 1 + \mathbf{E}_{OG})(\mathbf{B} - \mathbf{C})} \right] \quad (3.63b)$$

As variáveis **A**, **B**, **C** e **D** nas equações acima são determinadas segundo:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{A} &= \alpha_0^2 - (1 - \mathbf{E}_{\text{OG}})^2 \\
 \mathbf{B} &= \alpha_0 \left[\mathbf{E}_{\text{OG}} + \frac{\mathbf{e}_0}{\lambda_0} (2 - \mathbf{E}_{\text{OG}}) \right] \\
 \mathbf{C} &= \alpha_0^2 \left(\mathbf{E}_{\text{OG}} + \frac{\mathbf{e}_0}{\lambda_0} \right) + \frac{\mathbf{e}_0}{\lambda_0} (1 - \mathbf{E}_{\text{OG}}) \\
 \mathbf{D} &= \alpha_0 \mathbf{E}_{\text{OG}} + \frac{\mathbf{e}_0}{\lambda_0} (\alpha_0 - 1 + \mathbf{E}_{\text{OG}})
 \end{aligned}
 \tag{3.63c}$$

Para determinar a taxa de fluxo líquido arrastado (\mathbf{E}_0) em pratos perfurados, a correlação de Fair (1961) é popularmente utilizada. A determinação da porcentagem de arraste é função do parâmetro de fluxo \mathbf{F}_{LV} e do fator de inundação \mathbf{FF} . Lockett (1986) recomenda a utilização da correlação de Hunt para a predição da taxa de fluxo líquido arrastado (\mathbf{E}_0). Conforme pode-se observar, o arraste é influenciado diretamente pela velocidade do vapor, e por outro lado, é uma função inversa do espaçamento entre os pratos:

$$\mathbf{E}_0 = \mathbf{G} \left[7,75 \cdot 10^{-5} \left(\frac{7,3 \cdot 10^{-2}}{\sigma} \right) \left(\frac{\mathbf{U}_a}{\mathbf{T} - \mathbf{h}_r} \right) \right]
 \tag{3.64}$$

A altura da dispersão líquido-vapor (\mathbf{h}_r) corresponde a relação entre a queda de pressão residual e a densidade da espuma:

$$\mathbf{h}_r = \frac{\mathbf{h}_c + \mathbf{h}_r}{\phi_e}
 \tag{3.65}$$

Analisando de forma criteriosa os modelos apresentados para a estimativa de E_{MV} para os estágios de uma coluna de destilação, conclui-se que bons valores de eficiência de Murphree podem ser preditos, levando em consideração os efeitos reais que ocorrem na prática para este tipo de separação. A figura 3.8 apresenta um diagrama de blocos simplificado dos passos adotados na estimativa de valores de eficiência de Murphree para os estágios das colunas alternativas de destilação.

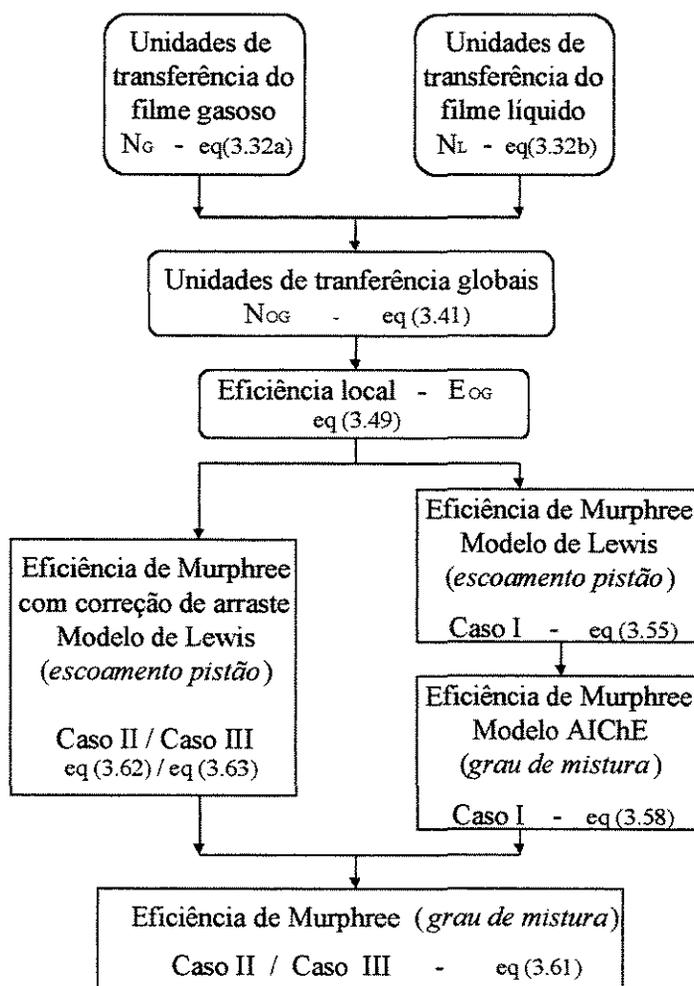


Figura 3.8 - Esquema simplificado para a determinação de eficiência de Murphree

Para uma análise comparativa da influência das novas configurações nos valores de eficiência, buscou-se também prever valores de E_{MV} para a coluna convencional. Neste caso, ao considerarmos que em uma coluna de destilação real, a existência de gradientes de concentração na fase vapor entre os estágios é possível de ocorrer, o caso III definido por Lewis é escolhido para representar este processo. Desta forma procura-se corrigir os valores de eficiência estimados, levando em consideração a presença dessas não uniformidades de fluxo.

A estimativa dos valores de eficiência nos estágios da coluna de Para-destilação é baseada nas equações para o caso II apresentado por Lewis, enquanto que na coluna de Meta-destilação são válidas as correlações que consideram também o caso III, de forma análoga à coluna convencional.

Genericamente, ao utilizar-se a equação (3.61) para estimar valores de eficiência de um estágio que apresenta certo grau de mistura líquida (Pe qualquer), procura-se não somente corrigir a influência da não uniformidade do fluxo, como também a influência do arraste, ao considerarmos as equações (3.62) e (3.63), para estimar os valores de eficiência de Murphree para o caso II ou caso III segundo o modelo empistonado ($Pe = \infty$).

Cabe ressaltar que os modelos utilizados na predição de eficiência são bastante adequados para sistemas compostos de hidrocarbonetos, e quando utilizadas para outros tipos de sistemas como os não-ideais, podem fornecer valores de E_{MV} um pouco superiores aos encontrados na prática. Entretanto, para os objetivos deste trabalho, cuja proposta é verificar o comportamento da variação de eficiência dos processos alternativos frente à destilação convencional, eles se mostram adequados.

4 - Modelagem matemática

4.1 Introdução

O cálculo preciso de uma coluna de destilação requer a determinação rigorosa da temperatura, das vazões e composições das correntes de líquido e vapor, bem como a taxa de transferência de calor em cada estágio. Isto pode ser determinado através da solução de equações de balanço material, balanço energético e relações de equilíbrio termodinâmico definidas para cada estágio na coluna. Todo o cálculo é baseado no equilíbrio líquido-vapor, pois a diferença entre as composições em equilíbrio irá permitir a transferência de massa. Os efeitos térmicos devem ser considerados, pois a vaporização e a condensação envolvem os calores latentes de vaporização dos componentes da mistura, bem como influenciam diretamente no equilíbrio líquido-vapor.

Naphtali e Sandholm (1971) propuseram um método rigoroso para o cálculo de colunas de destilação. Neste método, as relações de equilíbrio e as equações de balanço de massa e energia são agrupadas, estágio a estágio, e em seguida são linearizadas. O conjunto de equações resultantes apresenta a estrutura de uma matriz tridiagonal, permitindo a solução do sistema de forma simples.

Este método apresenta como vantagens, o fato de considerar de forma rigorosa a presença de soluções não-ideais e valores de eficiência de Murphree para todos os estágios. Além disto, é bastante flexível pois permite considerar qualquer número de alimentações e retiradas laterais ao longo da coluna, especificando as condições do condensador e refeedor. A convergência do método é rápida à medida que a solução ótima se aproxima.

Tendo em vista as vantagens do método de Naphtali-Sandholm, foi desenvolvido um programa computacional para simular a operação de uma coluna de Para-destilação, baseado no programa apresentado por Fredenslund e colaboradores (1977) para o cálculo da coluna de destilação convencional. Um segundo programa também foi desenvolvido com a finalidade de estudar a coluna de Meta-destilação. Os programas permitem não somente determinar as

distribuição de fluxo e composição ao longo das colunas, mas também efetuar o cálculo do dimensionamento e a predição de valores de eficiência para todos os estágios das colunas.

Estes programas requerem que alguns parâmetros sejam especificados:

- número total de estágios;
- eficiência de Murphree para cada estágio;
- pressão de operação da coluna, mantida constante;
- razão de refluxo;
- vazão molar de destilado;
- localização de estágios em que existe alimentações e retiradas laterais;
- composição, vazão molar e temperatura das alimentações;
- vazão molar e condições de fase dos produtos nas retiradas laterais.

Após determinadas as condições básicas operacionais, o cálculo iterativo prossegue até que se obtenha os melhores resultados da operação dos processos. A seguir são apresentados os sistemas de equações que representam as colunas de Para-destilação e Meta-destilação e o algoritmo matemático utilizado na resolução desses sistemas.

4.2 O sistema de equações da coluna de Para-destilação

Como discutido, a coluna de Para-destilação propõe a divisão do fluxo de vapor em duas correntes no fundo da coluna que irão manter contato com o fluxo líquido descendente. A figura 4.1 mostra esquematicamente a configuração de uma coluna de Para-destilação, onde o refeedor e o condensador parcial são considerados como sendo os estágios 1 e N, respectivamente.

O método de Naphtali-Sandholm leva em consideração que além de destilado e produto de fundo, podem ser feitas retiradas laterais de produtos. Isso torna-se bastante importante quando se estuda separações de sistemas multicomponentes onde ocorrem consideráveis variações nas composições ao longo da coluna. Embora na figura 4.1 esteja representada apenas uma alimentação, quando se estuda colunas complexas é possível a extensão do método para considerar mais de um ponto de alimentação.

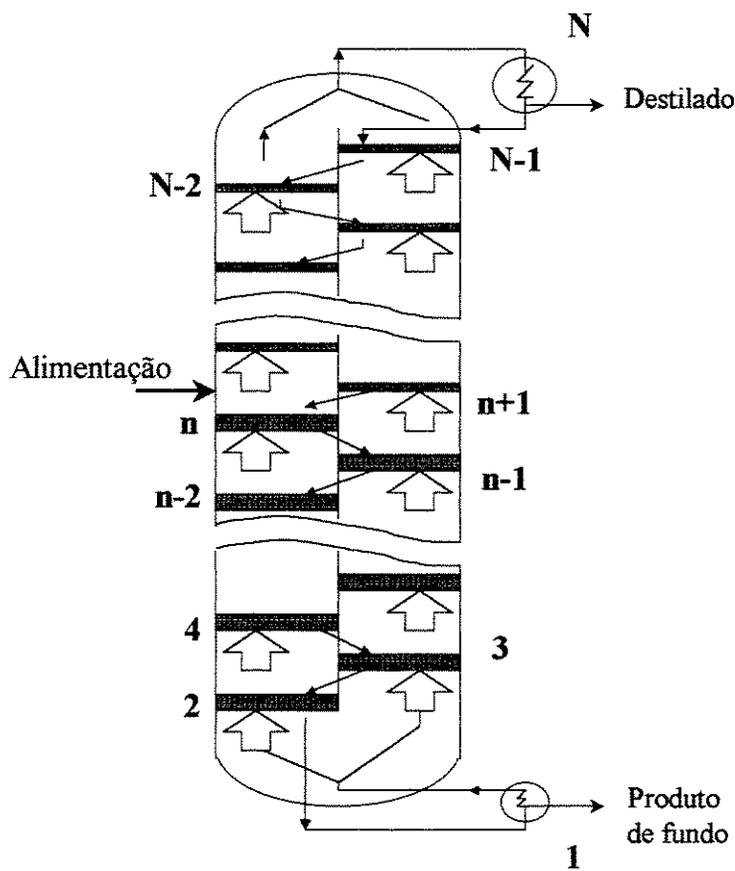


Figura 4.1 – Representação de uma coluna de Para-destilação

Em destaque na figura 4.2 temos a representação de um estágio arbitrário n , incluindo a presença da alimentação e de retiradas laterais de líquido e vapor.

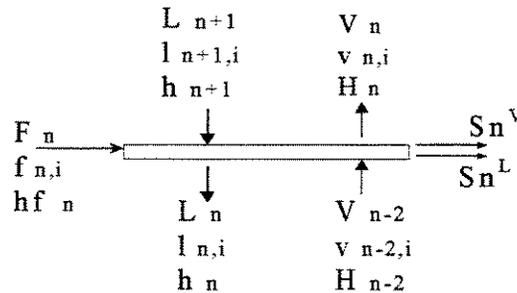


Figura 4.2 – Estágio arbitrário n de uma coluna de Para-destilação

As equações de balanço material, energético e relações de equilíbrio são escritas para cada estágio da coluna seguindo a nomenclatura apresentada. As variáveis envolvidas nas equações são: a vazão molar de cada componente na fase vapor (v) e na fase líquida (l) e a temperatura (T). Exceto para os estágios 1 e N , respectivamente refeedor e condensador, e para os estágios 2 e 3, onde algumas relações são especiais, para os demais estágios as equações relacionam variáveis dos pratos n , $n+1$ e $n-2$. Para os estágios 2 e N , as equações relacionam ainda as variáveis dos estágios $n-1$.

Em nossa representação consideraremos N estágios em uma coluna e M componentes na mistura. O conjunto de relações independentes estabelecido para um determinado estágio n é denominado de funções discrepâncias e será denotado por $D_k(n,i)$, onde k representa o tipo de função e i o tipo de componente considerado.

4.2.1 – Balço material

As equações de balanço de massa por componente geram as funções discrepâncias $D_{1(n,i)}$, as quais são representadas a seguir. Elas são relações entre as vazões molares totais da fase líquida e fase vapor, vazões molares da alimentação e retiradas laterais e as vazões molares de um componente i nas diferentes fases. As vazões molares de um componente i para a fase líquida e fase vapor são escritas em função da fração molar do líquido e do vapor:

$$l_{n,i} = L_n \cdot x_{n,i} \quad (4.1a)$$

$$v_{n,i} = V_n \cdot y_{n,i} \quad (4.1b)$$

(a) Estágios $n = 4, 5, \dots, N-1$

$$D_{1(n,i)} = \left(1 + \frac{S_n^L}{L_n}\right) \cdot l_{n,i} + \left(1 + \frac{S_n^V}{V_n}\right) \cdot v_{n,i} - l_{n+1,i} - v_{n-2,i} - f_{n,i} = 0 \quad (4.2)$$

(b) Estágio $n = 2$

$$D_{1(2,i)} = \left(1 + \frac{S_2^L}{L_2}\right) \cdot l_{2,i} + \left(1 + \frac{S_2^V}{V_2}\right) \cdot v_{2,i} - l_{3,i} - \frac{v_{1,i}}{2} - f_{2,i} = 0 \quad (4.3)$$

(c) Estágio $n = 3$

$$D_{1(3,i)} = \left(1 + \frac{S_3^L}{L_3}\right) \cdot l_{3,i} + \left(1 + \frac{S_3^V}{V_3}\right) \cdot v_{3,i} - l_{4,i} - \frac{v_{1,i}}{2} - f_{3,i} = 0 \quad (4.4)$$

(d) Estágio $n = 1$ (refervedor)

$$\mathbf{D}_{1(i)} = \left(1 + \frac{\mathbf{S}_1^L}{\mathbf{L}_1}\right) \cdot \mathbf{I}_{1,i} + \left(1 + \frac{\mathbf{S}_1^V}{\mathbf{V}_1}\right) \cdot \mathbf{v}_{1,i} - \mathbf{I}_{2,i} - \mathbf{f}_{1,i} = 0 \quad (4.5)$$

(e) Estágio $n = N$ (condensador parcial)

$$\mathbf{D}_{1(N,i)} = \left(1 + \frac{\mathbf{S}_N^L}{\mathbf{L}_N}\right) \cdot \mathbf{I}_{N,i} + \left(1 + \frac{\mathbf{S}_N^V}{\mathbf{V}_N}\right) \cdot \mathbf{v}_{N,i} - (\mathbf{v}_{N-1,i} + \mathbf{v}_{N-2,i}) - \mathbf{f}_{N,i} = 0 \quad (4.6)$$

Essas equações constituem um total de $N \cdot M$ equações de balanço material.

4.2.2 – Relações de equilíbrio

Conforme visto anteriormente, um estágio ideal é aquele no qual o líquido e vapor são misturados por um tempo suficiente, de modo que as fases que deixam o estágio estejam em equilíbrio termodinâmico. Geralmente, um estágio ideal não pode ser obtido na prática, sendo necessária a consideração da eficiência do prato nos cálculos de uma coluna. A eficiência do prato irá representar o grau de aproximação do equilíbrio alcançado em um estágio real e a expressão freqüentemente utilizada é a da eficiência de Murphree definida pela equação (3.42).

Assumindo que $\mathbf{y}_{n,i}^*$ está em equilíbrio com a composição $\mathbf{x}_{n,i}$ que deixa o prato, segundo uma relação linear:

$$\mathbf{y}_{n,i}^* = K_{n,i} \cdot \mathbf{x}_{n,i} \quad (4.7)$$

Para a coluna de Para-destilação, pode-se escrever a equação (3.42) conforme:

$$E_{MV\ n,i} = \frac{y_{n,i} - y_{n-2,i}}{K_{n,i}x_{n,i} - y_{n-2,i}} \quad (4.8)$$

onde $K_{n,i}$ é conhecido como a razão de equilíbrio.

A partir das equações (4.1a) e (4.1b) podemos rearranjar a equação (4.8) para fornecer as funções discrepâncias $D_2(n,i)$ em termos dos fluxos molares dos componentes. Assim:

(a) Estágios $n = 4, 5, \dots, N-1$

$$D_{2(n,i)} = E_{MV\ n,i} \cdot K_{n,i} \cdot V_n \cdot \frac{l_{n,i}}{L_n} - v_{n,i} + (1 - E_{MV\ n,i}) \cdot v_{n-2,i} \cdot \frac{V_n}{V_{n-2}} = 0 \quad (4.9)$$

(b) Estágio $n = 2$

$$D_{2(2,i)} = E_{MV\ 2,i} \cdot K_{2,i} \cdot V_2 \cdot \frac{l_{2,i}}{L_2} - v_{2,i} + (1 - E_{MV\ 2,i}) \cdot v_{1,i} \cdot \frac{V_2}{V_1} = 0 \quad (4.10)$$

(c) Estágio $n = 3$

$$D_{2(3,i)} = E_{MV\ 3,i} \cdot K_{3,i} \cdot V_3 \cdot \frac{l_{3,i}}{L_3} - v_{3,i} + (1 - E_{MV\ 3,i}) \cdot v_{1,i} \cdot \frac{V_3}{V_1} = 0 \quad (4.11)$$

(d) Estágio $n = 1$ (refervedor)

$$D_{2(1,i)} = E_{MV\ 1,i} \cdot K_{1,i} \cdot V_1 \cdot \frac{l_{1,i}}{L_1} - v_{1,i} = 0 \quad (4.12)$$

(e) Estágio $n = N$ (condensador parcial)

$$\mathbf{D}_{2(N,i)} = \mathbf{E}_{MV_{N,i}} \cdot K_{N,i} \cdot \mathbf{V}_N \cdot \frac{I_{N,i}}{\mathbf{L}_N} - \mathbf{v}_{N,i} + (1 - \mathbf{E}_{MV_{N,i}}) \cdot (\mathbf{v}_{N-1,i} - \mathbf{v}_{N-2,i}) \cdot \frac{\mathbf{V}_N}{(\mathbf{V}_{N-1} + \mathbf{V}_{N-2})} = 0 \quad (4.13)$$

As relações de equilíbrio constituem um total de $N \cdot M$ equações independentes, e suas aplicações requerem a estimativa da razão de equilíbrio e da eficiência de Murphree do prato. Neste trabalho, iremos assumir que as eficiências de Murphree do prato para todos os componentes são idênticas a um valor médio de \mathbf{E}_{MV} determinado conforme o diagrama de blocos apresentado na figura 3.8, considerando o coluna de Para-destilação como a representação para o Caso II de Lewis. Para o estágio $n = 1$, ou seja para o refeedor, a eficiência será igual ao valor unitário.

A condição de equilíbrio de fases, pode ser determinada por:

$$K_{n,i} = \frac{y_{n,i}}{x_{n,i}} = \left[\frac{\gamma_i(T, P, x_i) \cdot \phi_i^{\text{sat}}(T) \cdot P_i^{\text{sat}}(T)}{\phi_i(T, P, y_i) \cdot P} \right]_n \quad (4.14)$$

O coeficiente de fugacidade (ϕ_i) pode ser determinado a partir de uma equação de estado para gases, entretanto para baixos valores de pressões como 1 atm, uma boa suposição é assumir valores unitários para esse coeficiente. Para a determinação do coeficiente de atividade (γ_i) foi utilizado o método UNIQUAC e para a predição da pressão de vapor dos componentes puros utilizou-se a equação de Antoine. Mais adiante são definidos alguns sistemas estudados e os respectivos parâmetros utilizados na determinação desses coeficientes.

4.2.3 – Balço energético

As equações de balanço de energia, por sua vez, geram as funções discrepâncias $D_3(n)$:

(a) Estágios $n = 4, 5, \dots, N-1$

$$\mathbf{D}_{3(n)} = \left(1 + \frac{\mathbf{S}_n^L}{\mathbf{L}_n}\right) \cdot \mathbf{h}_n + \left(1 + \frac{\mathbf{S}_n^V}{\mathbf{V}_n}\right) \cdot \mathbf{H}_n - \mathbf{H}_{n-2} - \mathbf{h}_{n+1} - \mathbf{h}_{f_n} = 0 \quad (4.15)$$

(b) Estágio $n = 2$

$$\mathbf{D}_{3(2)} = \left(1 + \frac{\mathbf{S}_2^L}{\mathbf{L}_2}\right) \cdot \mathbf{h}_2 + \left(1 + \frac{\mathbf{S}_2^V}{\mathbf{V}_2}\right) \cdot \mathbf{H}_2 - \frac{\mathbf{H}_1}{2} - \mathbf{h}_3 - \mathbf{h}_{f_2} = 0 \quad (4.16)$$

(c) Estágio $n = 3$

$$\mathbf{D}_{3(3)} = \left(1 + \frac{\mathbf{S}_3^L}{\mathbf{L}_3}\right) \cdot \mathbf{h}_3 + \left(1 + \frac{\mathbf{S}_3^V}{\mathbf{V}_3}\right) \cdot \mathbf{H}_3 - \frac{\mathbf{H}_1}{2} - \mathbf{h}_4 - \mathbf{h}_{f_3} = 0 \quad (4.17)$$

As equações de balanço de energia no refeedor e no condensador deveriam ser utilizadas para gerar as funções discrepâncias $\mathbf{D}_{3(1)}$ e $\mathbf{D}_{3(N)}$ respectivamente, caso o calor fornecido ao refeedor (\mathbf{Q}_R) e o calor removido no condensador (\mathbf{Q}_C) fossem variáveis especificadas. Como neste trabalho, tanto o calor removido quanto o calor adicionado são variáveis a serem determinadas, portanto, as funções discrepância $\mathbf{D}_{3(1)}$ e $\mathbf{D}_{3(N)}$ são dadas por:

$$\mathbf{D}_{3(1)} = \sum_{i=1}^M \mathbf{l}_{1,i} - \mathbf{L}_1 = 0 \quad (4.18)$$

onde:

$$\mathbf{L}_1 = \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^M \mathbf{f}_{n,i} - \mathbf{V}_N - \sum_{i=1}^N (\mathbf{S}_n^L + \mathbf{S}_n^V) \quad (4.18a)$$

$$\mathbf{D}_{3(N)} = \sum_{i=1}^M \mathbf{l}_{N,i} - \mathbf{L}_N = 0 \quad (4.19)$$

onde:

$$\mathbf{L}_N = \mathbf{R} \cdot \mathbf{V}_N \quad (4.19a)$$

As equações de balanço de energia totalizam N-2 equações, sendo utilizadas 2 equações correspondentes ao balanço material global para totalizar as N equações restantes. As equações de balanço de energia no refeedor e condensador são utilizadas para determinar a quantidade de calor adicionada e removida no processo. Tais equações são representadas a seguir:

$$\mathbf{Q}_R = \left(1 + \frac{\mathbf{S}_1^L}{\mathbf{L}_1}\right) \cdot \mathbf{h}_1 + \left(1 + \frac{\mathbf{S}_1^V}{\mathbf{V}_1}\right) \cdot \mathbf{H}_1 - \mathbf{h}_2 - \mathbf{h}r_1 \quad (4.20)$$

$$\mathbf{Q}_C = -\left(1 + \frac{\mathbf{S}_N^L}{\mathbf{L}_N}\right) \cdot \mathbf{h}_N - \left(1 + \frac{\mathbf{S}_N^V}{\mathbf{V}_N}\right) \cdot \mathbf{H}_N + \mathbf{H}_{N-1} + \mathbf{H}_{N-2} + \mathbf{h}r_N \quad (4.21)$$

A aplicação das equações de balanço de energia requer o conhecimento das entalpias molares totais das fases líquida e vapor de entrada e saída de cada estágio. Para a fase líquida, a entalpia molar total em um estágio (\mathbf{h}_n) é o somatório da entalpia molar total de uma mistura ideal (\mathbf{h}_n°) e da entalpia molar excesso (\mathbf{h}_n^e). A entalpia molar total da mistura ideal é definida por:

$$\mathbf{h}_n^\circ = \sum_{i=1}^M \mathbf{l}_{n,i} \cdot \mathbf{h}_{n,i}^\circ \quad (4.22)$$

onde a entalpia molar do líquido puro ($\mathbf{h}_{n,i}^\circ$) é determinada a partir da capacidade calorífica a pressão constante do líquido puro (\mathbf{C}_P^L), conforme a equação (4.22a). A temperatura de

referência (T_0) é admitida como sendo a temperatura de ebulição do componente mais volátil na mistura.

$$h_{n,i}^{\circ} = C_{P,i}^L \cdot (T - T_0) \quad (4.22a)$$

Para a fase vapor, a entalpia molar total de um estágio (H_n) compreende a entalpia molar total da mistura ideal (H_n°) e a entalpia molar excesso (H_n^e). Como em operações a pressão atmosférica, a fase vapor é admitida como sendo uma mistura ideal, a entalpia molar excesso é nula e portanto a entalpia molar total fica sendo:

$$H_n = \sum_{i=1}^M y_i \cdot H_{n,i} \quad (4.23)$$

onde a entalpia molar do componente i puro na fase vapor ($H_{n,i}$) é uma função da capacidade calorífica a pressão constante do vapor puro ($C_{P,i}^V$) e da entalpia de vaporização do componente i puro (ΔH_{vap}) na temperatura de referência (T_0).

$$H_{n,i} = \Delta H_{\text{vap}} + C_{P,i}^V \cdot (T - T_0) \quad (4.23a)$$

4.2.4 – Resolução do sistema de equações

As equações de balanço de massa para cada componente, as equações de balanço de energia e as relações de equilíbrio constituem um total de $(2M+1) \cdot N$ equações algébricas não-lineares. Destas equações, $N \cdot M$ são de balanço material, $N \cdot M$ são relações de equilíbrio e as N restantes equações são de balanço energético. Elas são agrupadas em um sistema de equações cuja solução envolve a determinação de valores para as $(2M+1) \cdot N$ variáveis, equivalentes a todas as vazões molares nas fases líquida e vapor e às temperaturas em todos os estágios da coluna. Desta

forma em cada estágio N da coluna teremos M valores de vazão molar da fase líquida, M valores de vazão molar da fase vapor e um valor de temperatura.

A solução do sistema de equações é realizada através da aplicação do método de Newton-Raphson generalizado, conforme proposto por Naphtali-Sandholm (1971) e apresentada no Apêndice I.

A matriz Jacobiana da coluna de Para-destilação, formada pelas derivadas parciais de todas as funções em relação a todas as variáveis de um determinado estágio, é diferente da matriz tridiagonal de uma coluna de destilação convencional.

Como sabemos, as funções em um estágio n na coluna de Para-destilação envolvem somente as variáveis dos estágios $n-2$ (estágio inferior), n e $n+1$ (estágio superior). Portanto, as derivadas parciais das funções desse estágio em relação às variáveis de todos os demais estágios, exceto estes três, são nulas. Somente para os estágios 2 e N , são considerados também derivadas parciais das funções em relação às variáveis do estágio $n-1$. Portanto, a matriz Jacobiana para a coluna de Para-destilação pode ser escrita conforme a equação (4.24):

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} [\mathbf{B}_1] & [\mathbf{C}_1] & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ [\mathbf{E}_2] & [\mathbf{B}_2] & [\mathbf{C}_2] & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ [\mathbf{A}_3] & 0 & [\mathbf{B}_3] & [\mathbf{C}_3] & 0 & 0 & \dots & & 0 & 0 \\ 0 & [\mathbf{A}_4] & 0 & [\mathbf{B}_4] & [\mathbf{C}_4] & 0 & \dots & & & 0 \\ \vdots & & & & & & & & & \vdots \\ & & & \ddots & & \ddots & \ddots & & & \\ \vdots & & & & & & & & & \vdots \\ 0 & & & \dots & & [\mathbf{A}_{N-2}] & 0 & [\mathbf{B}_{N-2}] & [\mathbf{C}_{N-2}] & 0 \\ 0 & 0 & & \dots & & 0 & [\mathbf{A}_{N-1}] & 0 & [\mathbf{B}_{N-1}] & [\mathbf{C}_{N-1}] \\ 0 & 0 & 0 & \dots & & 0 & 0 & [\mathbf{A}_N] & [\mathbf{E}_N] & [\mathbf{B}_N] \end{bmatrix} \quad (4.24)$$

$$\text{onde: } [\mathbf{A}_n] = \frac{d[\mathbf{D}_n]}{d[\mathbf{x}_{n-2}]}, \quad [\mathbf{B}_n] = \frac{d[\mathbf{D}_n]}{d[\mathbf{x}_n]}, \quad [\mathbf{C}_n] = \frac{d[\mathbf{D}_n]}{d[\mathbf{x}_{n+1}]}, \quad [\mathbf{E}_n] = \frac{d[\mathbf{D}_n]}{d[\mathbf{x}_{n-1}]}$$

são sub-matrizes da matriz Jacobiana.

A solução do sistema de equações algébricas na coluna de Para-destilação, que envolve a decomposição da matriz Jacobiana em fatores LU, também é apresentada no Apêndice I.

Para iniciar o cálculo iterativo para a determinação das variáveis em cada estágio, é necessário a estimativa de um valor inicial para os fluxos de líquido (L) e vapor (v) e para a temperatura (T). Em virtude da convergência do método de Newton-Rapson depender destes valores iniciais atribuído às variáveis, eles são determinados a partir de um simples balanço material na coluna, em função das vazões molares totais, da razão de refluxo e da fração molar de vapor presente na alimentação (ξ):

$$\begin{aligned}
 V_N &= \text{Dest} \\
 L_N &= \text{Dest} \cdot R \\
 \\
 V_1 &= L_2 - S_1^L - S_1^V + F_1 - L_1 \\
 V_2 &= \frac{V_1}{2} - S_2^V + \xi_2 F_2 \\
 V_3 &= \frac{V_1}{2} - S_3^V + \xi_3 F_3 \\
 V_m &= V_{m-2} - S_m^V + \xi_m F_m \\
 \\
 L_1 &= \left[\sum_{i=1}^N (F_i - S_i^L - S_i^V) \right] - \text{Dest} \\
 L_n &= L_{n+1} - S_n^L + (1 - \xi_n) F_n
 \end{aligned} \tag{4.25}$$

sendo que neste caso: $n = 2, 3, 4, \dots, N-1$ e $m = 4, 5, 6, \dots, N-1$

A partir dos valores dos fluxos molares totais de líquido e vapor para cada estágio n , é possível calcular os valores iniciais de fluxos molares para cada componente, seguindo a composição da alimentação:

$$I_{n,i} = \frac{\sum_{n=1}^N f_{n,i}}{\sum_{n=1}^N F_n} \cdot L_n \quad (4.26a)$$

$$v_{n,i} = \frac{\sum_{n=1}^N f_{n,i}}{\sum_{n=1}^N F_n} \cdot V_n \quad (4.26b)$$

sendo que: $n = 1, 2, 3, \dots, N$ estágios

$i = 1, 2, 3, \dots, M$ componentes

A estimativa da temperatura em um estágio n qualquer é função da temperatura de topo e da temperatura de fundo da coluna:

$$T_n = TB + \frac{(n-1)}{N}(TT - TB) \quad (4.27)$$

Os valores dessas temperaturas no topo e fundo são aproximados, sendo a temperatura do fundo considerada próxima a de ebulição do componente mais pesado enquanto que a temperatura do topo é especificada de acordo com a temperatura de ebulição do componente mais volátil na mistura.

Para garantir a convergência do método, os valores da diferença das variáveis (ΔI , Δv e ΔT) são mantidos iguais ou menores a um valor máximo preestabelecido.

Assim,

$$\begin{aligned}\Delta T_n &\leq T_{\max} \\ \Delta I_{n,i} &\leq L_{\max} \\ \Delta v_{n,i} &\leq V_{\max}\end{aligned}\tag{4.28}$$

onde são assumidos os valores máximos:

$$\begin{aligned}T_{\max} &= 10 \\ L_{\max} &= \left(\sum_{n=1}^N f_{n,i} \right) \cdot R \\ V_{\max} &= \left(\sum_{n=1}^N f_{n,i} \right) \cdot R\end{aligned}\tag{4.29}$$

Como a resolução do sistema de equações algébricas lineares é iterativo, deve-se definir um critério de parada para finalizar o cálculo. Este critério é baseado no valor do resíduo (σ) determinado após cada cálculo iterativo:

$$\sigma = \sum_{i=1}^{(2M+1)N} (\Delta x_i)^2\tag{4.30}$$

A solução final, ou seja, a convergência do método é alcançada quando o valor do resíduo for igual ou inferior a um valor estabelecido. No caso de uma coluna com alimentação de até 10^3 kmol/h, esse valor é da ordem de 10^{-2} .

4.3 O sistema de equações da coluna de Meta-distilação

A coluna de Meta-distilação permite a divisão do fluxo líquido em duas correntes no topo da coluna. Essas correntes à medida que descem na coluna, mantêm contato em estágios alternados com um único fluxo vapor. A figura 4.3 apresenta uma representação esquemática desta coluna, onde o refeedor e o condensador parcial são considerados como os estágios 1 e N, respectivamente.

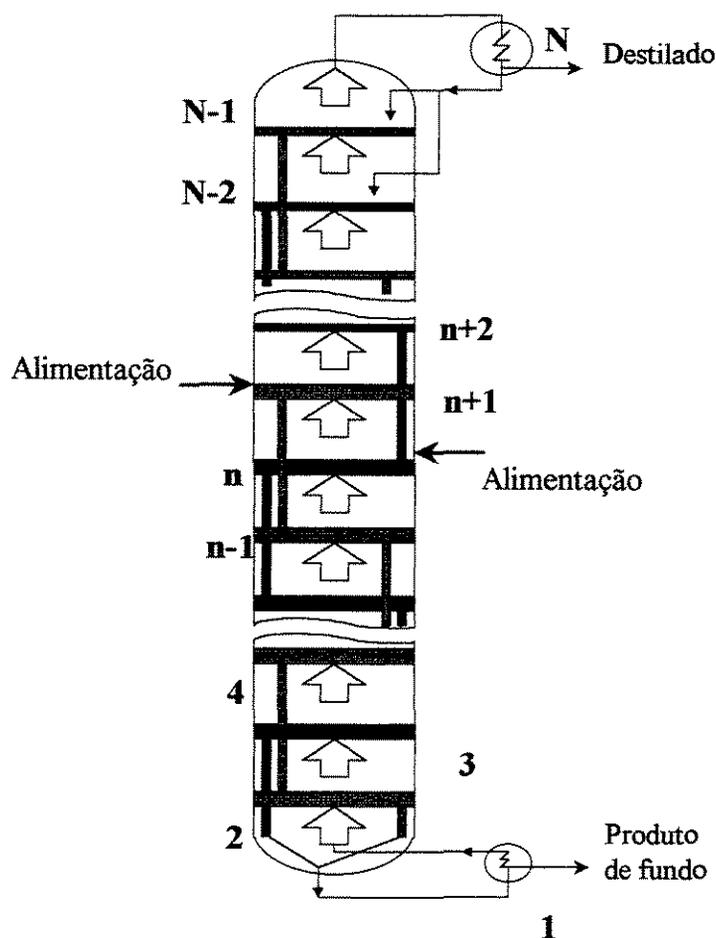


Figura 4.3 – Representação de uma coluna de Meta-distilação

A presença de múltiplas alimentações e retiradas laterais também é considerada no desenvolvimento das equações, sendo que em destaque na figura 4.4 está representado um estágio arbitrário n , caracterizando estas considerações.

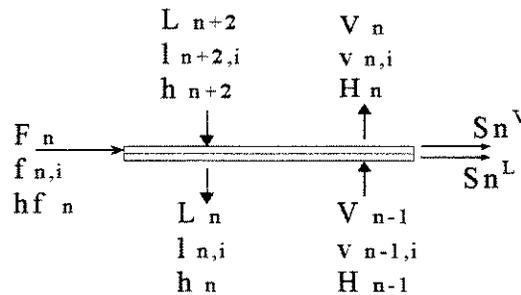


Figura 4.4 – Estágio arbitrário n de uma coluna de Meta-destilação

Uma condição operacional frequentemente encontrada na prática, consiste no fato da corrente de alimentação estar quase sempre na fase líquida. Assim, torna-se necessário a disposição equivalente das correntes de alimentação ao longo da coluna de Meta-destilação, permitindo uma distribuição de carga homogênea nos estágios.

De modo análogo a coluna de Para-destilação, as equações de balanço material, energético e relações de equilíbrio são escritas para cada estágio em função da temperatura e das vazões molares das fases líquida e vapor. Na coluna de Meta-destilação, a maioria dos estágios relacionam variáveis dos pratos $n+2$, n e $n-1$. A exceção ocorre nos estágios 1, $N-2$, $N-1$ e N , onde equações especiais são apresentadas. Para os estágios 1 e $N-1$, as equações relacionam também variáveis dos estágios $n+1$.

Considerando a existência de N estágios na coluna de Meta-destilação e M componentes na mistura que alimenta a coluna, podemos escrever o conjunto de relações independentes para cada estágio, ou seja, as funções discrepâncias $D_k(n,i)$.

4.3.1 – Balanço material

De modo análogo ao desenvolvido anteriormente para a coluna de Para-destilação, as equações de balanço de massa por componente dão origem as funções discrepâncias $D_1(n,i)$, representadas a seguir, e constituem um total de $N.M$ equações.

(a) Estágios $n = 2,3,4,\dots,N-3$

$$\mathbf{D}_{1(n,i)} = \left(1 + \frac{\mathbf{S}_n^L}{\mathbf{L}_n}\right) \cdot \mathbf{l}_{n,i} + \left(1 + \frac{\mathbf{S}_n^V}{\mathbf{V}_n}\right) \cdot \mathbf{v}_{n,i} - \mathbf{l}_{n+2,i} - \mathbf{v}_{n-1,i} - \mathbf{f}_{n,i} = 0 \quad (4.31)$$

(b) Estágio $n = N-1$

$$\mathbf{D}_{1(N-1,i)} = \left(1 + \frac{\mathbf{S}_{N-1}^L}{\mathbf{L}_{N-1}}\right) \cdot \mathbf{l}_{N-1,i} + \left(1 + \frac{\mathbf{S}_{N-1}^V}{\mathbf{V}_{N-1}}\right) \cdot \mathbf{v}_{N-1,i} - \mathbf{v}_{N-2,i} - \frac{\mathbf{l}_{N,i}}{2} - \mathbf{f}_{N-1,i} = 0 \quad (4.32)$$

(c) Estágio $n = N-2$

$$\mathbf{D}_{1(N-2,i)} = \left(1 + \frac{\mathbf{S}_{N-2}^L}{\mathbf{L}_{N-2}}\right) \cdot \mathbf{l}_{N-2,i} + \left(1 + \frac{\mathbf{S}_{N-2}^V}{\mathbf{V}_{N-2}}\right) \cdot \mathbf{v}_{N-2,i} - \mathbf{v}_{N-3,i} - \frac{\mathbf{l}_{N,i}}{2} - \mathbf{f}_{N-2,i} = 0 \quad (4.33)$$

(d) Estágio $n = 1$ (refervedor)

$$\mathbf{D}_{1(1,i)} = \left(1 + \frac{\mathbf{S}_1^L}{\mathbf{L}_1}\right) \cdot \mathbf{l}_{1,i} + \left(1 + \frac{\mathbf{S}_1^V}{\mathbf{V}_1}\right) \cdot \mathbf{v}_{1,i} - (\mathbf{l}_{2,i} + \mathbf{l}_{3,i}) - \mathbf{f}_{1,i} = 0 \quad (4.34)$$

(e) Estágio $n = N$ (condensador parcial)

$$\mathbf{D}_{1(N,i)} = \left(1 + \frac{\mathbf{S}_N^L}{\mathbf{L}_N}\right) \cdot \mathbf{l}_{N,i} + \left(1 + \frac{\mathbf{S}_N^V}{\mathbf{V}_N}\right) \cdot \mathbf{v}_{N,i} - \mathbf{v}_{N-1,i} - \mathbf{f}_{N,i} = 0 \quad (4.35)$$

4.3.2 – Relações de equilíbrio

A partir da definição de eficiência de Murphree da fase vapor podemos escrever as N.M funções discrepâncias $D_{2(n,i)}$ que representam as relações de equilíbrio termodinâmico nos estágios. Entretanto, como a coluna de Meta-destilação apresenta a divisão do fluxo líquido como característica primordial, as relações de equilíbrio podem ser generalizadas para todos os estágios da coluna, exceto o refeedor, uma vez que relacionam apenas as variáveis de fluxo de vapor do estágio inferior n-1. Assim:

(a) Estágio $n = 2, 3, 4, \dots, N-2, N-1, N$

$$D_{2(n,i)} = E_{MV_{n,i}} \cdot K_{n,i} \cdot V_n \cdot \frac{l_{n,i}}{L_n} - v_{n,i} + (1 - E_{MV_{n,i}}) \cdot v_{n-1,i} \cdot \frac{V_n}{V_{n-1}} = 0 \quad (4.36)$$

(b) Estágio $n = 1$ (refeedor)

$$D_{2(1,i)} = E_{MV_{1,i}} \cdot K_{1,i} \cdot V_1 \cdot \frac{l_{1,i}}{L_1} - v_{1,i} = 0 \quad (4.37)$$

O valor médio de E_{MV} é assumido como sendo idêntico para todos os componentes e é determinado também pelo esquema apresentado na figura 3.8, considerando que o Caso III definido por Lewis é a melhor representação da coluna de Meta-destilação. No refeedor (estágio 1), a eficiência assume valor unitário. A determinação da constante de equilíbrio $K_{n,i}$ segue o mesmo raciocínio apresentado na equação (4.14).

4.3.3 – Balanço energético

O sistema de equações se completa com as funções discrepâncias $D_3(n)$ que representam as N equações de balanço de energia:

(a) Estágios $n = 2, 3, 4, \dots, N-3$

$$\mathbf{D}_{3(n)} = \left(1 + \frac{\mathbf{S}_n^L}{\mathbf{L}_n}\right) \cdot \mathbf{h}_n + \left(1 + \frac{\mathbf{S}_n^V}{\mathbf{V}_n}\right) \cdot \mathbf{H}_n - \mathbf{H}_{n-1} - \mathbf{h}_{n+2} - \mathbf{h}f_n = 0 \quad (4.38)$$

(b) Estágio $n = N-1$

$$\mathbf{D}_{3(N-1)} = \left(1 + \frac{\mathbf{S}_{N-1}^L}{\mathbf{L}_{N-1}}\right) \cdot \mathbf{h}_{N-1} + \left(1 + \frac{\mathbf{S}_{N-1}^V}{\mathbf{V}_{N-1}}\right) \cdot \mathbf{H}_{N-1} - \frac{\mathbf{h}_N}{2} - \mathbf{H}_{N-2} - \mathbf{h}f_{N-1} = 0 \quad (4.39)$$

(c) Estágio $n = N-2$

$$\mathbf{D}_{3(N-2)} = \left(1 + \frac{\mathbf{S}_{N-2}^L}{\mathbf{L}_{N-2}}\right) \cdot \mathbf{h}_{N-2} + \left(1 + \frac{\mathbf{S}_{N-2}^V}{\mathbf{V}_{N-2}}\right) \cdot \mathbf{H}_{N-2} - \frac{\mathbf{h}_N}{2} - \mathbf{H}_{N-3} - \mathbf{h}f_{N-2} = 0 \quad (4.40)$$

Como não se conhece os valores do calor fornecido ao refeedor (Q_R) e do calor removido do condensador (Q_C), as funções discrepâncias $\mathbf{D}_{3(1)}$ e $\mathbf{D}_{3(N)}$ são semelhantes as da coluna de Para-destilação, conforme equações (4.18) e (4.19). As equações de balanço de energia no refeedor e condensador são utilizadas para determinar a quantidade de calor envolvida no processo:

$$\mathbf{Q}_R = \left(1 + \frac{\mathbf{S}_1^L}{\mathbf{L}_1}\right) \cdot \mathbf{h}_1 + \left(1 + \frac{\mathbf{S}_1^V}{\mathbf{V}_1}\right) \cdot \mathbf{H}_1 - \mathbf{h}_2 - \mathbf{h}_3 - \mathbf{h}r_1 \quad (4.41)$$

$$\mathbf{Q}_C = -\left(1 + \frac{\mathbf{S}_N^L}{\mathbf{L}_N}\right) \cdot \mathbf{h}_N - \left(1 + \frac{\mathbf{S}_N^V}{\mathbf{V}_N}\right) \cdot \mathbf{H}_N + \mathbf{H}_{N-1} + \mathbf{h}r_N \quad (4.42)$$

As entalpias molares totais das fases líquida e vapor de entrada e saída de cada estágio são determinadas segundo as mesmas considerações apresentadas para a coluna de Para-destilação.

4.3.4 – Resolução do sistema de equações

A solução das $(2M+1) \cdot N$ equações algébricas não-lineares exige que sejam determinados $(2M+1) \cdot N$ valores para as variáveis envolvidas em todos os estágios da coluna de Meta-destilação. Através da aplicação do método de Newton-Raphson generalizado com amortização, as equações são linearizadas e a matriz Jacobiana é calculada para permitir a solução do problema.

Entretanto, como as funções de um estágio n na coluna de Meta-destilação envolvem somente as variáveis dos estágios $n-1$ (estágio inferior), n e $n+2$ (estágio superior), a matriz Jacobiana torna-se diferente daquela obtida para a coluna de Para-destilação. Neste caso, as derivadas parciais das funções do estágio arbitrário n em relação às variáveis de todos os demais estágios, exceto estes três, são consideradas nulas. Nos estágios 1 e $N-1$ devemos considerar também as derivadas parciais das funções em relação às variáveis do estágio $n-1$. Assim, a matriz Jacobiana para a coluna de Meta-destilação terá o seguinte aspecto:

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix}
 [\mathbf{B}_1] & [\mathbf{E}_1] & [\mathbf{C}_1] & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\
 [\mathbf{A}_2] & [\mathbf{B}_2] & 0 & [\mathbf{C}_2] & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\
 0 & [\mathbf{A}_3] & [\mathbf{B}_3] & 0 & [\mathbf{C}_3] & 0 & \cdots & & 0 & 0 \\
 0 & 0 & [\mathbf{A}_4] & [\mathbf{B}_4] & 0 & [\mathbf{C}_4] & \cdots & & & 0 \\
 \vdots & & & & & & & & & \vdots \\
 & & & & \ddots & \ddots & & & & \\
 \vdots & & & & & & & & & \\
 0 & & & & & [\mathbf{A}_{N-3}] & [\mathbf{B}_{N-3}] & 0 & [\mathbf{C}_{N-3}] & 0 \\
 0 & & & \cdots & & 0 & [\mathbf{A}_{N-2}] & [\mathbf{B}_{N-2}] & 0 & [\mathbf{C}_{N-2}] \\
 0 & 0 & & \cdots & & 0 & 0 & [\mathbf{A}_{N-1}] & [\mathbf{B}_{N-1}] & [\mathbf{E}_{N-1}] \\
 0 & 0 & 0 & \cdots & & 0 & 0 & 0 & [\mathbf{A}_N] & [\mathbf{B}_N]
 \end{bmatrix} \quad (4.43)$$

onde:

$$[\mathbf{A}_n] = \frac{d[\mathbf{D}_n]}{d[\mathbf{x}_{n-1}]}, \quad [\mathbf{B}_n] = \frac{d[\mathbf{D}_n]}{d[\mathbf{x}_n]}, \quad [\mathbf{C}_n] = \frac{d[\mathbf{D}_n]}{d[\mathbf{x}_{n+2}]}, \quad [\mathbf{E}_n] = \frac{d[\mathbf{D}_n]}{d[\mathbf{x}_{n+1}]}$$

são sub-matrizes da matriz Jacobiana da coluna de Meta-destilação.

A solução do sistema de equações algébricas na coluna de Meta-destilação através da decomposição da matriz Jacobiana em fatores LU é apresentada na seção AI.2 do Apêndice I.

A estimativa inicial para os fluxos de líquido (\mathbf{l}) e vapor (\mathbf{v}) e para a temperatura (\mathbf{T}) é obtida seguindo o mesmo raciocínio aplicado na coluna de Para-destilação, entretanto os valores atribuídos às variáveis são determinados a partir do seguinte balanço material realizado na coluna de Meta-destilação, em função das vazões molares totais, da razão de refluxo e da fração molar de vapor presente na alimentação (ξ):

$$\begin{aligned}
\mathbf{V}_N &= \mathbf{Dest} \\
\mathbf{L}_N &= \mathbf{Dest} \cdot \mathbf{R} \\
\mathbf{L}_1 &= \left[\sum_{i=1}^N (\mathbf{F}_i - \mathbf{S}_i^L - \mathbf{S}_i^V) \right] - \mathbf{Dest} \\
\mathbf{L}_{N-1} &= \frac{\mathbf{L}_N}{2} - \mathbf{S}_{N-1}^L + (1 - \xi_{N-1}) \mathbf{F}_{N-1} \\
\mathbf{L}_{N-2} &= \frac{\mathbf{L}_N}{2} - \mathbf{S}_{N-2}^L + (1 - \xi_{N-2}) \mathbf{F}_{N-2} \\
\mathbf{L}_m &= \mathbf{L}_{m+2} - \mathbf{S}_m^L + (1 - \xi_m) \mathbf{F}_m \\
\mathbf{V}_1 &= \mathbf{L}_2 + \mathbf{L}_3 - \mathbf{S}_1^L - \mathbf{S}_1^V + \mathbf{F}_1 - \mathbf{L}_1 \\
\mathbf{V}_n &= \mathbf{V}_{n-1} - \mathbf{S}_n^V + \xi_n \mathbf{F}_n
\end{aligned} \tag{4.44}$$

sendo que: $n = 2, 3, 4, \dots, N-1$ e $m = 2, 3, 4, \dots, N-3$

Define-se o critério de parada do método iterativo e os valores máximos permitido para as diferenças das variáveis (ΔI , Δv e ΔT) seguindo os mesmos critérios apresentados para a coluna de Para-distilação.

4.4 Estratégia de cálculo

Uma vez desenvolvidas as equações e apresentado o algoritmo básico para o cálculo das colunas, foram elaborados os programas computacionais. Eles são constituídos por três partes principais e a estratégia de cálculo utilizada é esquematizada no diagrama de blocos da figura 4.5.

A primeira parte dos programas, baseada nas equações apresentadas neste capítulo permite determinar a composição, taxas de vazão e as temperaturas em todos os estágios da coluna. Nesta etapa, após a definição das condições operacionais básicas, partindo-se de um valor constante de

eficiência para todos os estágios da coluna é possível obter os dados iniciais de composição do produto.

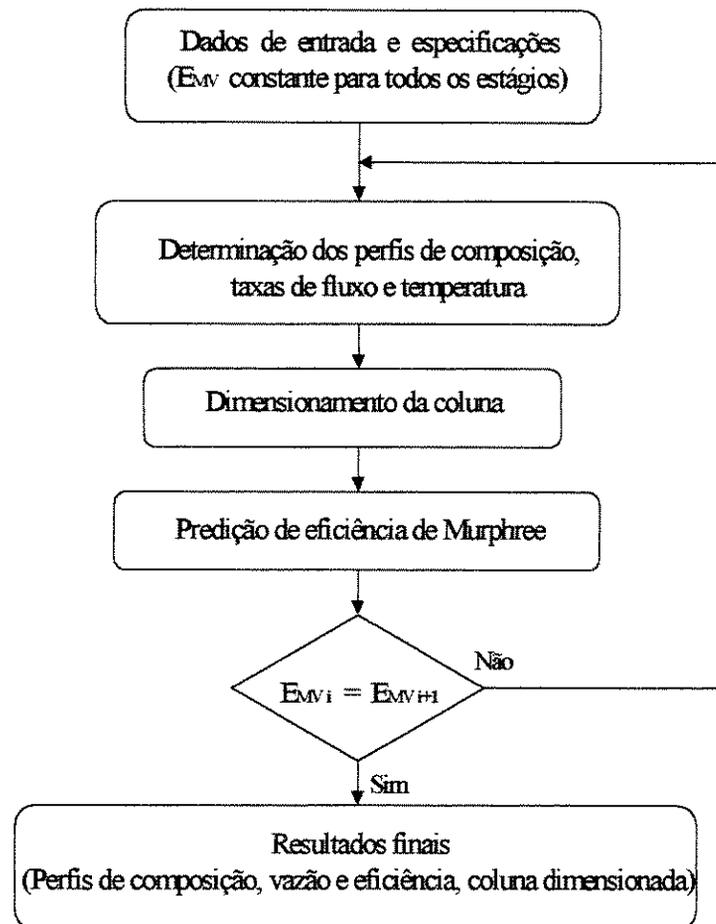


Figura 4.5 – Diagrama de blocos simplificado da estratégia de cálculo utilizada

Na segunda parte, os programas utilizam os perfis iniciais de composição e vazão para efetuar o dimensionamento da coluna, através das equações apresentadas no capítulo 3. Nesta etapa são definidas as principais características geométricas das colunas, tais como as áreas dos

estágios, o diâmetro da coluna, as dimensões dos pratos e do vertedor. Também são avaliadas as condições de gotejamento e calculada a queda de pressão total em cada estágio.

Finalmente na terceira parte do programa, os valores de eficiência de Murphree são estimados a partir do modelo considerado para cada coluna. Esses valores de eficiência levam em consideração o gradiente de concentração existente entre os estágios, e o grau de mistura da fase líquida sobre o prato. É considerado também o efeito de arraste, que tende a diminuir a eficiência da separação.

Os valores de eficiência determinados para todos os estágios são utilizados na determinação de perfis mais realísticos do comportamento das colunas. Assim, substituindo esses valores como novas condições de entrada para os programas, novos perfis de composição e vazão são determinados. Em seguida é efetuada na segunda etapa, um novo dimensionamento de acordo com estes novos valores. Novos valores de eficiência são preditos e retornam novamente como condição inicial, efetuando o processo de cálculo iterativo conforme apresentado na figura 4.5.

Este cálculo é finalizado quando os valores de eficiência entre duas iterações consecutivas não sofrem mais variação significativa. No geral, são necessários cerca de 5 iterações para se determinar os melhores resultados dos processos de separação.

5 - Simulação e Resultados

5.1 Introdução

A simulação computacional das configurações alternativas de colunas de destilação, denominadas Para-destilação e Meta-destilação, requer um algoritmo eficaz para efetuar o agrupamento e a resolução das equações de balanço material, energético e relações de equilíbrio. A solução dessas equações permite que sejam obtidos os perfis de temperatura, vazão e composição ao longo de cada coluna.

Através desses perfis é possível analisar o comportamento das colunas, bem como definir estratégias de estudos no que diz respeito ao seu dimensionamento. A simulação dos processos permite definir a condição ótima para a elaboração do projeto.

Neste capítulo são apresentados as estratégias de estudos realizados nas colunas alternativas, comparando os resultados encontrados com o processo de destilação convencional. A partir deste estudo é possível julgar as modificações estruturais realizadas nas colunas, concluindo pela viabilidade ou não dos projetos apresentados.

5.2 Os exemplos de casos de separação

A análise objetiva das colunas de Para-destilação e Meta-destilação é realizada através dos perfis de composição, vazão e temperatura encontrados na simulação desses processos. Para isto, são escolhidos exemplos de processos de separação e definidas as condições operacionais das colunas.

Com o objetivo de estudar o comportamento dessas colunas, no que diz respeito à análise de dimensão do equipamento e quanto a eficiência da separação, foram definidos quatro exemplos

de processos de separação. Foram escolhidos os sistemas binários não ideais Metanol/Água, Etanol/Água, e Metanol/Propanol, que apresentam diferentes valores de volatilidade relativa à pressão de operação constante de uma atmosfera.

Nestas condições, o sistema Etanol/Água apresenta os menores valores de volatilidade relativa ao longo da coluna, e além disso, possui um azeótropo homogêneo. Os demais sistemas apresentam uma curva de equilíbrio com bom comportamento, sendo que os maiores valores de volatilidade pertencem ao sistema Metanol/Água. O sistema binário e ideal Benzeno/Tolueno, também foi escolhido para a análise, uma vez que possui valores de volatilidade relativa bastante próximos do sistema Metanol/Propanol. As propriedades físicas e termodinâmicas desses sistemas são apresentadas no Apêndice II.

Definidos os sistemas destilantes para o estudo, o próximo passo consiste na especificação das condições operacionais. A pressão das colunas foi mantida constante em seu valor atmosférico. Para os quatro sistemas destilantes, as colunas de Para-destilação apresentam um único estágio de alimentação e nenhuma saída de retirada lateral de produto. Em virtude da coluna de Meta-destilação apresentar como fundamento básico a divisão do fluxo líquido ao longo da coluna, optou-se por dividir a vazão de alimentação em duas partes iguais, distribuídas em dois estágios consecutivos. Esta medida tem com objetivo reduzir eventuais problemas no que diz respeito a estabilidade da operação.

A vazão de alimentação de três dos quatro sistemas (Metanol/Água, Etanol/Água e Metanol/Propanol) foi fixada no valor de 100 kmol/h. Para o sistema Benzeno-Tolueno foi considerada uma vazão de alimentação igual a 200 kmol/h. A composição da alimentação e a vazão de produto destilado também apresentaram variações de sistema para sistema, estando os valores dessas condições operacionais especificados na tabela 5.1.

Dentro das condições operacionais preestabelecidas, para que iniciemos a simulação das colunas, resta determinar a razão de refluxo para operação de cada sistema, visando a otimização da operação de separação. Esse é um parâmetro bastante importante, uma vez que a razão de refluxo interfere no dimensionamento da coluna e também na determinação do consumo de energia necessário para efetuar a separação. Como estamos interessados em determinar as

características geométricas das novas colunas, bem como avaliar as melhores condições operacionais no que diz respeito ao consumo de energia e eficiência de separação, torna-se necessário um estudo prévio que determine um valor de razão de refluxo ótimo para a operação.

Tabela 5.1 – Condições operacionais básicas dos sistemas destilantes

Exemplo n°	Misturas		Destilado (kmol/h)	Pressão (atm)
	Componentes	Corrente de alimentação (kmol/h)		
1	Benzeno Tolueno	100,0 100,0	100,0	1,0
2	Metanol Água	40,0 60,0	40,0	1,0
3	Etanol Água	24,0 76,0	24,0	1,0
4	Metanol Propanol	40,0 60,0	40,0	1,0

Uma coluna de destilação apresenta um valor mínimo para a razão de refluxo como característica básica para garantir a separação a partir de um número máximo de estágios. Como consequência desse aumento excessivo no número de estágios, o custo de capital torna-se bastante elevado. À medida que esse valor de razão de refluxo aumenta, conseguimos reduzir o número de estágios garantindo a mesma separação anteriormente estabelecida, mas como consequência há um maior retorno de líquido condensado para a coluna e com isso, um aumento do custo operacional devido a maior quantidade de calor requerida para efetuar a ebulição da mistura, além de um pequeno aumento no custo material também (maiores refeedores, condensadores, coluna com maior diâmetro). Desta forma, um valor de refluxo ótimo deve ser determinado com o objetivo de contra-balancear os custos e garantir a melhor condição operacional.

Como o custo operacional é muito mais elevado que o custo de capital, o refluxo ótimo é um valor freqüentemente próximo ao refluxo mínimo. Valores práticos apresentados por Kister (1992) mostram que o refluxo ótimo varia na maioria das operações de 1,15 a 1,5 vezes o valor do refluxo mínimo. Em nosso caso foi determinado que o valor de refluxo ótimo para a operação tanto da coluna de Para-destilação, quanto para a coluna de Meta-destilação, será igual a 1,2 vezes o refluxo mínimo, conforme sugerido por Treybal (1980).

A primeira etapa de nosso estudo portanto, consiste em determinar os valores mínimos e ótimos para a razão de refluxo nas colunas de Para-destilação e Meta-destilação. Como o estudo é comparativo em relação à coluna convencional de destilação, determinou-se também estes valores para a operação básica. Considerando um valor constante de eficiência em todos os estágios das colunas e especificando a composição de destilado, foram determinados os números de estágios necessários para promover a separação em função da razão de refluxo. Os perfis assintóticos obtidos e apresentados nas figuras 5.1 a 5.4, mostram que o número de estágios é uma função inversa da razão de refluxo. Os valores de razão de refluxo mínima (RR_{\min}) e o número de estágios mínimo (NST_{\min}) para as três configurações de coluna também são apresentados na legenda.

Deve-se observar que como a localização do estágio de alimentação também interfere na separação, a simulação para determinação das condições mínimas foi feita em conjunto com a variação do estágio de alimentação sempre buscando o valor ótimo para a separação, ou seja, aquele capaz de alcançar a especificação definida. Ao variarmos a posição do estágio de alimentação observa-se seu efeito nas composições de topo e fundo. Assim, mantendo-se um determinado valor da razão de refluxo e o número de estágios constante, efetuou-se diversas simulações com a variação da posição do estágio de alimentação.

A análise da composição do produto destilado em termos do componente mais volátil, mostra que ela tende a aumentar de forma gradativa até atingir o valor máximo especificado, sofrendo um decréscimo logo em seguida, à medida que varia-se a posição do estágio de alimentação. O ponto onde a concentração de destilado torna-se máxima serve como base para a determinação do estágio ótimo de alimentação.

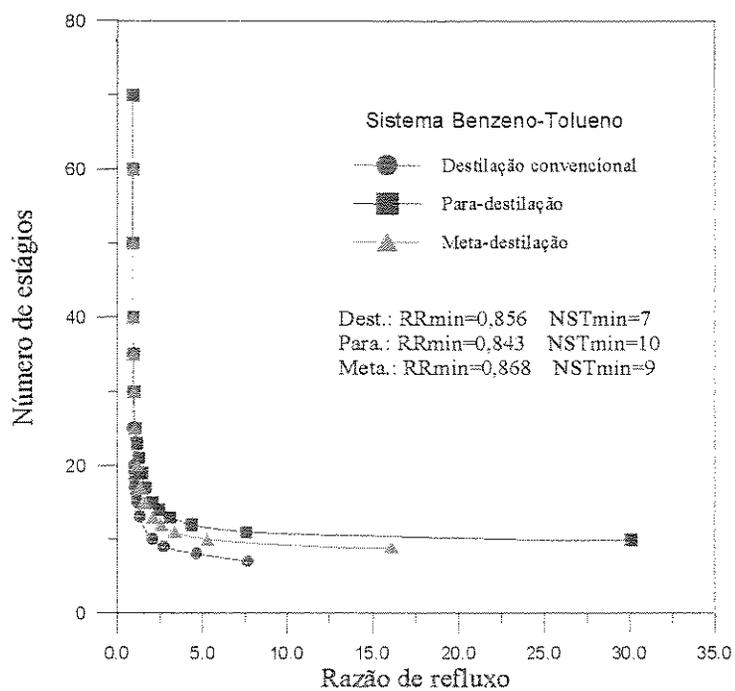


Figura 5.1 – Variação do número de estágios com a razão de refluxo para o exemplo 1

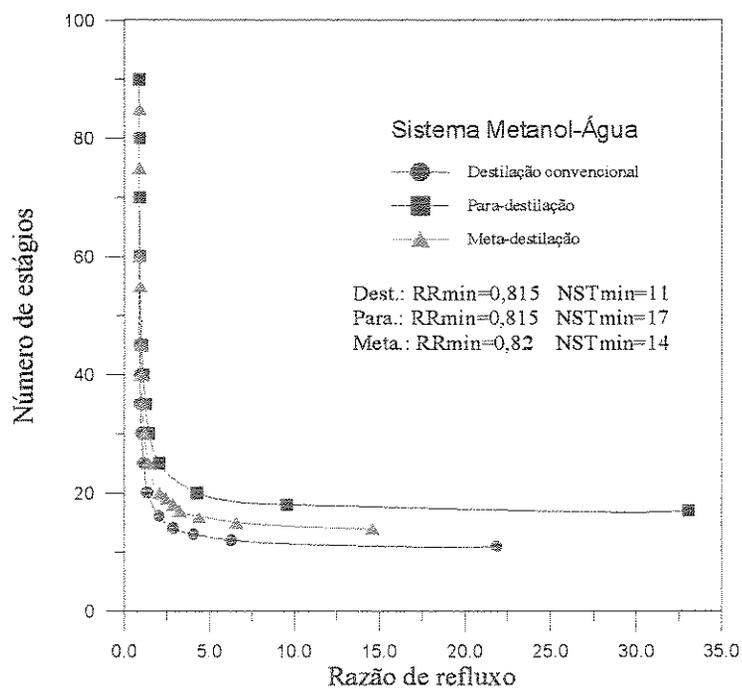


Figura 5.2 – Variação do número de estágios com a razão de refluxo para o exemplo 2

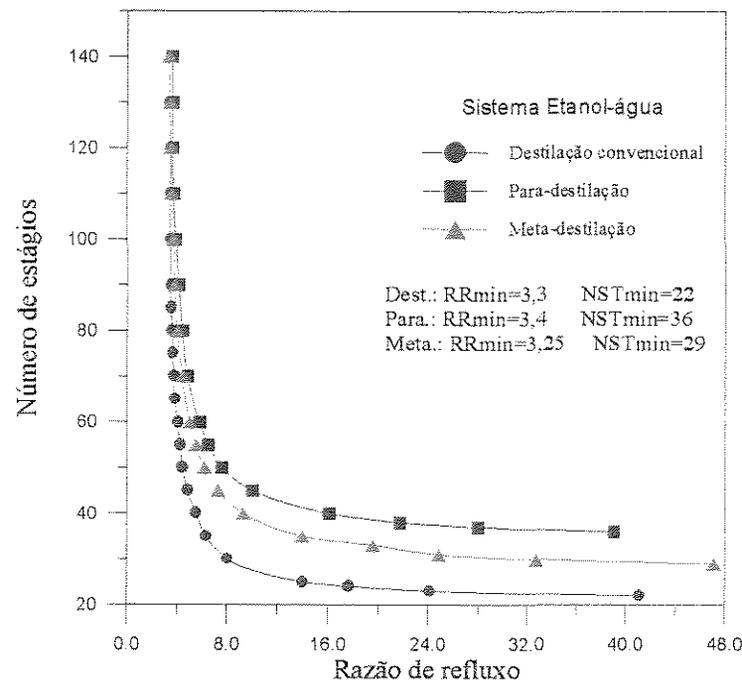


Figura 5.3 – Variação do número de estágios com a razão de refluxo para o exemplo 3

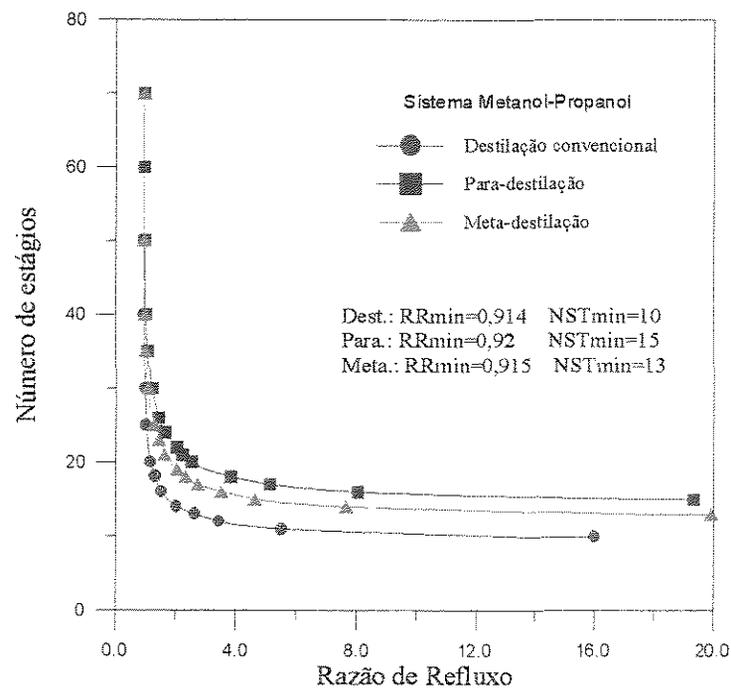


Figura 5.4 – Variação do número de estágio com a razão de refluxo para o exemplo 4

Torna-se necessário observar que para todos os exemplos considerados, a alimentação de solventes na coluna é feita sempre na fase líquida, mantendo-se a temperatura de alimentação equivalente à temperatura de ebulição do componente mais volátil.

Observando as figuras anteriores, notamos que as três configurações apresentam praticamente os mesmos valores para o refluxo mínimo, e uma vez determinadas as condições mínimas, os valores de refluxo ótimo podem ser definidos. A partir daí determinamos o número de estágios necessários para efetuar a separação especificada, juntamente com a melhor localização para o estágio de alimentação. Estas condições definidas como as melhores situações para a simulação computacional das colunas estão nas tabelas 5.2a e 5.2b

Tabela 5.2a - Condições operacionais das colunas

Exemplo 1 Benzeno/Tolueno	Coluna de Destilação	Coluna de Para-destilação	Coluna de Meta-destilação
Número de estágios	17	26	24
Razão de Refluxo ótima	1,0	1,0	1,0
Estágio de Alimentação	11	17	12 e 13
Composição do produto destilado	89,7%	89,4%	89,9%
Exemplo 2 Metanol/Água	Coluna de Destilação	Coluna de Para-destilação	Coluna de Meta-destilação
Número de estágios	24	37	31
Razão de Refluxo ótima	1,1	1,1	1,1
Estágio de Alimentação	7	11	8 e 9
Composição do produto destilado	99,0%	99,0%	99,0%

Tabela 5.2b - Condições operacionais das colunas

Exemplo 3 Etanol/Água	Coluna de Destilação	Coluna de Para-distilação	Coluna de Meta-distilação
Número de estágios	56	84	80
Razão de Refluxo ótima	4,0	4,1	3,9
Estágio de Alimentação	9	10	14 e 15
Composição do produto destilado	88,3%	88,3%	88,3%
Exemplo 4 Metanol/Propanol	Coluna de Destilação	Coluna de Para-distilação	Coluna de Meta-distilação
Número de estágios	21	32	28
Razão de Refluxo ótima	1,1	1,1	1,1
Estágio de Alimentação	10	16	13 e 14
Composição do produto destilado	99,0%	98,9%	99,0%

Como consequência das colunas de Para-distilação e Meta-distilação apresentarem praticamente os mesmos valores de refluxo mínimo, ao compararmos os valores de refluxo ótimo para obter o mesmo grau de separação da coluna convencional, notamos que esse valor é o mesmo em todas as colunas para um mesmo sistema destilante. Uma pequeno desvio dessa observação é apresentado no estudo do sistema Etanol/Água, cuja concentração de destilado em relação ao componente menos volátil é também a menor, em virtude desse sistema apresentar um azeótropo homogêneo de concentração 89,4%. Para o sistema Benzeno/Tolueno, a separação foi especificada em 90,0%, enquanto para os demais sistemas a composição de destilado encontrada foi definida em cerca de 99,0%.

5.3 O estudo das colunas alternativas

Uma vez definidas as condições operacionais básicas dos processos, o estudo das colunas alternativas inicia-se com a simulação dos exemplos de separação considerados, buscando-se atingir as especificações definidas para os produtos. Através da metodologia apresentada no capítulo 4, os perfis de vazão, composição e temperatura são obtidos nas três configurações. Esses perfis nas colunas de Para-distilação e Meta-distilação são comparados aos da coluna de destilação convencional. Na figuras 5.5 são apresentados os perfis de composição da fase vapor obtidos na simulação da separação Metanol/Água (exemplo 2).

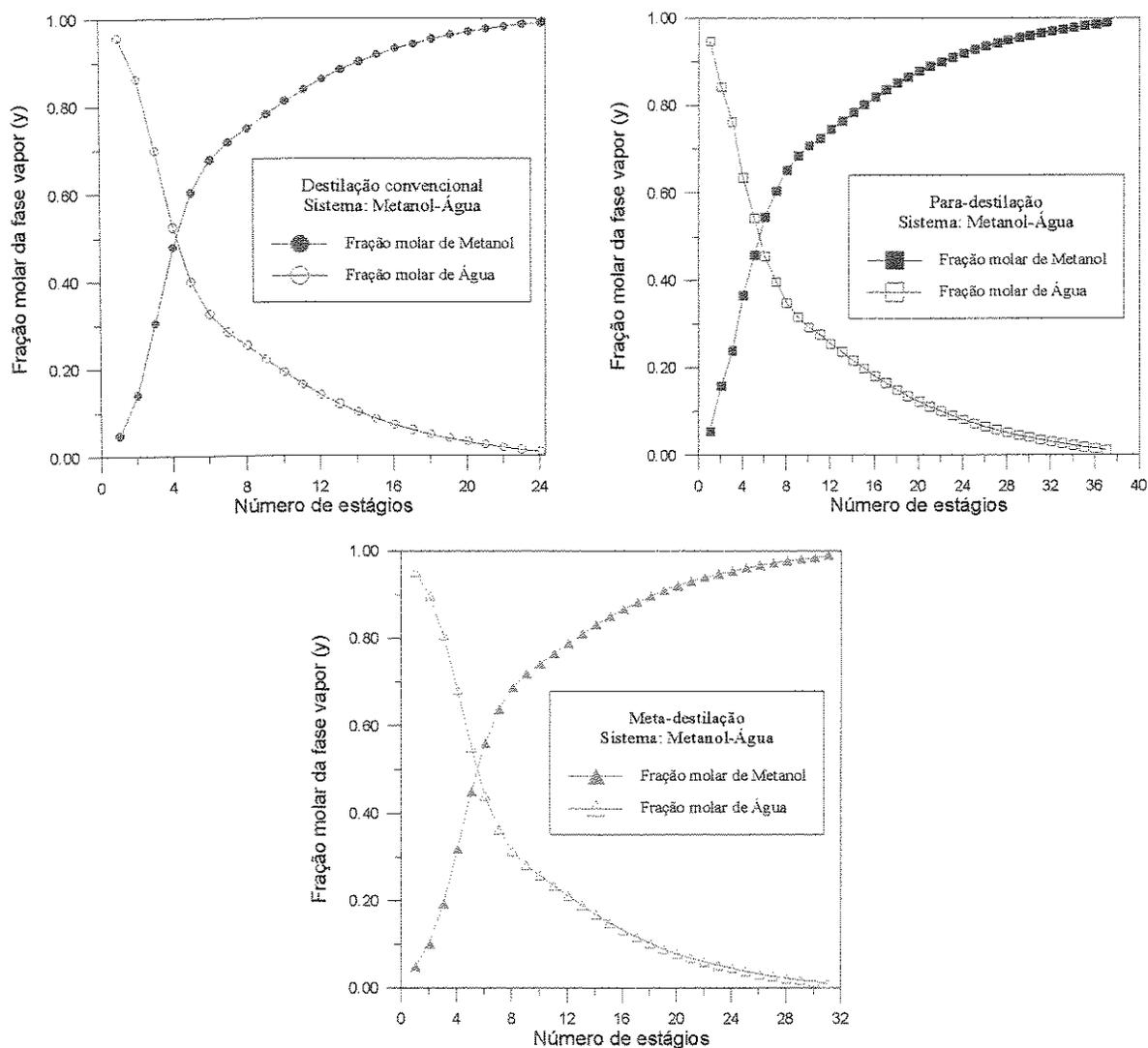


Figura 5.5 – Perfis de composição para o exemplo 2 nas três configurações de colunas

Uma análise do perfil de composição da fase vapor apresentado nas três colunas mostra que são encontrados resultados típicos de uma separação binária. Apesar do diferente número de estágios apresentados nas configurações, os perfis de composição são bastante semelhantes ao longo das colunas.

Por apresentarem praticamente o mesmo valor de razão de refluxo, a presença de um variado número de estágios das colunas alternativas é necessária para garantir que se atinja a separação especificada. Essa variação no número de estágios foi uma das observações constatadas por Canfield (1984), Heucke (1987), Meszáros e Fonyo (1990) para a coluna de Para-destilação.

Em relação à coluna de destilação convencional, o aumento no número de estágios é uma consequência de ambas configurações alternativas de colunas de destilação, uma vez que ao alterarmos a relação entre os fluxos de líquido e vapor, mais estágios são necessários para promover um maior contato entre as fases e permitir que se atinja o grau de separação desejado. Entretanto, conforme podemos observar na tabela 5.3, os percentuais mais altos de variação do número de estágios pertencem à coluna de Para-destilação.

Tabela 5.3 - Valores percentuais de variação do número de estágios
em relação a destilação convencional

Número de estágios	Coluna de Para-destilação	Coluna de Meta-destilação
Benzeno/Tolueno	+52,9%	+41,2%
Metanol/Água	+54,2%	+29,2%
Etanol/Água	+50,0%	+42,8%
Metanol/Propanol	+52,4%	+33,3%

Enquanto a composição ao longo das colunas apresenta o mesmo perfil, por outro lado a distribuição dos fluxos nas colunas alternativas é bastante diferente. Isso pode ser constatado na figura 5.6, justificando as idéias básicas dos novos processos. Ou seja, ao compararmos os perfis de distribuição dos fluxos das novas colunas com o perfil de fluxo obtido na coluna de destilação, verificamos a divisão do fluxo de vapor proposta na coluna de Para-destilação e a divisão do fluxo líquido na coluna de Meta-destilação. O ponto onde observamos uma grande variação do fluxo de líquido equivale ao estágio de alimentação, pois uma vez estando a alimentação totalmente na fase líquida, é a partir deste estágio que a coluna passa a acumular grande quantidade de carga líquida na sua parte inferior.

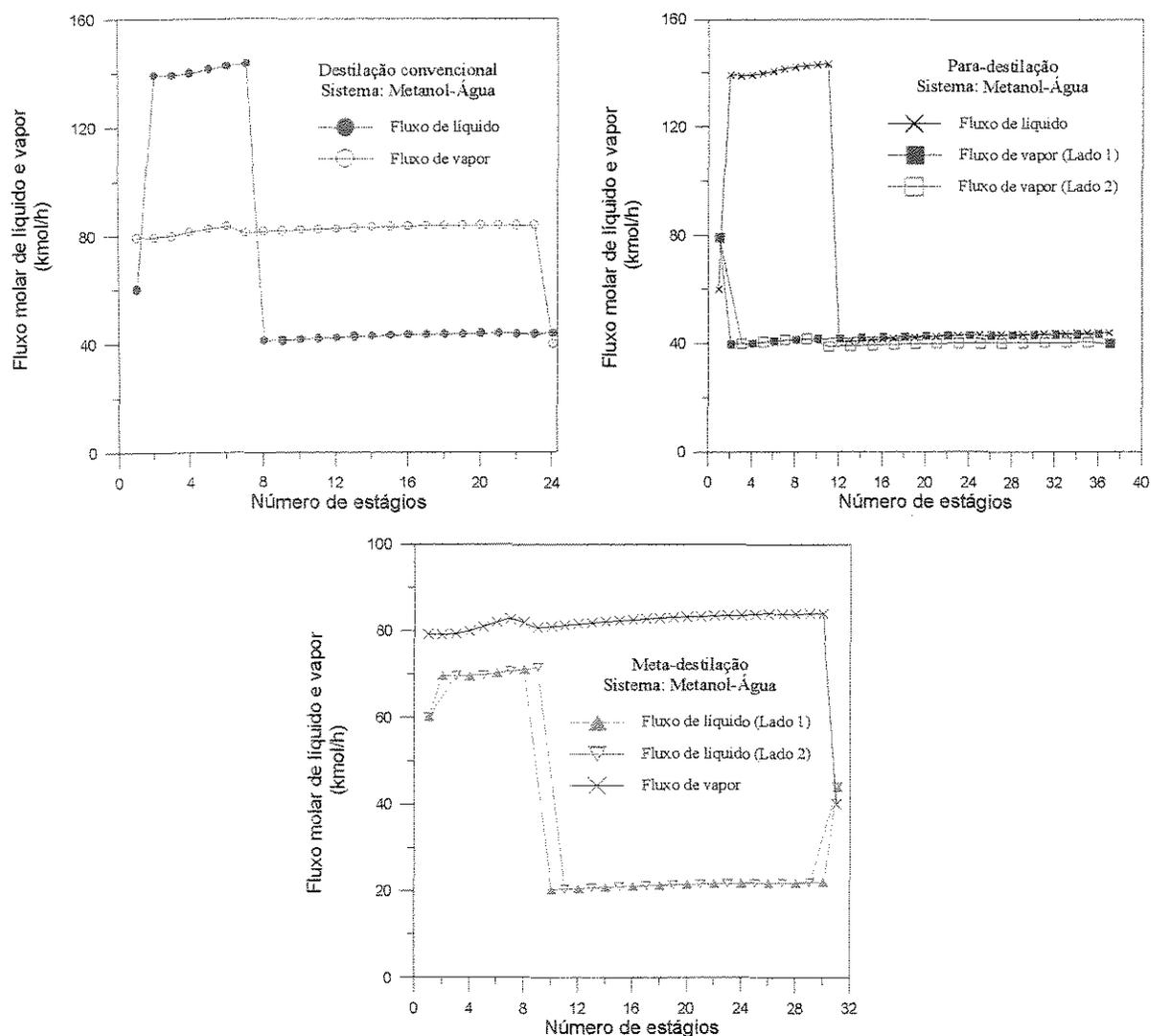


Figura 5.6 – Perfis de fluxos molares de líquido e vapor para o exemplo 2 nas colunas

Quanto ao perfil de temperatura ao longo das colunas, apresentado na figura 5.7, observamos que praticamente não há variação significativa entre as temperaturas do topo e fundo das colunas. Os valores apresentam perfis diferentes de acordo com a distribuição da temperatura nos diferentes estágios das três configurações.

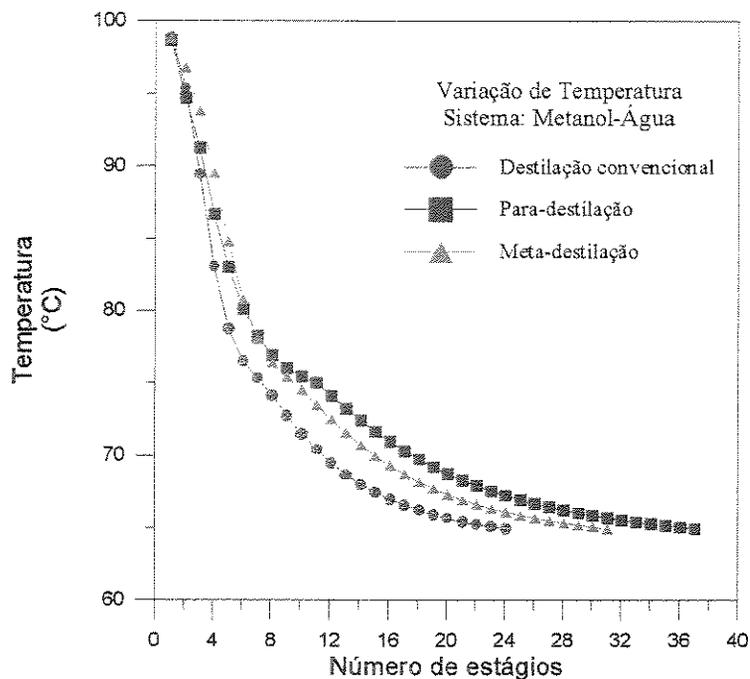


Figura 5.7 – Perfil de temperatura para o exemplo 2 nas três configurações de colunas

Após a determinação dos perfis nas três configurações e do número de estágios necessários nas colunas, pode-se calcular a altura delas a partir do espaçamento entre os estágios definido no capítulo 3. Embora seja uma determinação aproximada, pode-se ter uma idéia de grandeza com relação as modificações feitas nas colunas alternativas em relação à convencional, pois ao alterarmos as configurações geométricas da coluna de destilação, estamos alterando a disposição dos estágios. A coluna de Para-destilação apresenta os pratos dispostos de modo paralelo e distribuídos em dois grupos, para permitir o simultâneo contato da fase líquida com as correntes de vapor. Por outro lado, a coluna de Meta-destilação tem uma disposição de estágios

semelhantes a coluna de destilação. Os resultados são apresentados na tabela 5.4 e mostram uma redução de aproximadamente 20% na altura de uma coluna de Para-destilação, enquanto a coluna de Meta-destilação apresenta acréscimos da ordem de 45 a 50% comparado a coluna de destilação.

Tabela 5.4 – Altura aproximada das colunas

Altura aproximada das colunas (m)	Coluna de Destilação	Coluna de Para-destilação	Coluna de Meta-destilação
Benzeno/Tolueno	9,8	7,9	14,0
Metanol/Água	14,0	11,3	21,3
Etanol/Água	33,5	25,6	52,2
Metanol/Propanol	12,2	9,8	17,8

Na coluna de Para-destilação, como o fluxo de vapor é dividido em duas correntes que irão percorrer toda a coluna, o modelo idealizado permite que os estágios dispostos de modo paralelo obedeçam a representação feita no capítulo 2 pela figura 2.1. Assim, observa-se que o espaçamento considerado entre dois estágios de uma coluna de destilação convencional possibilita a existência de três estágios na coluna de Para-destilação. Isto permite compensar o elevado número de estágios que a coluna de Para-destilação apresenta, fazendo com que a altura da coluna alternativa seja menor comparada à convencional. É importante observar que os estágios da coluna de Para-destilação mantêm entre seus pratos adjacentes o mesmo espaçamento definido na coluna de destilação, respeitando-se a condição de estarem sob a mesma corrente de vapor.

Na coluna de Meta-destilação, os estágios obedecem a mesma disposição da coluna de destilação, sendo equivalentes os espaçamentos entre dois estágios. Portanto, como são requeridos mais estágios na coluna alternativa para efetuar a separação especificada, ela tende a ser bem mais alta comparada à convencional e à coluna de Para-destilação.

Como consequência direta da variação na altura das colunas, um fato bastante interessante, observado principalmente em relação à coluna de Para-destilação, é a redução na queda de pressão obtida por corrente de vapor nesta coluna.

Por ser menor que a coluna convencional, a coluna de Para-destilação permite que o fluxo de vapor atravesse todos os estágios a que está submetido em um determinado lado da coluna, percorrendo uma distância relativamente menor a que ele deveria percorrer ao atravessar toda a coluna de destilação. Com isso, observou-se uma redução substancial na queda de pressão entre os estágios, e conseqüentemente um aumento da volatilidade relativa que favorece o enriquecimento na separação, permitindo um aumento da eficiência. Esse é um parâmetro bastante interessante principalmente quando a operação de destilação é mantida à vácuo.

Por ser a mais alta das três colunas, a coluna de Meta-destilação, apresentou ao contrário do observado, um aumento na queda de pressão da ordem de 30 a 80%. Entretanto, nestes casos, o efeito da variação na queda de pressão não foi levado em consideração na determinação do equilíbrio. Essa simplificação é válida, uma vez que esses valores não são significativos comparados a uma pressão de operação atmosférica, e portanto, não apresentam significativa modificação na separação.

A queda de pressão total na coluna é determinada a partir do somatório das quedas de pressão nos estágios determinada de acordo com a equação (3.12). Os valores para as três colunas são apresentados na tabela 5.5

Tabela 5.5 - Valores de queda de pressão nas colunas

Queda de pressão nas colunas (atm)	Coluna de Destilação	Coluna de Para-destilação	Coluna de Meta-destilação
Benzeno/Tolueno	0,097	0,070	0,178
Metanol/Água	0,176	0,131	0,226
Etanol/Água	0,374	0,229	0,655
Metanol/Propanol	0,105	0,079	0,164

Uma vez que as configurações alternativas apresentam variação na relação entre os fluxos líquido e de vapor, um outro parâmetro geométrico que também se modifica em relação à coluna convencional é o diâmetro dos estágios. Como consequência, a área dos estágios disponível para promover o contato entre as fases diminui, e mais uma vez justificamos o aumento necessário de estágios para obter a separação especificada em ambas colunas alternativas.

Em nosso estudo, as colunas de destilação são formadas por pratos perfurados cujas equações básicas para seu dimensionamento foram apresentadas na seção 3.2.1 do capítulo 3. Os pratos nas colunas de Para-destilação e Meta-destilação, apesar de serem bem menores, possuem as mesmas características dos pratos de uma coluna de destilação convencional. Os valores obtidos dos diâmetros dos estágios e das áreas dos pratos são apresentados na tabela 5.6 para todos os exemplos considerados.

Tabela 5.6 - Diâmetro e área dos estágios nas colunas

Diâmetro dos estágios (mm)		Coluna de Destilação	Coluna de Para-destilação	Coluna de Meta-destilação
Benzeno/Tolueno	Topo:	1170	890	1090
	Fundo:	1380	1080	1260
Metanol / Água		570	430	570
Etanol / Água		780	610	720
Metanol/Propanol	Topo:	630	470	600
	Fundo:	830	630	760
Área total dos pratos (m ²)		Coluna de Destilação	Coluna de Para-destilação	Coluna de Meta-destilação
Benzeno/Tolueno	Topo:	1,075	0,622	0,933
	Fundo:	1,496	0,916	1,247
Metanol / Água		0,255	0,145	0,255
Etanol / Água		0,478	0,292	0,407
Metanol/Propanol	Topo:	0,312	0,173	0,283
	Fundo:	0,541	0,312	0,454

A área dos pratos da coluna de Para-destilação chega a ser até 40% menor que os da coluna convencional, enquanto a área dos estágios na coluna de Meta-destilação tem um decréscimo menos acentuado em torno de 16%.

Normalmente, o diâmetro dos estágios é utilizado como base para a determinação do diâmetro da coluna. Entretanto, é necessário determinar os diâmetros da seção de topo e fundo, uma vez que a quantidade de material nas duas seções é bastante diferente. Segundo Kister (1992), quanto a diferença entre os valores dos diâmetros das duas seções é superior a 20%, adota-se diferentes diâmetros para as seções de fundo e topo. É o caso que observamos para os exemplos de separação 1 e 4, respectivamente Benzeno/Tolueno e Metanol/Propanol.

Embora a coluna de Para-destilação apresente os menores valores para os diâmetros dos estágios, não podemos definir com exatidão uma medida para o diâmetro da coluna. De acordo com o projeto básico inicial, ela não é totalmente cilíndrica, sendo tratada como a junção de duas simples colunas de destilação que permitam o contato entre o único fluxo líquido e os fluxos de vapor. Mais adiante, veremos uma modificação proposta ao prato da coluna de Para-destilação, com o objetivo de desenvolver uma coluna cilíndrica semelhante à coluna de destilação.

Por outro lado, a coluna de Meta-destilação, que assemelha-se estruturalmente da coluna convencional, tem o menor diâmetro. A princípio podemos relacionar essa redução do diâmetro da coluna com o aumento de sua altura, entretanto como veremos adiante, em termos de custo material a modificação da configuração da coluna não é justificada.

A tabela 5.7, a seguir, resume a análise percentual da variação da altura, diâmetro dos estágios, área dos pratos e queda de pressão apresentadas nas colunas alternativas para os exemplos considerados.

Além das características geométricas, outro parâmetro a ser analisado nas colunas alternativas diz respeito à eficiência de separação. Como sabemos, a alteração das relações entre os fluxos provoca também modificações no grau de separação, pois o contato entre as fases líquida e vapor pode ser beneficiado ou não pela mudança configuracional da operação de transferência de massa.

Tabela 5.7 - Valores percentuais de variação da altura das colunas alternativas, do diâmetro dos estágios, área total dos pratos e queda de pressão total em relação a destilação convencional

Altura das colunas	Coluna de Para-destilação	Coluna de Meta-destilação
Benzeno/Tolueno	-19,4%	+42,9%
Metanol/Água	-19,3%	+52,1%
Etanol/Água	-23,6%	+55,8%
Metanol/Propanol	-19,6%	+45,9%
Diâmetro dos estágios	Coluna de Para-destilação	Coluna de Meta-destilação
Benzeno/Tolueno	-23,9%	-8,7%
Metanol/Água	-24,6%	---
Etanol/Água	-21,8%	-7,7%
Metanol/Propanol	-25,4%	-8,4%
Área total dos pratos	Coluna de Para-destilação	Coluna de Meta-destilação
Benzeno/Tolueno	-42,1%	-16,6%
Metanol/Água	-43,1%	---
Etanol/Água	-38,8%	-14,8%
Metanol/Propanol	-44,4%	-16,2%
Queda de pressão	Coluna de Para-destilação	Coluna de Meta-destilação
Benzeno/Tolueno	-28,4%	+82,8%
Metanol/Água	-25,3%	+26,0%
Etanol/Água	-38,7%	+75,1%
Metanol/Propanol	-24,1%	+56,7%

Nestas condições, torna-se necessário a determinação de valores de eficiência de Murphree (E_{MV}), levando-se em consideração as diferenças causadas pelas modificações nos fluxos de líquido e vapor nas colunas alternativas. Lewis definiu três casos possíveis apresentando relações quantitativas para o cálculo de E_{MV} em função da eficiência local (E_{OG}) e da razão de inclinação da curva de equilíbrio pela curva de operação (λ). Essas relações consideram que o escoamento da fase líquida é uniforme segundo o modelo empistonado e foram apresentadas no capítulo 3.

Como as colunas de destilação em operação apresentam um certo gradiente de concentração na fase vapor, resultado da distribuição não homogênea de líquido sobre o prato, o caso III definido por Lewis é a representação mais realística de uma coluna de destilação. Nessa representação, a fase líquida percorre direções alternadas em estágios sucessivos, mantendo contato com a fase vapor. A coluna de Meta-destilação também é representada por este caso. Na coluna de Para-destilação, o fluxo de líquido percorre sempre a mesma direção ao fluir em um determinado lado de corrente de vapor, por isso, assemelha-se ao caso II definido por Lewis.

Portanto, definidas as características de cada coluna e suas respectivas semelhanças com os casos teóricos apresentados, podemos a partir do esquema da figura 3.8, predizer valores para a eficiência de Murphree considerando a existência de uma certa porcentagem de mistura da fase líquida sobre o prato. Para os mesmos valores de E_{OG} e λ , ou seja para uma mesma razão V/L , o caso III apresenta, segundo as correlações apresentadas por Lewis, os menores valores para eficiência, enquanto que no caso II verifica-se os máximos valores para E_{MV} . Quando a coluna opera sob condições de refluxo total, a razão V/L assume valor unitário e desta forma λ é igual a inclinação da curva de equilíbrio. Neste caso, as considerações feitas acima entre os casos II e III e os valores de eficiência são verificados.

No entanto, para os exemplos considerados, as colunas foram simuladas sob condição de refluxo parcial, onde nem sempre verificamos a mesma tendência anterior. Os perfis dos valores de eficiência de Murphree determinados em todos os estágios das colunas são mostrados nas figuras 5.8 a 5.11.

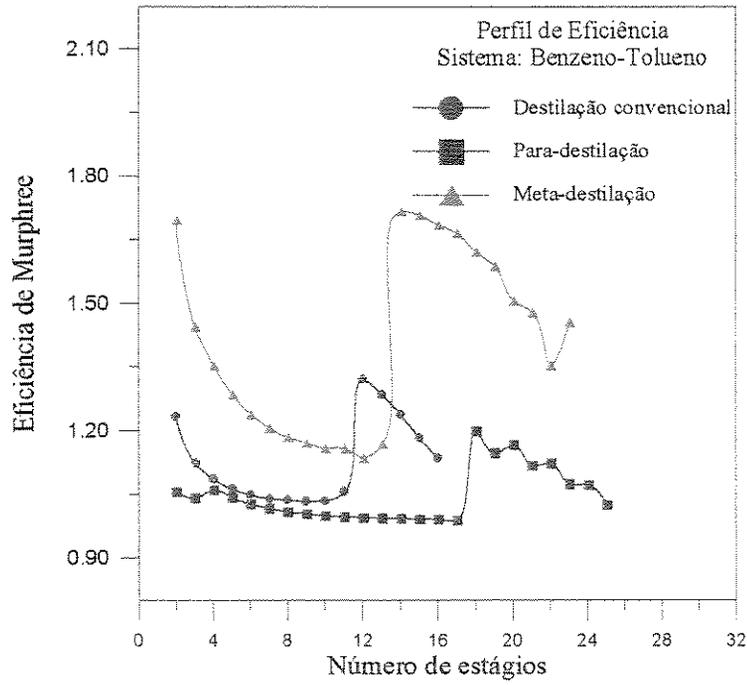


Figura 5.8 - Perfil de eficiência de Murphree considerando o exemplo 1

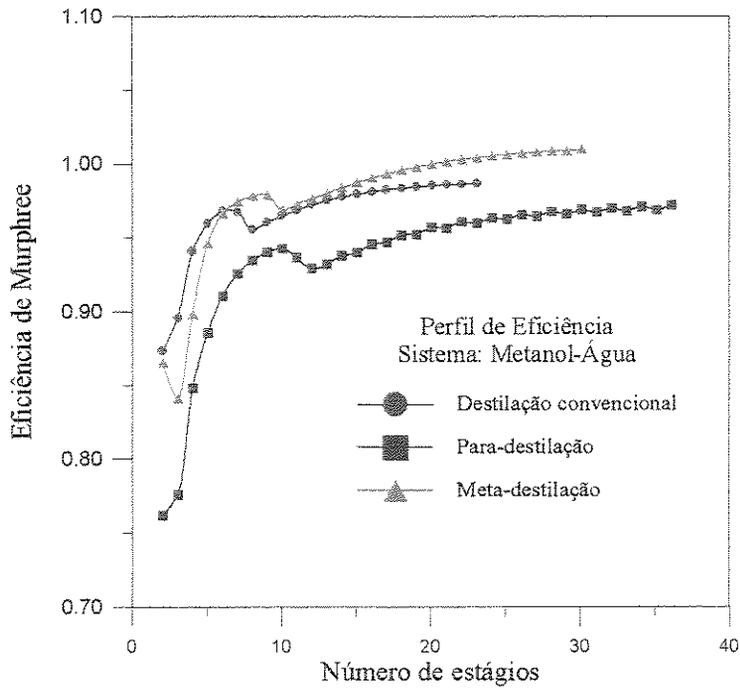


Figura 5.9 - Perfil de eficiência de Murphree considerando o exemplo 2

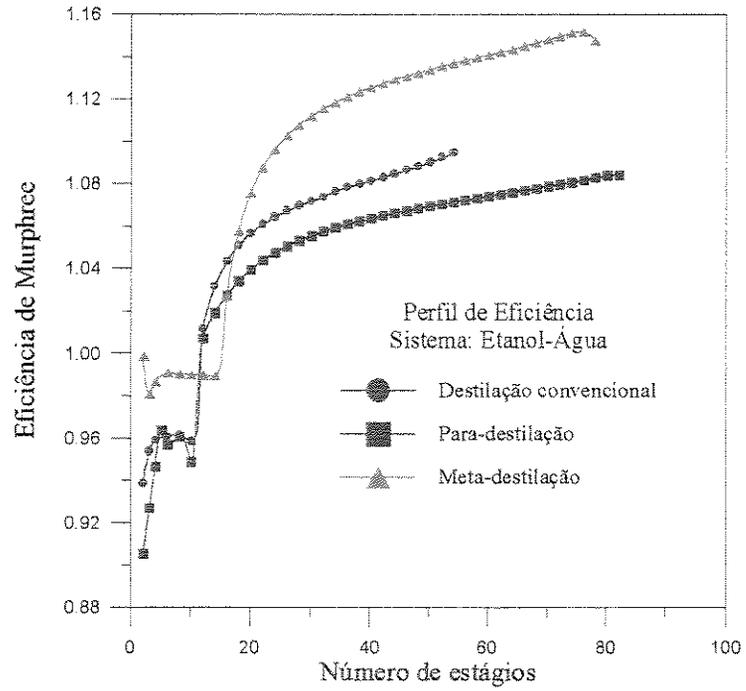


Figura 5.10 - Perfil de eficiência de Murphree considerando o exemplo 3

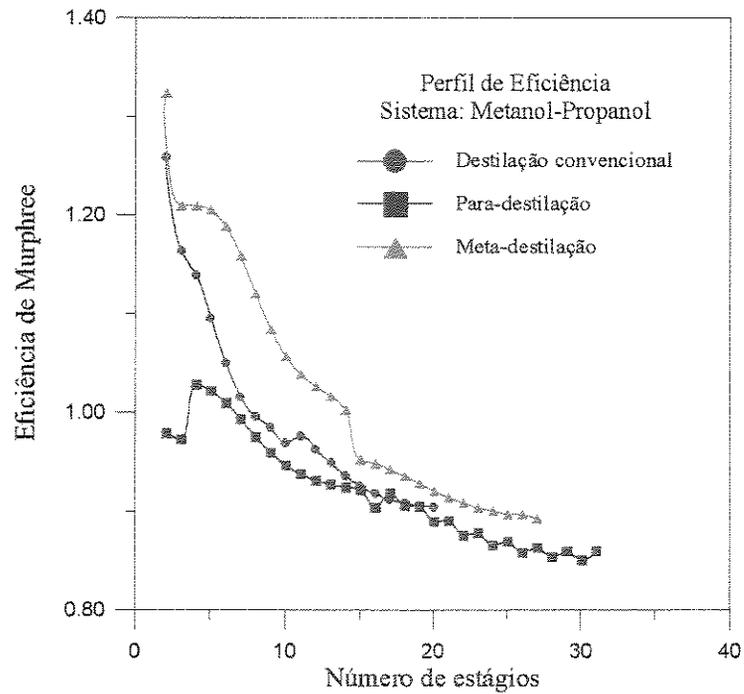


Figura 5.11 - Perfil de eficiência de Murphree considerando o exemplo 4

Observando estes perfis, notamos que os valores de eficiência da coluna de Para-destilação são os menores encontrados, enquanto que a eficiência obtida na coluna de Meta-destilação supera os valores intermediários da coluna convencional e as expectativas com base no modelo utilizado.

Isso ocorre porque a razão λ é fortemente influenciada pela relação entre os fluxos molares V/L , quando se opera a coluna sob condições de refluxo parcial. Como na coluna de Meta-destilação, o fluxo líquido que deixa o condensador é dividido em duas correntes, a razão λ chega a atingir o dobro do valor encontrado na coluna de destilação convencional. Na prática isso quer dizer que a separação é beneficiada pelo maior contato existente entre as fases, devido a presença de maior quantidade de estágios de separação nesta coluna. Além disso, a fase vapor se enriquece em componente mais volátil numa velocidade muito maior que a fase líquida, pois comparado a um estágio da coluna convencional, o contato entre as fases na coluna de Meta-destilação é promovido em duas etapas. Em uma primeira etapa, o vapor de composição y se enriquece em componente mais volátil ao manter contato com líquido de composição x . Logo acima, no prato superior, esse mesmo vapor, agora com composição diferente da inicial, torna a manter contato com líquido de mesma composição x e essa maior diferença entre as concentrações permite maior transferência de massa caracterizando uma separação mais eficiente.

Na coluna de Para-destilação, como o fluxo de vapor é dividido em duas correntes, isso faz com que a razão λ também sofra uma redução proporcional e conseqüentemente os valores de eficiência são os menores encontrados comparando-se os três tipos de colunas. Entretanto, apesar de não ser observado o efeito que caracteriza o caso II apresentado por Lewis, os valores de E_{MV} não chegam a sofrer uma redução muito significativa em relação àqueles encontrados na coluna de destilação. Isso acontece porque o aumento no número de estágios nesta coluna também colabora para permitir um maior contato entre as fases, aumentando a eficiência da separação. Por outro lado, somente esse fenômeno não é suficiente para permitir o aumento nos valores E_{MV} conforme constatados quando se opera sob refluxo total.

Uma análise comparativa de todos os valores de eficiência apresentados não é possível de ser realizada porque o número de estágios nas três configurações é bastante diferente. Entretanto se analisarmos os resultados através de uma faixa de valores, observamos que a tendência dos

fatos explicados anteriormente se repetem para os quatro exemplos considerados. Os valores médios de eficiência de Murphree são apresentados na tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Valores médios de eficiência de Murphree nas colunas

Valores médios de eficiência de Murphree	Coluna de Destilação	Coluna de Para-destilação	Coluna de Meta-destilação
Benzeno/Tolueno	1,127	1,047	1,408
Metanol/Água	0,965	0,937	0,978
Etanol/Água	1,053	1,051	1,101
Metanol/Propanol	0,998	0,919	1,022

Os resultados mostram que os menores valores de eficiência são encontrados na coluna de Para-destilação. A coluna de Meta-destilação como consequência da operação sob refluxo parcial, chega a apresentar os maiores valores de eficiência.

5.3.1 - Análise do custo de capital dos processos alternativos

O desenvolvimento de um projeto passa necessariamente pela etapa de avaliação de custos. No caso de um novo processo, onde não se dispõe de dados prévios dos custos, torna-se necessário desenvolver uma estimativa de ordem de grandeza desses valores. Procedimentos para o desenvolvimento de uma estimativa da ordem de grandeza tem sido descritos na literatura, mas normalmente eles requerem grande experiência para avaliar os resultados obtidos neste tipo de cálculo.

De um modo bem geral, o custo global de um processo podem ser divididos em duas parcelas principais conhecidas como custo operacional e custo de capital ou investimento.

Uma vez determinadas os fluxos das correntes do processo, pode-se dimensionar os equipamentos envolvidos, calculando seus tamanhos. A partir daí, com uma idéia da grandeza, é possível através de correlações apropriadas estimar o gasto necessário para a compra dos equipamentos. Na etapa seguinte são envolvidos custos de instalação desses equipamentos e também estimados os custos de capital de trabalho que envolvem a compra de matéria-prima para o início da operação. Todas essas parcelas constituem o custo de capital total do projeto.

Após a etapa de montagem dos equipamentos, o processo é posto em funcionamento e a segunda parcela do custo global do processo torna-se mais importante. Conhecendo-se a dimensão dos equipamentos é possível determinar o custo de utilidades necessárias para a operação do processo e a partir do conhecimento do custo unitário das utilidades calcular o custo total necessário. Esse valor de custo total de utilidades associado ao custo de matéria-prima e outras despesas operacionais fornecem o custo operacional total do processo.

O estudo do projeto das configurações alternativas de colunas de destilação torna-se completo pela avaliação do custo global. Entretanto, estimar esses valores com grande precisão não faz parte do objetivo principal deste trabalho. Assim, podemos através de um simples estudo avaliar o custo aproximado envolvido nos novos processos de colunas de destilação.

A nível operacional, como as três colunas trabalham seguindo basicamente as mesmas condições especificadas, tais como razão de refluxo, taxa de alimentação e de produção de destilado, a demanda de energia necessária no processo de destilação convencional é praticamente idêntica aos valores necessários nas colunas alternativas de Para-destilação e Meta-destilação.

Sendo assim, a análise comparativa de custos realizada neste trabalho tem como objetivo avaliar uma parcela do custo de capital relativa à compra de material para construção da coluna, mediante correlações apresentadas na literatura. Essa parcela de custo torna-se de fundamental importância, uma vez que as configurações alternativas apresentam modificações estruturais que envolvem variação na quantidade de estágios de separação, na altura da coluna e no seu diâmetro.

Um modelo simplificado para a determinação do custo de compra dos equipamentos de um processo é apresentado por Douglas (1988). Esse modelo apresenta correlações definidas por Guthrie (1969) para análise do custo de uma coluna de destilação em função do seu diâmetro e altura.

Teoricamente, o valor de compra de um equipamento é composto por uma base própria de custo que depende do equipamento considerado, um índice de atualização monetária e um fator de correção que define as características principais do material que se pretende comprar. As correlações são simples e fornecem uma boa estimativa do custo dos equipamentos.

No caso de uma coluna de destilação, o custo de compra é determinado por:

$$\text{Custo de compra (US\$)} = \left(\frac{\mathbf{M \& S}}{280} \right) (101,9) \mathbf{D}_t^{1,066} \mathbf{H}^{0,802} (\mathbf{F}_c + 2,18) \quad (5.1)$$

Como o valor monetário sofre variação ao longo do tempo, as correlações que foram definidas a alguns anos atrás, precisam ser corrigidas. Sua atualização monetária é feita através do índice **M&S**, conhecido como índice Marshall e Swift. Esse é um dos mais populares índices de atualização monetária e é corrigido mensalmente pela revista *Chemical Engineering*. Neste trabalho foi utilizado o índice **M&S** anual igual a 1056,8 relativo ao ano de 1997.

Industrialmente, muitas empresas desenvolvem suas próprias correlações de custos, que são freqüentemente corrigidas pelas cotações de compra e venda ou através dos custos de construções recentes. Em nosso caso, as correlações de Guthrie aplicadas são adequadas pois com sua flexibilidade, permitem que sejam determinados os custos das colunas alternativas. Peter e Timmerhaus (1992) apresentam diagramas de custos para colunas de destilação. Esses diagramas encontram-se atualizados até 1990, fornecendo também uma boa base para a determinação do custo da coluna de destilação.

Na equação (5.1) o fator de correção F_c é utilizado com o objetivo de adequar as correlações quanto as principais características do equipamento que se está avaliando. Na coluna de destilação, ele fornece uma base de correção para o espaçamento entre os estágios (F_s), o tipo

de prato (F_t) e o material utilizado na elaboração dos pratos da coluna (F_m). Assim, trata-se de um somatório de fatores individuais conforme a mostra a equação 5.2, que são definidos de acordo com a tabela 5.9.

$$F_c = F_s + F_m + F_t \quad (5.2)$$

Tabela 5.9 – Definição dos fatores de correção do custo da coluna de destilação

Espaçamento entre os estágios	24 in	18 in	12 in		
F_s	1,0	1,4	2,2		
Material do prato	Aço carbono	Aço inoxidável	Monel		
F_m	0	1,7	8,9		
Tipo de prato	Perfurado	Sem vertedor	Válvulas	Borbulhadores	<i>Koch</i> <i>Kascade</i>
F_t	0	0	0,4	1,8	3,9

As colunas apresentam em geral o espaçamento padrão de 24" e os pratos do tipo perfurado, são construídos em aço inoxidável. Na equação 5.1, tanto o diâmetro (D_t) da coluna quanto sua altura (H) são dimensionados em unidades do sistema inglês, portanto pés (ft).

A coluna de Para-destilação apresenta em relação a coluna de destilação convencional a necessidade de um número extra de estágios para atingir o mesmo grau de separação. De acordo com a disposição destes estágios, a coluna tem uma redução em sua altura de cerca de 20 a 30% em relação à convencional. Ela também apresenta uma redução proporcional na área de separação dos estágios, sendo que o dimensionamento foi feito segundo os mesmos princípios aplicados aos estágios convencionais. Portanto, para a determinação do custo desta coluna, considerou-se a montagem de uma estrutura baseada na junção de duas colunas simples de destilação. O número de estágio de Para-destilação foi dividido ao meio, sendo a altura de cada seção correspondente a

altura total da coluna. Esses estágios dispostos uns sobre os outros caracterizam uma coluna simples de destilação sob a qual flui metade do fluxo de vapor. No entanto para permitir o contato simultâneo do fluxo líquido com os dois lados de corrente de vapor, temos uma estrutura equivalente a duas colunas simples muito próximas uma da outra. Os valores do custo de material e a variação percentual em relação a coluna de destilação são encontrados na tabela 5.10.

Nesta tabela, também encontram-se os valores de custo de compra de uma coluna de Meta-destilação, cujo estrutura praticamente não se difere da coluna de destilação convencional.

Tabela 5.10 – Custo material das colunas alternativas de destilação

Custo material das colunas (mil US\$)	Coluna de Destilação	Coluna de Para-destilação	Coluna de Meta-destilação
Benzeno/Tolueno	161,5	208,2	196,1
	Variação percentual	+28,9%	+21,4%
Metanol/Água	78,7	98,2	110,3
	Variação percentual	+24,7%	+40,0%
Etanol/Água	221,5	274,7	290,2
	Variação percentual	+24,0%	+31,0%
Metanol/Propanol	105,3	130,2	132,9
	Variação percentual	+23,7%	+26,2%

Observamos através dos valores apresentados que as configurações alternativas apresentam um custo material mais elevado que a coluna de destilação, para os quatro exemplos de separação analisados. Exceto para o sistema Benzeno/Tolueno, em todos os demais a coluna de Meta-destilação exige um investimento bastante elevado. O custo excessivo é função da sua altura, pois mesmo apresentando uma relativa queda no percentual da área dos estágios e conseqüentemente redução no diâmetro da coluna, isso não permite compensar o investimento necessário para garantir o número de estágios requeridos para efetuar a separação.

A coluna de Para-destilação também é mais cara que a coluna convencional, entretanto o percentual de investimento é menor do que na Meta-destilação. No caso do sistema Benzeno/Tolueno é observado o contrário, isso porque como a taxa de alimentação é a maior dos exemplos, implica que as colunas apresentam maiores diâmetro em relação aos demais casos de separação. Por outro lado, na coluna de Meta-destilação, a carga líquida é distribuída em duas correntes e portanto, não sentimos no custo da coluna esse aumento de investimento apresentado por exemplo na coluna de Para-destilação para este sistema.

Cabe ressaltar que o custo material é apenas um dos diversos fatores de análise do projeto, mas por si só não definem completamente sua inviabilidade.

5.4 Novo modelo para o estágio de Para-destilação

Até o momento, a coluna de Para-destilação foi apresentada como uma estrutura na qual os pratos se encontram dispostos de modo paralelo para permitir o contato do fluxo de líquido com as duas correntes de vapor que percorrem a coluna. A primeira idéia do projeto da coluna de Para-destilação foi desenvolvida a partir da junção de duas colunas de destilação simples, ou seja o dimensionamento dos pratos foi feito de modo análogo aos convencionais. Através de vertedores com um maior comprimento, o líquido é conduzido de um lado a outro da coluna, mantendo sempre a característica de fluir numa única direção dependendo do lado de corrente de vapor que se encontre.

De acordo como esta estrutura apresentada, não é possível definirmos um valor de diâmetro nominal para esta coluna. Pensando nisso, e observando a representação de um prato de fluxo paralelo apresentado por Smith e Delnick (1975), denominado “horseshoe”, foi proposta uma modificação do dimensionamento do prato, buscando desenvolver uma coluna de Para-destilação no formato cilíndrico que permita ao mesmo tempo proporcionar o contato do fluxo líquido com as duas correntes em fase vapor, numa mesma estrutura interna.

A estrutura do novo estágio da coluna de Para-destilação é apresentado na figura 5.9. Ele consiste de um prato circular com uma trave divisória intermediária que bloqueia o contato entre as duas correntes gasosas. Metade do prato, considerado um estágio da nova coluna de Para-destilação, é rebaixado em relação ao outro lado de uma distância de meio espaçamento, e permite que o fluxo líquido percorra sempre a mesma direção sob estágios sucessivos em uma mesma corrente de vapor.

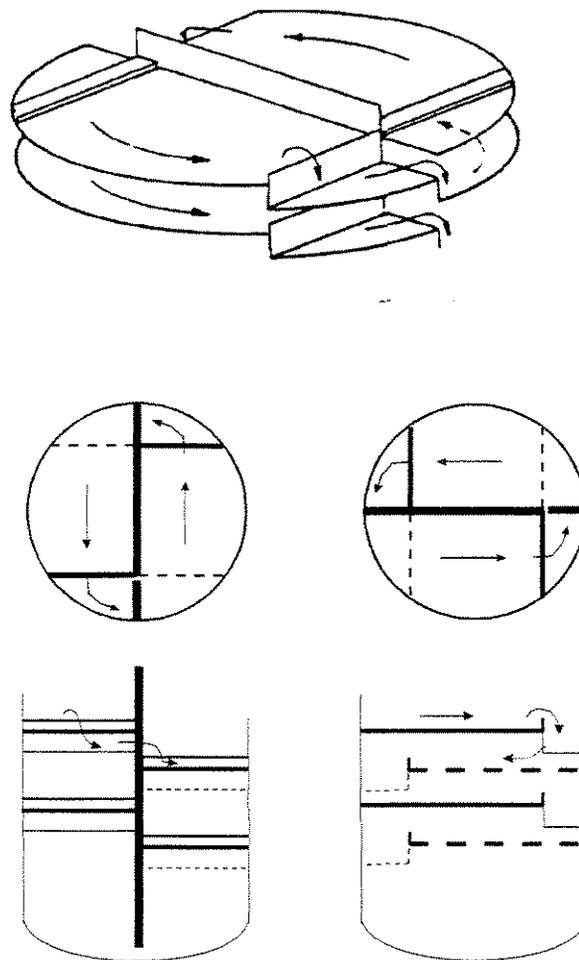


Figura 5.12 - Representação de uma coluna de Para-destilação com um novo modelo de estágio

Torna-se importante definir que não se trata de um “meio-estágio”, e sim que um estágio desta nova coluna apresenta o formato geométrico semelhante a um meio círculo. No projeto inicial da coluna de Para-destilação, esse mesmo estágio foi estudado de modo semelhante a um estágio da coluna de destilação e portanto teve suas dimensões baseadas na figura de um prato circular.

Uma vez determinadas as áreas totais dos estágios circulares no projeto inicial, apresentadas na tabela 5.6, elas foram utilizadas para a determinação do diâmetro nominal do novo estágio. Assim, cabe ressaltar que a área total do novo estágio proposto é idêntica a área total de um estágio anterior da coluna de Para-destilação, entretanto, para determinarmos o diâmetro da nova coluna, foi considerado uma área circular equivalente ao dobro da área desses estágios.

Com essas modificações, os mesmos exemplos de separação definidos anteriormente foram simulados, e a partir dos resultados, analisou-se as variações causadas no dimensionamento da coluna em função do novo diâmetro dos estágios. Como consequência deste novo valor para o diâmetro da coluna, todas as demais variáveis dependentes desse valor, tais como largura do vertedor, comprimento disponível para desarrastamento entre líquido e vapor e queda de pressão total no prato, também foram recalculadas.

O número de estágios necessários na nova configuração da coluna de Para-destilação foi mantido constante satisfazendo a separação especificada. Dessa forma, a nova coluna apresentou a mesma altura da coluna alternativa original.

O diâmetro do novo estágio foi definido segundo a área circular total da nova coluna, que compreende a área relativa a dois estágios de Para-destilação. Os valores obtidos chegam a ser 40% maiores em relação ao diâmetro dos estágios originais. Também superam levemente os diâmetros dos estágios da coluna de destilação, ou seja, ao compararmos a nova coluna de Para-destilação com a coluna de destilação convencional, notamos que a primeira apresenta um diâmetro cerca de 5 a 10% maior que a segunda. Esses valores são apresentados na tabela 5.11.

Nesta tabela também encontram-se os valores obtidos para as áreas dos estágios da nova coluna, pois embora tenham sido mantidos os valores originais, por questões de aproximação na determinação do diâmetro da nova coluna, eles sofreram pequenas variações.

Tabela 5.11 - Área dos estágios e diâmetro da coluna de Para-destilação considerando novo modelo para estágios de separação

Diâmetro da coluna (mm)		Coluna de Para-destilação (Novo modelo)	Varição percentual em relação à coluna de destilação
Benzeno/Tolueno	Topo:	1260	+10,1%
	Fundo:	1520	
Metanol / Água		600	+5,3%
Etanol / Água		850	+9,0%
Metanol/Propanol	Topo:	660	+6,0%
	Fundo:	880	
Área total dos estágios (m ²)		Coluna de Para-destilação (Novo modelo)	Varição percentual em relação à coluna de destilação
Benzeno/Tolueno	Topo:	0,623	-42,0%
	Fundo:	0,907	
Metanol / Água		0,141	-44,6%
Etanol / Água		0,284	-40,6%
Metanol/Propanol	Topo:	0,171	-45,1%
	Fundo:	0,304	

Como consequência da modificação da estrutura do novo estágio, a largura do vertedor também sofre variação pois é uma função direta do diâmetro do estágio. Em um prato circular

com diâmetro maior, a largura do vertedor tende a ser maior. Entretanto, como a representação de um estágio novo da coluna de Para-destilação é semelhante a um meio círculo, a largura do vertedor conforme calculada segundo equações no capítulo 3 deve ser dividida ao meio. Com isso, o novo modelo de estágio da coluna apresenta vertedores com uma largura bem menor comparados àqueles do projeto inicial.

Mas como forma de compensar essa redução, uma vez que a área de borbulhamento deve ser mantida constante, a distância que vai do vertedor de entrada até o de saída torna-se maior. Assim, nos novos estágios são mantidas praticamente os mesmos volumes de líquido sobre o prato, conforme estabelecia o projeto inicial.

Na coluna de Para-destilação com o novo modelo de estágios, também foi observada uma substancial queda de pressão da mesma ordem de grandeza apresentada pelo modelo original. Entretanto, como a área dos estágios sofreu uma pequena alteração em consequência dos ajustes métricos do diâmetro, isso implica em um ligeiro aumento da velocidade superficial do vapor, contribuindo para que a queda de pressão em relação a coluna de Para-destilação original seja um pouco maior. Entretanto esse aumento, apresentado na tabela 5.12, não é significativo, e a coluna continua apresentando em relação à de destilação valores de queda de pressão da ordem de 20 a 30%.

Tabela 5.12 – Valores de queda de pressão na coluna de Para-destilação considerando novo modelo de estágio

Queda de pressão nas colunas (atm)	Coluna de Para-destilação (Modelo novo)	Variação percentual em relação à coluna de destilação
Benzeno/Tolueno	0,073	-24,5%
Metanol/Água	0,133	-24,4%
Etanol/Água	0,244	-34,9%
Metanol/Propanol	0,083	-20,3%

Outro parâmetro que também sofreu alteração foi a eficiência nos estágios quando se considerou o novo estágio. Como sabemos, os valores de eficiência de Murphree dos estágios da coluna de Para-destilação foram calculados segundo o modelo apresentado do caso II de Lewis e encontrou-se valores inferiores aos da operação de destilação convencional.

Ao se propor o novo modelo para o estágio de Para-destilação, esses valores de eficiência foram recalculados encontrando-se resultados de eficiência bastante superiores aos inicialmente calculados. Os resultados dos perfis de eficiência são mostrados graficamente através das figuras 5.13 e 5.14 para os exemplos 2 e 4, e os valores médios de eficiência são apresentados na tabela 5.13 para os quatro sistemas considerados.

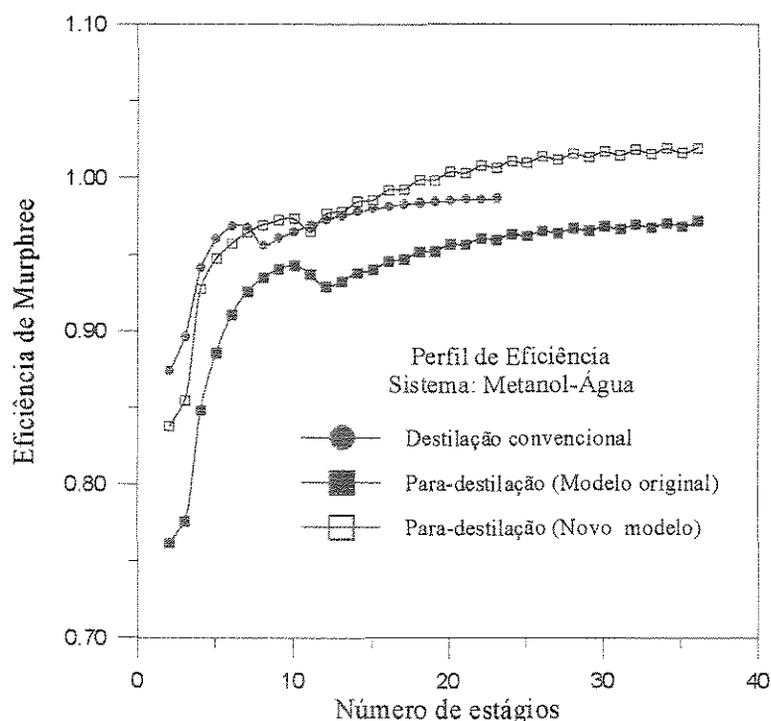


Figura 5.13 - Valores de eficiência de Murphree para o exemplo 2 considerando o novo modelo de estágio na coluna de Para-destilação

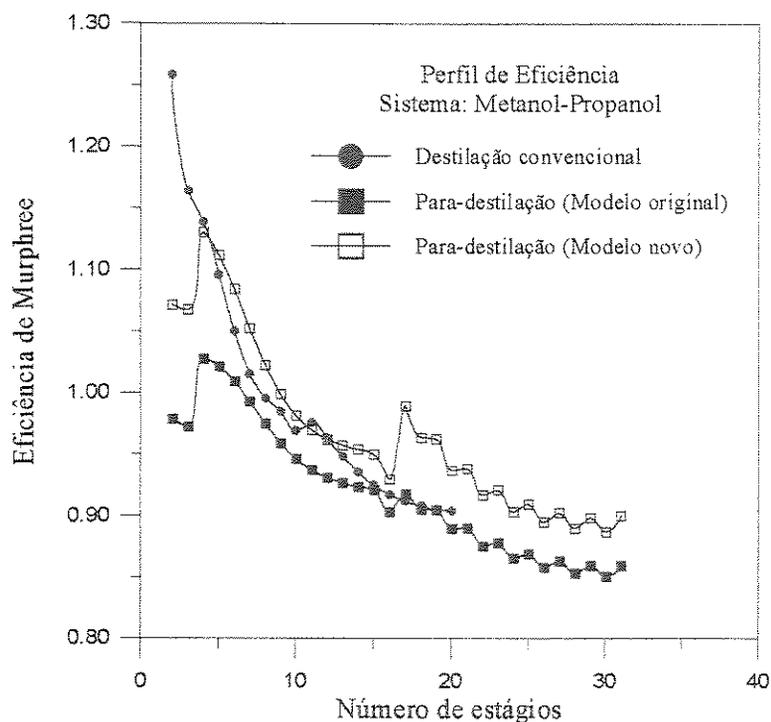


Figura 5.14 - Valores de eficiência de Murphree para o exemplo 4 considerando o novo modelo de estágio na coluna de Para-destilação

Tabela 5.13 – Valores médios de eficiência de Murphree considerando o novo modelo de estágio na coluna de Para-destilação

Valores médios de eficiência de Murphree	Coluna de Para-destilação (Modelo novo)
Benzeno/Tolueno	1,093
Metanol/Água	0,985
Etanol/Água	1,106
Metanol/Propanol	0,968

Esse aumento de eficiência observado nesta nova configuração do estágio da coluna de Para-distilação, é consequência exclusiva do maior tempo de contato entre as fases que o novo estágio proporciona. Como o líquido tende a percorrer uma distância maior entre o vertedor de entrada e o de saída, ele permanece mais tempo sob o estágio permitindo um efetivo contato com a corrente de vapor. Assim, a transferência de massa entre as fases é beneficiada e leva a um aumento da eficiência na separação. O novo estágio permite obter valores médios de eficiência superiores aos encontrados nas colunas de destilação convencional.

5.4.1 - Análise do custo de uma coluna de Para-distilação com novo modelo de estágio

O novo modelo de estágio proposto permite que a coluna de Para-distilação seja projetada com o formato cilíndrico. Assim, a estimativa do custo é facilitada utilizando-se a medida do diâmetro nominal e não mais a representação de duas colunas próximas como na idéia original do projeto. A altura das colunas é mantida a mesma do projeto inicial, e embora os estágios sejam rebaixados uns em relação aos outros, isso não necessariamente implica numa demanda maior de custo excessivo, pois há relativa compensação obtida entre a largura e o comprimento dos vertedores. Os valores de custo para a coluna de Para-distilação com o novo modelo de estágio são apresentados na tabela 5.14.

Tabela 5.14 – Estimativa do custo material de uma coluna de Para-distilação

Custo material das colunas (mil US\$)	Coluna de Para-distilação (Modelo novo)	Variação percentual em relação à coluna de destilação
Benzeno/Tolueno	150,1	-7,0%
Metanol/Água	70,0	-11,1%
Etanol/Água	195,6	-11,7%
Metanol/Propanol	93,2	-11,5%

Como pode-se observar, a variação percentual em relação a coluna de destilação mostra que é necessário um investimento bem menor para a construção da coluna de Para-destilação com um novo estágio de separação. Os resultados mostram que uma vez reduzido os custos de investimento, o processo de Para-destilação ganha uma porcentagem de aceitação maior. Embora o diâmetro desta nova coluna seja ligeiramente superior ao de uma coluna de destilação convencional, sua altura é bastante inferior, fato que influencia muito na redução do investimento.

5.5 Uma análise do ponto de vista energético

Ao considerarmos o novo estágio definido na seção anterior para coluna de Para-destilação, foi possível observar que o investimento material necessário é menor comparado à coluna de destilação convencional. Isso é consequência principalmente da redução na altura apresentada pela coluna alternativa. Uma vez mantidas as mesmas condições de razão de refluxo e taxa de alimentação da coluna de destilação, a quantidade de energia necessária no novo projeto mantém-se igual ao necessário na separação convencional. Com isso, o custo operacional fica praticamente invariável ao se comparar as configurações alternativas.

Entretanto, sabemos que a razão de refluxo é uma função inversa do número de estágios, e pode ser reduzida a partir de um aumento no número de unidades de contato entre as fases. A redução da razão de refluxo em virtude do aumento do número de estágios, implica numa redução da demanda de energia necessária para fazer com que a mistura entre em ebulição. Assim, o custo operacional sofre também substancial redução e pode tornar o processo muito mais lucrativo.

Um número extra de estágios, além daqueles necessários, é possível de ser colocado ao construirmos uma coluna de Para-destilação com a mesma altura da coluna de destilação original. Com isso, para se atingir a especificação anteriormente definida, um menor valor para a razão de refluxo pode ser utilizado na operação de separação.

É óbvio que esse aumento excessivo no número de estágio, ou o aumento do tamanho desta nova coluna de Para-destilação implica em um maior investimento de capital para a

construção da coluna. E mesmo utilizando-se o novo modelo de estágio de separação, esse custo adicional pode vir a ser superior ao de uma coluna de destilação.

Por outro lado, ao reduzirmos a razão de refluxo, o custo operacional diminui, tornando-se de fundamental importância na análise de um projeto, uma vez que esse investimento ocorre de modo constante ao longo do tempo de operação do processo e representa a maior parcela no custo total do projeto. Dessa forma, antes de encararmos de modo negativo tal modificação, é necessário avaliar a economia obtida com a redução do consumo energético e contra-balancear os custos e benefícios antes de optarmos por tal modificação no projeto.

Além do que, ao reduzirmos a razão de refluxo na coluna, estamos indiretamente reduzindo a carga de material líquido que retorna a coluna através do condensador. Isso permite reduzir ainda mais a área dos estágios e portanto, reduzir o diâmetro da coluna. Essa pequena redução pode vir a compensar em parte o aumento do custo material.

A modificação proposta também não tem efeito caso a eficiência de separação sofra forte influência negativa. Portanto, este é outro fator que deve ser analisado.

A partir da altura definida na coluna de destilação convencional, foram determinados a quantidade de estágios de Para-destilação correspondentes mantendo-se o mesmo espaçamento. Optou-se por utilizar a estrutura do novo modelo de estágios devido as importantes características que ele apresentou. Em seguida, determinou-se os novos valores para a razão de refluxo ótima, juntamente com o novo estágio de alimentação. Essas novas condições operacionais foram determinadas com o objetivo de manter a especificação desejada para o produto destilado, e são apresentadas na tabela 5.15.

Tabela 5.15 – Condições operacionais para a coluna de Para-destilação com mesma altura da coluna de destilação

Nova coluna de Para-destilação	Número de estágios	Razão de refluxo	Estágio de alimentação
Benzeno/Tolueno	32	0,91	20
Metanol/Água	46	0,96	12
Etanol/Água	110	3,6	12
Metanol/Propanol	40	0,98	20

Definidas as condições operacionais, foram efetuadas novas simulações para a coluna de Para-destilação modificada, utilizando os mesmos quatro exemplos de separação. Determinou-se novos valores para a área dos estágios, para o diâmetro da coluna e queda de pressão. Também foram determinados valores de eficiência de Murphree e as respectivas quantidades de energia envolvidas no processo.

Em relação aos valores originais das colunas, esta nova coluna de Para-destilação com modificação na altura, apresenta um percentual de redução na razão de refluxo em torno de 10%. Com isso a área dos estágios também diminui, pois menos líquido retorna a coluna. O diâmetro desta nova coluna, em relação a coluna de destilação é ligeiramente superior, pois foi utilizado o modelo do novo estágio (“meio-círculo”). Entretanto é inferior ao da coluna de Para-destilação original com o mesmo modelo de estágio. Os valores das áreas dos estágios e do diâmetro da nova coluna de Para-destilação são apresentados na tabela 5.16. Nela também podemos observar as variações percentuais das características principais da nova coluna em relação a coluna de destilação convencional.

O número de estágios na nova coluna de Para-destilação chega a atingir uma variação superior a 90%, quando se mantém a mesma altura da coluna de destilação convencional. Esse aumento implica numa redução da razão de refluxo da ordem de 10%. Com isso a área dos estágios torna-se menor que os valores encontrados para a coluna de Para-destilação original.

Tabela 5.16 – Características dimensionais da coluna de Para-destilação com mesma altura da coluna de destilação

Variações percentuais		Número de estágios	Razão de Refluxo
Benzeno/Tolueno		+88,2%	-9,0%
Metanol/Água		+91,7%	-12,7%
Etanol/Água		+96,4%	-12,2%
Metanol/Propanol		+90,5%	-10,9%
Diâmetro da coluna (mm)		Coluna de Para-destilação modificada	Varição percentual em relação a coluna de destilação
Benzeno/Tolueno	Topo:	1220	+8,0%
	Fundo:	1490	
Metanol / Água		580	+1,8%
Etanol / Água		810	+3,8, %
Metanol/Propanol	Topo:	640	+3,6%
	Fundo:	860	
Área total dos pratos (m ²)		Coluna de Para-destilação modificada	Varição percentual em relação a coluna de destilação
Benzeno/Tolueno	Topo:	0,584	-45,6%
	Fundo:	0,872	
Metanol / Água		0,132	-48,3%
Etanol / Água		0,258	-46,1%
Metanol/Propanol	Topo:	0,161	-48,3%
	Fundo:	0,290	

Com relação a queda de pressão, exceto para os sistema Metanol/Propanol, foi apresentado um percentual de redução, embora a altura da nova coluna de Para-destilação tenha sido mantida a mesma em relação a coluna de destilação. Os valores apresentados estão na tabela 5.17. A tabela também apresenta os valores de quantidades de energia necessária no refeedor e liberadas no condensador, calculados para a coluna de destilação e para a coluna de Para-destilação modificada.

Tabela 5.17 – Queda de pressão e energia envolvida na coluna de Para-destilação com mesma altura da coluna de destilação

Queda de pressão na coluna (atm)	Coluna de Para-destilação modificada		Varição percentual em relação a destilação
Benzeno/Tolueno	0,0974		-2,8%
Metanol/Água	0,1634		-7,2%
Etanol/Água	0,3158		-15,6%
Metanol/Propanol	0,1057		+1,1%
Energia necessária no refeedor (GJ/h)	Coluna de Destilação	Coluna de Para-destilação modificada	Varição percentual em relação a destilação
Benzeno/Tolueno	6,70	6,43	-4,1%
Metanol/Água	3,24	3,03	-6,3%
Etanol/Água	4,89	4,51	-7,7%
Metanol/Propanol	3,44	3,26	-5,1%
Energia liberada no condensador (GJ/h)	Coluna de Destilação	Coluna de Para-destilação modificada	Varição percentual em relação a destilação
Benzeno/Tolueno	3,14	2,87	-8,7%
Metanol/Água	1,61	1,41	-12,7%
Etanol/Água	3,81	3,43	-10,0%
Metanol/Propanol	1,61	1,43	-10,9%

As quantidades de energia envolvidas no processo foram determinadas a partir das equações de balanço energético apresentadas no capítulo 4. Ao reduzirmos a razão de refluxo da nova coluna de Para-destilação, encontramos valores menores de energia requeridos para promover a separação. Dessa forma podemos observar que há uma redução significativa do consumo de energia necessário ao refeedor de cerca de 4 a 8%, que reflete diretamente em um menor custo operacional da nova coluna.

A tabela 5.18 apresenta os valores de custo de compra para a esta coluna de Para-destilação. Ela custa em torno de 2 a 7% mais que a coluna de destilação, no entanto esse custo excessivo pode ser compensado pela economia obtida no custo operacional, tornando o processo de Para-destilação uma alternativa para a redução do consumo de energia.

Tabela 5.18 – Custo material da coluna de Para-destilação com mesma altura da coluna de destilação

Custo material da coluna (mil US\$)	Coluna de Para-destilação Modificada	Varição percentual em relação à coluna de destilação
Benzeno/Tolueno	173,0	+7,1%
Metanol/Água	80,2	+1,9%
Etanol/Água	230,5	+4,1%
Metanol/Propanol	108,4	+2,9%

Também devem ser analisados os valores de eficiência de Murphree para a nova coluna de Para-destilação, pois com a redução na razão de refluxo da coluna, a separação dos solventes tende a ficar mais difícil. Valores de eficiência foram estimados seguindo o mesmo raciocínio apresentado anteriormente. Graficamente, nas figuras 5.15 e 5.16 são apresentados os perfis de eficiência de Murphree obtidos na nova coluna para os exemplos de separação 1 e 3, respectivamente Benzeno/Tolueno e Etanol/Água. Os valores médios de eficiência para todos os exemplos são apresentados na tabela 5.19.

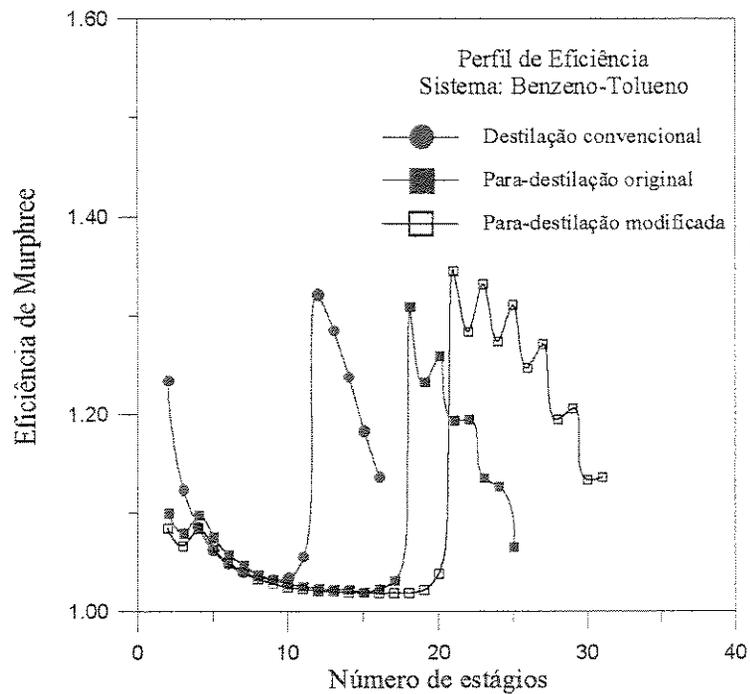


Figura 5.15 – Perfil de eficiência de Murphree para o exemplo 1 considerando a modificação na altura da coluna de Para-destilação

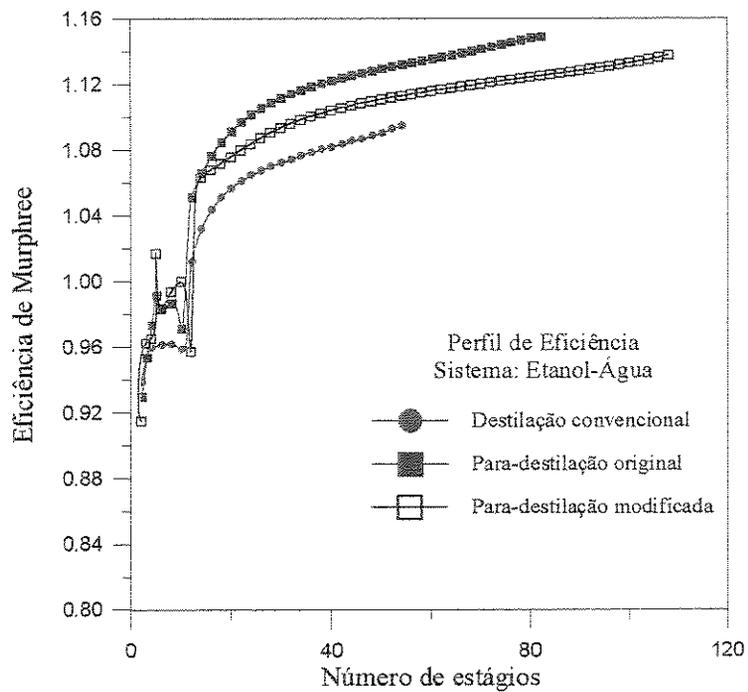


Figura 5.16 – Perfil de eficiência de Murphree para o exemplo 3 considerando a modificação na altura da coluna de Para-destilação

Tabela 5.19 – Valores médios de eficiência considerando a modificação na altura da coluna de Para-destilação

Valores médios de eficiência de Murphree	Coluna de Para-destilação modificada
Benzeno/Tolueno	1,114
Metanol/Água	0,983
Etanol/Água	1,101
Metanol/Propanol	0,964

De um modo geral, conforme podemos observar, os valores de E_{MV} para a coluna de Para-destilação modificada tendem a ser menores que os da coluna original, no entanto apresentam a mesma ordem de grandeza, até mesmo em relação aos valores encontrados na destilação convencional. Por isso a eficiência, não sofre grande impacto com a modificação proposta.

Diante dos resultados apresentados, torna-se necessário avaliar todas as características do projeto em conjunto, sob a orientação de fatores mais complexos que irão definir pela viabilidade ou não deste novo equipamento de separação. Entretanto, sob o ponto de vista de economia de energia, a coluna de Para-destilação pode ser uma importante alternativa.

5.6 - Uma alternativa para destilação a vácuo

Como foi possível observar a coluna de Para-destilação apresentou uma potencial redução na queda de pressão por seção de vapor comparado à coluna de destilação convencional. Como consequência deste fato, constata-se um aumento da volatilidade relativa entre os componentes, o que facilita a separação. Desta forma, um benefício adicional apresentado por esse novo processo consiste no fato de proporcionar mesmo grau de separação com uma diferença menor entre a

pressão do topo e fundo da coluna. Assim, a mesma especificação de produto conseguida numa coluna de destilação operando à baixíssimas pressões, pode ser obtida nesta coluna alternativa a uma pressão manométrica superior, reduzindo o potencial necessário para a produção de vácuo.

Como exemplo, foi proposto analisar o comportamento do sistema Etilbenzeno/Estireno na coluna de Para-destilação, considerando-se a variação na pressão ao longo da coluna e seus efeitos na separação. Uma pequena modificação no programa computacional foi realizada para considerar essa variação. Após a determinação de um perfil linear de pressão como etapa inicial, foram calculados e preditos novos valores de queda de pressão em cada estágio e ajustados os novos perfis de composição, de temperatura e de pressão ao longo da coluna. De modo iterativo, seguiu-se o mesmo procedimento apresentado na figura 4.5.

A destilação é uma das etapas utilizadas no processo de produção do monômero para a manufatura do plástico poliestireno, e representa um interessante caso onde deve haver um crucial compromisso entre fatores que governam a eficiência e a capacidade da coluna.

O estireno é produzido pela dehidrogenação catalítica do etilbenzeno em reatores à temperatura de 650 a 750 °C e a pressão próxima a atmosférica. A conversão é de cerca de 35 a 40%. A mistura é rapidamente resfriada e encaminhada para torres de destilação que irão promover a separação dos componentes, retornando o etilbenzeno que não reagiu de volta ao reator.

A separação entre o etilbenzeno e o estireno apresenta algumas dificuldades, pois o estireno tende a sofrer polimerização no refulvador e nos pratos inferiores da coluna em virtude de temperaturas superiores a 100 °C necessárias para a ebulição da mistura. No entanto, em presença de inibidores, o estireno não se polimeriza a temperaturas da ordem de 100 a 110 °C. Como conseqüência, para que se possa efetuar a ebulição da mistura nesta temperatura, é necessário que a operação da coluna seja feita sob condições de vácuo.

Por outro lado, a volatilidade relativa entre o etilbenzeno e o estireno não é muito grande, e um grande número de estágios torna-se necessário para promover a separação. Conseqüentemente há uma grande queda de pressão através da coluna e este fator deixa um

pequeno limite de variância para a pressão absoluta no refeedor, e portanto na temperatura limite para polimerização.

As alternativas possíveis para a redução da queda de pressão por prato também reduzem a eficiência de separação e com isto, mais estágios são necessários para a produção do destilado especificado, aumentando-se novamente a queda de pressão total da coluna.

Ao longo dos anos, vários estudos foram realizados para associar os problemas de capacidade e eficiência na destilação deste sistema buscando-se soluções satisfatórias. Alguns desses resultados são descritos por King (1980). Ele conta que no desenvolvimento do processo de produção de estireno pela Dow Química usando a dehidrogenação catalítica do etilbenzeno, uma das etapas mais importantes é a operação de destilação. Como a reação tem um índice de conversão de 40%, as colunas de destilação são utilizadas para separar e purificar o etilbenzeno não reagido, retornando-o ao processo. O monômero de estireno é retirado no fundo da coluna, respeitando-se os índices de impureza como benzeno e tolueno provenientes de um eventual craqueamento.

Com valores de pressão atmosférica, a temperatura de ebulição do etilbenzeno é de 136,2°C e para o estireno 145,2°C, ou seja uma diferença de apenas 9°C, sendo a volatilidade relativa menor que 1,3. Nestas condições o processo de destilação torna-se totalmente inviável, além do problema de polimerização do estireno.

Entretanto, sob condições de vácuo é possível efetuar a ebulição em temperaturas menores, aumentando a volatilidade relativa para valores de 1,34 a 1,40. Embora ainda pequenos, esses valores são mais significativos para promover a separação. Além disso a presença de inibidores, adicionados através da alimentação ou corrente de refluxo, impede o processo de polimerização.

Um estudo aprofundado do processo mostrou ser necessário cerca de 70 estágios para possibilitar a separação entre o etilbenzeno e o estireno. Entretanto, a queda de pressão nos estágios não pode ser muito elevada para permitir uma satisfatória temperatura no refeedor, uma vez que a pressão mínima no condensador alcançada é da ordem de 35 mmHg. Assim, o processo adotado pela Dow Química consiste de duas colunas em série operando com um condensador total.

Os pratos com borbulhadores são projetados para uma queda de pressão de 3 mmHg. A primeira coluna possui 41 pratos com 11 ft de diâmetro e a segunda 35 pratos de 9 ft de diâmetro, sendo que esta divisão torna-se necessária simplesmente pelo fato de se conseguir obter no refeedor temperaturas da ordem de 110°C, e no condensador uma pressão variando de 65mmHg a 35 mmHg, conforme ilustrado na figura 5.16.

Com 76 pratos e razão de refluxo igual a 6, o processo permite obter uma boa separação da mistura, com o etilbenzeno sendo removido no topo da primeira coluna e o estireno praticamente puro sendo retirado como produto de fundo na segunda coluna, com especificação de 0,2% molar de etilbenzeno.

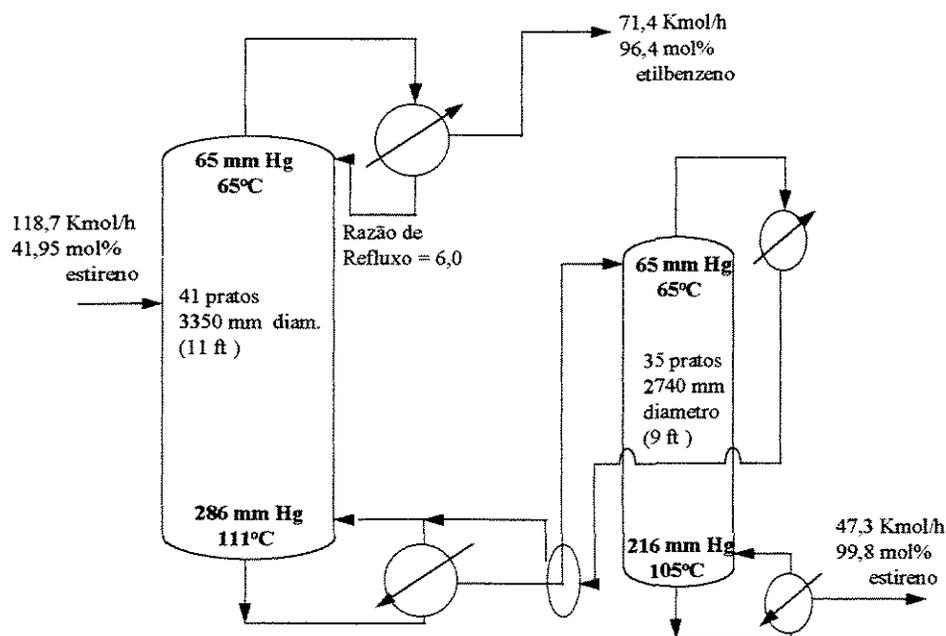


Figura 5.16 - Diagrama simplificado do processo de destilação da mistura Etilbenzeno/Estireno

O uso de uma simples coluna para a separação entre o etilbenzeno/estireno foi muito discutida, principalmente pela utilização de pratos perfurados ou valvulados projetados para uma queda de pressão unitária de 2 mmHg. Seguindo este raciocínio, antes do estudo de uma coluna de Para-destilação para o processo, foi proposto o dimensionamento de uma única coluna de destilação com pratos perfurados para efetuar a separação Etilbenzeno/Estireno.

Assim, utilizando-se a metodologia anteriormente aplicada a outros processos de separação, para alcançar a especificação exigida nesta separação, a coluna de destilação apresentou a necessidade de 43 pratos perfurados com diâmetros de 2110 mm (6,92 ft). A alimentação da coluna, que ocorre no estágio 28, segue as mesmas especificações da figura 5.16, sendo a razão de refluxo igual a 6,0. No entanto os valores de queda de pressão nos estágios são bastante elevados e não permitem que sejam atingidos as especificações de pressão necessárias. Com isto, optou-se por desenvolver uma coluna de destilação com um diâmetro um pouco maior, cerca de 2500 mm (8,20 ft). A redução na queda de pressão por estágios é significativa sendo possível encontrar os seguintes valores:

Pressão de topo	0,0896 atm (68,1 mmHg)
Pressão de fundo	0,2842 atm (216,0 mmHg)
Queda de pressão por estágio	0,0048 atm (3,65 mmHg)
Queda de pressão total na coluna	0,1946 atm (147,9 mmHg)

Entretanto o objetivo é avaliar a separação no processo de Para-destilação, analisando o percentual de redução na produção de vácuo na coluna.

Seguindo a metodologia anteriormente apresentada e o modelo de pratos semicirculares, em uma coluna de Para-destilação operando com condensador parcial são necessários 63 estágios para alcançar a especificação desejada, mantendo-se as mesmas condições de alimentação e razão de refluxo anteriores. A alimentação é feita no estágio 41 e o diâmetro da coluna, determinado a partir dos fluxos de líquido e vapor, é de 2280 mm (7,48 ft). Os valores de queda de pressão para cada estágios são da ordem de 5,4 mmHg, e portanto um pouco elevados para este tipo de prato.

Assim, a queda de pressão total para cada seção varia de 0,19 atm a 0,21 atm, sendo que a coluna apresenta no topo e no fundo valores de pressão de 0,0785 atm (59,66 mmHg) e 0,2842 atm (216 mmHg), e portanto não interessantes à modificação.

Por outro lado, seguindo as projeções anteriormente encontradas entre o diâmetro da coluna de Para-destilação e o diâmetro da coluna convencional de outros exemplos considerados, optou-se por projetar uma coluna alternativa com 2750 mm (9 ft), ou seja com uma variação de 10% a mais em relação a coluna de destilação de 2500 mm de diâmetro. Os valores de queda de pressão por estágio sofreram significativa redução a valores da ordem de 0,0050 atm (3,8 mmHg), apresentando as seguintes características:

Pressão de topo	0,1350 atm (102,6 mmHg)
Pressão de fundo	0,2842 atm (216,0 mmHg)
Queda de pressão total na coluna por seção de vapor	0,141 - 0,150 atm (107,1 - 114,0 mmHg)

Podemos observar que a pressão do condensador na coluna de Para-destilação é 57,8% maior que a pressão no condensador da coluna de destilação convencional, ou seja é possível uma redução de 37,6 mmHg (-24,9%) na pressão vacuométrica da coluna de Para-destilação em relação à pressão do processo convencional.

Como a pressão no topo da coluna de Para-destilação chega a ser maior, a temperatura também fica maior e apresenta um aumento de 10°C em relação a temperatura das colunas de destilação convencional.

Além disso, em relação a coluna de destilação convencional de pratos perfurados idealizada, a coluna de Para-destilação apresenta uma redução da queda de pressão total de 22,9%, um aumento no número de estágios de 46,5% e uma redução na altura de cerca de 23,8% (ou seja, 19,5 m para 25,6 m da coluna de destilação). Como os valores de eficiência calculados (valores médios de $E_{MV} = 1,2$) a partir dos modelos apresentados não mostram variação significativa entre o processo convencional e o alternativo, a coluna de Para-destilação pode ser uma alternativa viável para este tipo de processo que envolve baixas pressões.

6 - Conclusões e Sugestões

Neste trabalho, foram apresentadas duas novas configurações alternativas de colunas de destilação denominadas Para-destilação e Meta-destilação. Com o objetivo de avaliar as vantagens e desvantagens destas colunas, desenvolveu-se dois programas computacionais rigorosos para simular a operação de destilação em regime estacionário.

Para isto, foram escolhidos três sistemas destilantes binários não ideais e um sistema binário ideal. Definiu-se as principais características operacionais para se obter as especificações requeridas para os produtos tais como número de estágios, razão de refluxo ótima, composição e condição da alimentação, estágio de localização de alimentação.

O cálculo das equações de balanço material, energético e relações de equilíbrio permitiram obter os perfis de fluxos líquido e vapor, perfis de composição e temperatura ao longo das colunas. Através desses resultados pode-se observar que esses perfis de composição e até mesmo temperatura, permanecem semelhantes aos obtidos no processo de destilação convencional.

A primeira constatação importante observada nas colunas alternativas consiste na grande variação no número de estágios apresentada. A coluna de Para-destilação possui até 55% mais estágios que a coluna convencional, enquanto o aumento na coluna de Meta-destilação fica em torno de 40%. Isso é consequência do maior contato exigido entre as fases para que se obtenha a separação especificada. Assim, quando se divide o fluxo de vapor (Para-destilação) ou o fluxo líquido (Meta-destilação), é necessário mais estágios de separação que permitam que o fenômeno de transferência de massa torne-se efetivo.

Uma vez estabelecido o número de estágios nas colunas, efetuou-se a determinação aproximada das alturas das três colunas. A coluna de Meta-destilação apresentou um aumento na altura em relação à coluna convencional de cerca de 45%. Isso é consequência das disposições dos estágios, que segue o mesmo modelo da coluna de destilação. Por outro lado, a coluna de Para-destilação tem seus estágios distribuídos em duas seções paralelas, e apesar do aumento excessivo

na quantidade de estágios, sua altura apresentou uma redução de 20 a 30% em relação à convencional.

Foi verificado também uma redução significativa da ordem de 25% na queda de pressão por seção de fluxo de vapor na coluna de Para-destilação. Esses valores são bastantes significativos em processos que operam a vácuo, uma vez que a redução na queda de pressão possibilita o aumento da volatilidade relativa e portanto gera economia e benefícios ao processo de separação.

Outra modificação estrutural bastante importante foi observada na área dos estágios das colunas alternativas. A divisão de fluxos, seja de líquido ou vapor, permite que a área dos estágios sejam menores em relação à área de estágios convencionais. Na coluna de Para-destilação, essa redução chega a ser de 40%, enquanto na coluna de Meta-destilação o percentual de queda é mais suave, da ordem de 16%. No entanto, essa pequena redução da área garante que o diâmetro da coluna de Meta-destilação é 8% menor que o da coluna de destilação.

Também foram discutidos e analisados valores de eficiência de Murphree, considerando os modelos adequados definidos na literatura. Os valores mostraram que a coluna de Meta-destilação apresenta os maiores valores de eficiência possíveis de se encontrar entre os três processos. Porém isto não representa necessariamente um ganho, pois a pequena redução na área total de separação muitas vezes não compensa o excessivo aumento de tamanho desta coluna. Os valores de eficiência encontrados na coluna de Para-destilação são os menores entre os três processos, no entanto, não chegam a ser muito inferiores aos encontrados na coluna convencional.

Finalmente, uma estimativa do custo material das colunas alternativas mostrou que os processos alternativos requerem maior investimento de acordo com as características apresentadas no projeto inicial. Desta forma, a coluna de Meta-destilação só apresenta vantagens ao considerarmos um processo de separação em que seja bastante elevada a demanda de fluxo líquido interno na coluna. Com isso, a divisão da carga líquida irá permitir um maior equilíbrio de distribuição entre os fluxos, garantindo que a redução no diâmetro da coluna seja um fator que compense o aumento no tamanho.

Com relação à coluna de Para-destilação, cujo modelo do projeto original consiste de duas colunas simples paralelas, acopladas uma à outra, embora o custo seja bem menor ao da coluna de Meta-destilação, ele ainda é superior ao da coluna de destilação. Entretanto, foi desenvolvido um novo modelo para o estágio desta coluna, garantindo a mesma área dos estágios originais, porém permitindo construir um único equipamento no formato cilíndrico que permita o contato entre os fluxos na mesma estrutura interna.

Este novo estágio representado por uma área semicircular, possibilitou desenvolver novas simulações para definir um diâmetro nominal para a coluna de Para-destilação. Embora os valores encontrados sejam cerca de 5 a 10% superiores aos diâmetros das colunas convencionais, foi constatada uma redução significativa no custo material da ordem de 7 a 12% para este processo alternativo. Além disso, o novo modelo de estágio permite um contato mais efetivo e com maior tempo de contato entre as fases, garantindo que o fenômeno de transferência de massa seja maior. A consequência é que valores de eficiência de Murphree superiores aos da coluna de destilação foram encontrados nesta nova coluna de Para-destilação. Desta forma o processo de Para-destilação torna-se compatível ao convencional e pode ser uma boa alternativa.

Uma outra característica para que foi proposta a coluna de Para-destilação, consiste em promover um percentual de redução do consumo de energia. No entanto, até o momento observamos praticamente o mesmo consumo de energia envolvidos nos três processos, uma vez que as taxas de alimentação e produto, e a razão de refluxo permanecem praticamente constantes entre as colunas. Para isto, apresentou-se uma proposta na qual a altura da coluna de Para-destilação foi modificada para manter a mesma altura da coluna de destilação convencional. Desta forma, um número extra de estágios de separação puderam ser colocados na coluna alternativa. Com isso, a razão de refluxo necessária para garantir a mesma separação especificada anteriormente sofreu uma redução de até 13%.

A redução na razão de refluxo implica num consumo menor de energia necessário no refeedor da ordem de 4 a 8%, refletindo um grau de economia no custo operacional da mesma ordem de grandeza. Por outro lado, essa redução no refluxo também colabora para que a área dos estágios sofra uma redução maior. Assim, o custo material sofreu apenas um acréscimo de cerca

de 2 a 7% mais que o custo no processo convencional, devido principalmente ao aumento do número de estágios, ou seja da altura da coluna.

Como os valores de eficiência de Murphree para esta coluna de Para-destilação modificada sofreram uma pequena redução não significativa, o projeto deste equipamento apresenta-se como uma importante alternativa para a redução do consumo de energia do processo de destilação.

Outro aspecto importante associado a utilização do processo de Para-destilação consiste no fato de ser possível obter menores valores de queda de pressão na coluna, o que para processos de destilação a vácuo torna-se de fundamental importância. Conforme analisado na separação Etilbenzeno/Estireno, o processo de Para-destilação mostrou ser possível atingir as especificações necessárias em uma única coluna, operando basicamente sob as mesmas condições globais dos processos anteriores.

A redução na queda de pressão permite um aumento na volatilidade relativa do sistema e como consequência deste fato, a separação torna-se mais fácil. Além disso, como a diferença de pressão entre o topo e fundo é bem menor que na destilação, o processo alternativo pode representar um fator significativo de economia no que diz respeito a produção de vácuo para a operação.

Deve ficar claro que o estudo das configurações alternativas de destilação não fica restrito às condições impostas neste trabalho. Assim, para uma avaliação mais técnica do projeto é preciso investigar novos modelos para predição de eficiência, buscando a análise de sistemas de separação multicomponentes. Também deve ser necessário um estudo econômico mais detalhado sobre as reais oportunidades de se construir e operar a coluna de Para-destilação, antes de se optar por esse processo alternativo.

Como sugestões para próximos trabalhos propõem-se:

- a determinação de correlações generalizadas para predição de eficiência de pratos para sistemas multicomponentes diferentes de hidrocarbonetos;
- o desenvolvimento e avaliação experimental dos equipamentos operando sob condições diferentes de refluxo total;
- o estudo da estabilidade em estado não-estacionário das colunas alternativas.

Referências Bibliográficas

- _ AIChE, "Bubble-Tray Design Manual", American Institute of Chemical Engineers, 1958.

- _ Bennett, D. L.; Agrawal, R.; Cook, P.J., "New pressure drop correlation for sieve tray distillation columns", *AIChE Journal*, 29(3), p.434, 1983.

- _ Bolles, W.L., "Multipass flow distribution and mass transfer efficiency for distillation plates", *AIChE Journal*, 22 (1), p.153, 1976.

- _ Canfield, F. B., "Computer simulation of Parastillation Process", *Chem. Engng. Progr.*, 80 (2), p.58, 1984.

- _ Chan, H.; Fair, J. R., "Prediction of point efficiencies on sieve trays", *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 23, p.814, 1984.

- _ Diener, D.A., "Calculation of effect of vapour mixing on tray efficiency", *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 6 (4), p. 499, 1967.

- _ Douglas, J. M., "Conceptual design of chemical processes", McGraw Hill, 1988.

- _ Fair, J. R., "How to predict sieve tray entrainment and flooding", *Petro. Chem. Engineer*, 33 (10), p.45, 1961.

- _ Fredenslund, A.; Gmehling, J.; Rasmussen, P., "Vapor-liquid equilibria using UNIFAC – a group-contribution method", Elsevier Scientific Publishing Company, 1977.

-
- _ Frigyes L.; Collins C., “Advanced distillation saves energy & capital”, *Chem. Engng*, 104 (7), p. 72, 1997.
- _ Gmehling, J.; Onken, U.; Arlt, W., “Vapor-liquid equilibrium data collection – organic hydroxy compounds: Alcohols”, *Chem. Data Ser.*, Vol. 1, Part 2c, 1982.
- _ Guthrie, K.M., “Capital cost estimating”, *Chem. Engng.*, 76 (6), p.114, 1969.
- _ Heucke, C., “Vorteile von parallelen Strömen bei Rektifikation, Absorption und Extraktion”, *Chem Ing. Tech.*, 59 (2), p. 107, 1987.
- _ Jenkins, A. E. O., “The design of distillation column ‘for the time’”, *I. Chem. E. Symposium Ser.*, 61., 1981.
- _ King, C. J., “Separation process”, McGraw Hill, 2^a ed., 1980.
- _ Kister , H. Z., “Distillation design”, McGraw Hill, 1992.
- _ Lewis, W.K., “Rectification of binary mixtures”, *Ind. Eng. Chem.*, 28(4), p. 399, 1936.
- _ Lockett, M. J., “Distillation tray fundamentals”, Cambridge University Press, 1986.
- _ Lockett, M. J.; Rahman, M. A.; Dhulesia, H. A., “The effect of entrainment on distillation tray efficiency”, *Chem. Engng. Sci.*, 38, p.661, 1983.
- _ Meszáros, I.; Fonyo, Z., “Computer evaluation of Parastillation Process”, *Chem. Eng. Comm.*, 97, p.75, 1990.

-
- _ Mizsey, P.; Meszáros, I.; Fonyo, Z., “Computer evaluation of distillation process with parallel streams”, *Hungarian Journal Ind. Chem.*, 21, p.51, 1993.
- _ Murphree, E. V., “Rectifying column calculations with particular reference to N component mixtures”, *Ind. Engng. Chem.*, 17 (7), p.747, 1925.
- _ Naphtali, L. M.; Sandholm, D. P., “Multicomponent separation calculations by linearization”, *AIChE Journal*, 17(1), p.148, 1971.
- _ Ogboja, O.; Kuye, A., “A procedure for the design and optimisation of sieve trays”, *Trans. I. Chem. Eng.*, part A, 68 (9), 1990.
- _ Peters, M. S.; Timmerhaus, K. D., “Plant design and Economics for Chemical Engineers”, McGraw Hill, 4^a ed., 1991.
- _ Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E., “The properties of gases and liquids”, McGraw Hill, 4^a ed., 1987.
- _ Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Sherwood, T. K., “The properties of gases and liquids”, McGraw Hill, 3^a ed., 1977.
- _ Smith, V.C.; Delnicki, W.V., “Optimum sieve tray design”, *Chem. Engng. Progr.*, 71 (8), p. 68, 1975.
- _ Standart, G. L., “Studies on distillation – V Generalized definition of a theoretical plate or stage of contacting equipment”, *Chem.Eng.Sci.*, 20, p.611, 1965.
- _ Treybal, R. E., “Mass tranfer operations”, McGraw Hill, 3^a ed., 1980.

Apêndice I - Resolução dos sistemas de equações

AI.1 - Resolução do sistema de equações da coluna de Para-destilação

O conjunto de equações algébricas não-lineares para a coluna de Para-destilação, definidos na seção 4.2 do capítulo 4, devem ser resolvidas para a determinação dos perfis de fluxo e composição na coluna. O vetor das funções discrepâncias (\mathbf{D}) é formado por todas as equações de balanço de massa, balanço de energia e relações de equilíbrio, sendo \mathbf{D}_n o vetor das funções em um determinado estágio n .

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} [\mathbf{D}_1] \\ [\mathbf{D}_2] \\ \vdots \\ [\mathbf{D}_N] \end{bmatrix} \quad \text{onde:} \quad [\mathbf{D}_n] = \begin{bmatrix} \mathbf{D}_{1(n,1)} \\ \mathbf{D}_{1(n,2)} \\ \vdots \\ \mathbf{D}_{1(n,M)} \\ \mathbf{D}_{2(n,1)} \\ \mathbf{D}_{2(n,2)} \\ \vdots \\ \mathbf{D}_{2(n,M)} \\ \mathbf{D}_{3(n)} \end{bmatrix} \quad (\text{I.1})$$

A solução do sistema de equações constituído pelas funções discrepâncias permite a obtenção dos valores dos elementos do vetor das variáveis independentes (\mathbf{x}), onde \mathbf{x}_n é o vetor das vazões molares nas fases líquida e vapor e da temperatura no estágio n .

$$\mathbf{x} = \begin{bmatrix} [\mathbf{x}_1] \\ [\mathbf{x}_2] \\ \vdots \\ [\mathbf{x}_N] \end{bmatrix} \quad \text{onde:} \quad [\mathbf{x}_n] = \begin{bmatrix} \mathbf{I}_{n,1} \\ \mathbf{I}_{n,2} \\ \vdots \\ \mathbf{I}_{n,M} \\ \mathbf{T}_n \\ \mathbf{v}_{n,1} \\ \mathbf{v}_{n,2} \\ \vdots \\ \mathbf{v}_{n,M} \end{bmatrix} \quad (\text{I.2})$$

A obtenção dos valores de todos os elementos do vetor \mathbf{x} implica no conhecimento da vazão e da composição dos produtos formados, dos perfis de temperatura e de composição ao longo da coluna e das quantidades de energia fornecida ao refeedor e liberada no condensador.

Como a solução do conjunto de equações algébricas não-lineares não pode ser obtida de forma analítica, propõem-se a solução do sistema de equações através da aplicação do método de Newton-Raphson generalizado, o qual transforma o conjunto de equações não-lineares em equações lineares.

A aplicação do método de Newton-Raphson a um sistema de equações algébricas não-lineares denotado por:

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}) = 0 \quad (\text{I.3})$$

consiste em expandir o conjunto de equações em Série de Taylor e truncar a expansão na segunda derivada, de tal modo que o sistema apresente a seguinte forma matricial:

$$\begin{bmatrix} \left(\frac{\partial \mathbf{F}_1}{\partial \mathbf{x}_1}\right)_c & \left(\frac{\partial \mathbf{F}_1}{\partial \mathbf{x}_2}\right)_c & \dots & \left(\frac{\partial \mathbf{F}_1}{\partial \mathbf{x}_n}\right)_c \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \left(\frac{\partial \mathbf{F}_n}{\partial \mathbf{x}_1}\right)_c & \left(\frac{\partial \mathbf{F}_n}{\partial \mathbf{x}_2}\right)_c & \dots & \left(\frac{\partial \mathbf{F}_n}{\partial \mathbf{x}_n}\right)_c \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} (\Delta \mathbf{x}_1)_c \\ \vdots \\ (\Delta \mathbf{x}_n)_c \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} \mathbf{F}_1(\mathbf{x})_c \\ \vdots \\ \mathbf{F}_n(\mathbf{x})_c \end{bmatrix} \quad (\text{I.4})$$

$$\text{e} \quad [\mathbf{x}]_{c+1} = [\mathbf{x}]_c + [\Delta \mathbf{x}]_c \quad (\text{I.4a})$$

onde $[\Delta \mathbf{x}]_c$ é o vetor de correção das variáveis calculado, que é adicionado ao vetor \mathbf{x}_c para obter os novos valores das variáveis \mathbf{x}_{c+1} . A matriz das derivadas na equação (I.4) é denominada de matriz Jacobiana e denotada por \mathbf{J} . Ela representa as derivadas parciais de todas as funções em relação a todas as variáveis, considerando todos os estágios.

Desta forma, de acordo com a notação anteriormente utilizada para as funções discrepâncias, temos:

$$\mathbf{J} = \frac{d\mathbf{D}}{d\mathbf{x}} = \begin{bmatrix} \frac{d[\mathbf{D}_1]}{d[\mathbf{x}_1]} & \frac{d[\mathbf{D}_1]}{d[\mathbf{x}_2]} & \dots & \frac{d[\mathbf{D}_1]}{d[\mathbf{x}_N]} \\ \frac{d[\mathbf{D}_2]}{d[\mathbf{x}_1]} & \frac{d[\mathbf{D}_2]}{d[\mathbf{x}_2]} & \dots & \frac{d[\mathbf{D}_2]}{d[\mathbf{x}_N]} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \frac{d[\mathbf{D}_N]}{d[\mathbf{x}_1]} & \frac{d[\mathbf{D}_N]}{d[\mathbf{x}_2]} & \dots & \frac{d[\mathbf{D}_N]}{d[\mathbf{x}_N]} \end{bmatrix} \quad (\text{I.5})$$

Cada elemento da matriz Jacobiana é determinado segundo:

$$\frac{d[\mathbf{D}_i]}{d[\mathbf{x}_j]} = \begin{bmatrix} \frac{d\mathbf{D}_{1,i,1}}{d\mathbf{l}_{j,1}} & \dots & \frac{d\mathbf{D}_{1,i,1}}{d\mathbf{l}_{j,M}} & \frac{d\mathbf{D}_{1,i,1}}{dT_j} & \frac{d\mathbf{D}_{1,i,1}}{d\mathbf{v}_{j,1}} & \dots & \frac{d\mathbf{D}_{1,i,1}}{d\mathbf{v}_{j,M}} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{d\mathbf{D}_{1,i,M}}{d\mathbf{l}_{j,1}} & \dots & \frac{d\mathbf{D}_{1,i,M}}{d\mathbf{l}_{j,M}} & \frac{d\mathbf{D}_{1,i,M}}{dT_j} & \frac{d\mathbf{D}_{1,i,M}}{d\mathbf{v}_{j,1}} & \dots & \frac{d\mathbf{D}_{1,i,M}}{d\mathbf{v}_{j,M}} \\ \frac{d\mathbf{D}_{2,i,1}}{d\mathbf{l}_{j,1}} & \dots & \frac{d\mathbf{D}_{2,i,1}}{d\mathbf{l}_{j,M}} & \frac{d\mathbf{D}_{2,i,1}}{dT_j} & \frac{d\mathbf{D}_{2,i,1}}{d\mathbf{v}_{j,1}} & \dots & \frac{d\mathbf{D}_{2,i,1}}{d\mathbf{v}_{j,M}} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{d\mathbf{D}_{2,i,M}}{d\mathbf{l}_{j,1}} & \dots & \frac{d\mathbf{D}_{2,i,M}}{d\mathbf{l}_{j,M}} & \frac{d\mathbf{D}_{2,i,M}}{dT_j} & \frac{d\mathbf{D}_{2,i,M}}{d\mathbf{v}_{j,1}} & \dots & \frac{d\mathbf{D}_{2,i,M}}{d\mathbf{v}_{j,M}} \\ \frac{d\mathbf{D}_{3,i}}{d\mathbf{l}_{j,1}} & \dots & \frac{d\mathbf{D}_{3,i}}{d\mathbf{l}_{j,M}} & \frac{d\mathbf{D}_{3,i}}{dT_j} & \frac{d\mathbf{D}_{3,i}}{d\mathbf{v}_{j,1}} & \dots & \frac{d\mathbf{D}_{3,i}}{d\mathbf{v}_{j,M}} \end{bmatrix} \quad (\text{I.6})$$

onde: $i = 1, 2, 3, \dots, N-1, N$

e

$j = 1, 2, 3, \dots, N-1, N$

A matriz Jacobiana para a coluna de Para-destilação é ligeiramente diferente da matriz tridiagonal de uma coluna de destilação e foi apresentada na equação (4.24). A solução do sistema de equações lineares torna-se simples, pois como a matriz J apresenta as mesmas características da matriz tridiagonal, ela pode ser decomposta pelo método de decomposição LU em um produto de dois fatores, ou seja:

$$[J] = [L] \cdot [U] \quad (I.7)$$

onde a matriz $[L]$ é uma matriz triangular inferior com sub-matrizes identidades na diagonal principal e a matriz $[U]$ consiste de uma matriz triangular superior.

Deste modo, o sistema de equações algébricas lineares representado na equação (I.4) reduz-se a:

$$[L]_c \cdot [U]_c \cdot [\Delta x]_c = -[D(x)]_c \quad (I.8)$$

Para a coluna de Para-destilação, os fatores L e U assumem as respectivas formas:

$$L = \begin{bmatrix} \mathbf{I} & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ [\beta_2] & \mathbf{I} & 0 & 0 & & & 0 & 0 \\ [\varepsilon_3] & [\beta_3] & \mathbf{I} & 0 & & & & 0 \\ 0 & [\varepsilon_4] & [\beta_4] & \mathbf{I} & & & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & & & \\ 0 & & & [\varepsilon_{N-2}] & [\beta_{N-2}] & \mathbf{I} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & & 0 & [\varepsilon_{N-1}] & [\beta_{N-1}] & \mathbf{I} & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & [\varepsilon_N] & [\beta_N] & \mathbf{I} \end{bmatrix} \quad (I.9)$$

$$\mathbf{U} = \begin{bmatrix}
 [\alpha_1] & [\mathbf{C}_1] & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\
 0 & [\alpha_2] & [\mathbf{C}_2] & 0 & & & 0 & 0 \\
 0 & 0 & [\alpha_3] & [\mathbf{C}_3] & & & & 0 \\
 0 & 0 & 0 & [\alpha_4] & [\mathbf{C}_4] & & & \vdots \\
 \vdots & & & & \ddots & \ddots & & \\
 0 & & & & & [\alpha_{N-2}] & [\mathbf{C}_{N-2}] & 0 \\
 0 & 0 & & & & 0 & [\alpha_{N-1}] & [\mathbf{C}_{N-1}] \\
 0 & 0 & 0 & \dots & & 0 & 0 & [\alpha_N]
 \end{bmatrix} \quad (\text{I.10})$$

sendo que \mathbf{I} é uma matriz identidade de ordem $2M+1$. Os valores das sub-matrizes α_n , β_n e ε_n são calculados através das seguintes equações:

$$\begin{aligned}
 [\alpha_1] &= [\mathbf{B}_1] \\
 [\alpha_2] &= [\mathbf{B}_2] - [\beta_2][\mathbf{C}_1] \\
 [\alpha_3] &= [\mathbf{B}_3] - [\beta_3][\mathbf{C}_2] \\
 &\vdots \\
 [\alpha_{N-2}] &= [\mathbf{B}_{N-2}] - [\beta_{N-2}][\mathbf{C}_{N-3}] \\
 [\alpha_{N-1}] &= [\mathbf{B}_{N-1}] - [\beta_{N-1}][\mathbf{C}_{N-2}] \\
 [\alpha_N] &= [\mathbf{B}_N] - [\beta_N][\mathbf{C}_{N-1}]
 \end{aligned} \quad (\text{I.11a})$$

$$\begin{aligned}
 [\beta_2] &= [\mathbf{E}_2][\alpha_1]^{-1} \\
 [\beta_3] &= [\mathbf{E}_3][\alpha_2]^{-1} \\
 [\beta_4] &= [\mathbf{E}_4][\alpha_3]^{-1} \\
 &\vdots \\
 [\beta_{N-1}] &= [\mathbf{E}_{N-1}][\alpha_{N-2}]^{-1} \\
 [\beta_N] &= [\mathbf{E}'_N][\alpha_{N-1}]^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[\mathbf{E}_3] &= -[\varepsilon_3][\mathbf{C}_1] \\
[\mathbf{E}_4] &= -[\varepsilon_4][\mathbf{C}_2] \\
[\mathbf{E}_5] &= -[\varepsilon_5][\mathbf{C}_3] \\
&\vdots \\
[\mathbf{E}_{N-1}] &= -[\varepsilon_{N-1}][\mathbf{C}_{N-3}] \\
[\mathbf{E}'_N] &= [\mathbf{E}_N] - [\varepsilon_N][\mathbf{C}_{N-2}]
\end{aligned} \tag{I.11b}$$

$$\begin{aligned}
[\varepsilon_3] &= [\mathbf{A}_3][\alpha_1]^{-1} \\
[\varepsilon_4] &= [\mathbf{A}_4][\alpha_2]^{-1} \\
[\varepsilon_5] &= [\mathbf{A}_5][\alpha_3]^{-1} \\
&\vdots \\
[\varepsilon_{N-1}] &= [\mathbf{A}_{N-1}][\alpha_{N-3}]^{-1} \\
[\varepsilon_N] &= [\mathbf{A}_N][\alpha_{N-2}]^{-1}
\end{aligned}$$

À medida que o cálculo iterativo prossegue a sub-matriz \mathbf{E} , que anteriormente só existia para os estágios 2 e N , vai sendo calculada para todos os estágios. Seu cálculo é facilitado pelo fato das sub-matrizes \mathbf{C}_n apresentarem um grande número de elementos nulos. A determinação das sub-matrizes β_n e ε_n é facilitada pela utilização do método de eliminação de Gauss para sistemas com a forma:

$$[\beta_n][\alpha_{n-1}] = [\mathbf{E}_n] \quad \text{ou} \quad [\varepsilon_n][\alpha_{n-2}] = [\mathbf{A}_n] \tag{I.12}$$

Uma vez determinados os elementos das matrizes \mathbf{L} e \mathbf{U} , a resolução do sistema de equações algébricas lineares torna-se fácil. Definindo a matriz \mathbf{G} conforme:

$$[\mathbf{G}] = [\mathbf{U}] \cdot [\Delta \mathbf{x}] \tag{I.13}$$

a equação (I.8) se reduz a:

$$[\mathbf{L}] \cdot [\mathbf{G}] = -[\mathbf{D}] \tag{I.14}$$

E a solução pode ser obtida com o auxílio das seguintes equações de recorrência:

$$\begin{aligned}
 [\mathbf{G}_1] &= [-\mathbf{D}_1] \\
 [\mathbf{G}_2] &= [-\mathbf{D}_2] - [\beta_2][\mathbf{G}_1] \\
 [\mathbf{G}_3] &= [-\mathbf{D}_3] - [\beta_3][\mathbf{G}_2] - [\varepsilon_3][\mathbf{G}_1] \\
 [\mathbf{G}_4] &= [-\mathbf{D}_4] - [\beta_4][\mathbf{G}_3] - [\varepsilon_4][\mathbf{G}_2] \\
 &\vdots \\
 [\mathbf{G}_{N-1}] &= [-\mathbf{D}_{N-1}] - [\beta_{N-1}][\mathbf{G}_{N-2}] - [\varepsilon_{N-1}][\mathbf{G}_{N-3}] \\
 [\mathbf{G}_N] &= [-\mathbf{D}_N] - [\beta_N][\mathbf{G}_{N-1}] - [\varepsilon_N][\mathbf{G}_{N-2}]
 \end{aligned} \tag{I.15}$$

Portanto, de acordo com a equação (I.13), os valores para correção das variáveis ($\Delta \mathbf{x}$) são determinados em cada estágio:

$$[\Delta \mathbf{x}] = [\mathbf{U}]^{-1} \cdot [\mathbf{G}]$$

$$\begin{aligned}
 [\Delta \mathbf{x}_N] &= [\alpha_N]^{-1} \cdot [\mathbf{G}_N] \\
 [\Delta \mathbf{x}_{N-1}] &= [\alpha_{N-1}]^{-1} \cdot \{[\mathbf{G}_{N-1}] - [\mathbf{C}_{N-1}] \cdot [\Delta \mathbf{x}_N]\} \\
 [\Delta \mathbf{x}_{N-2}] &= [\alpha_{N-2}]^{-1} \cdot \{[\mathbf{G}_{N-2}] - [\mathbf{C}_{N-2}] \cdot [\Delta \mathbf{x}_{N-1}]\} \\
 &\vdots \\
 [\Delta \mathbf{x}_2] &= [\alpha_2]^{-1} \cdot \{[\mathbf{G}_2] - [\mathbf{C}_2] \cdot [\Delta \mathbf{x}_3]\} \\
 [\Delta \mathbf{x}_1] &= [\alpha_1]^{-1} \cdot \{[\mathbf{G}_1] - [\mathbf{C}_1] \cdot [\Delta \mathbf{x}_2]\}
 \end{aligned} \tag{I.16}$$

AI.2 - Resolução do sistema de equações da coluna de Meta-destilação

Definidas as equações de balanço material, energético e relações de equilíbrio para a coluna de Meta-destilação, elas são agrupadas e a matriz Jacobiana é determinada segundo a equação (4.43). Através do método de decomposição LU, a matriz \mathbf{J} é decomposta na forma de um produto de duas matrizes:

$$[\mathbf{J}] = [\mathbf{L}] \cdot [\mathbf{U}]$$

$$\mathbf{L} = \begin{bmatrix} \mathbf{I} & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ [\beta_2] & \mathbf{I} & 0 & 0 & & & 0 & 0 & 0 \\ 0 & [\beta_3] & \mathbf{I} & 0 & & & & 0 & 0 \\ 0 & 0 & [\beta_4] & \mathbf{I} & & & & & 0 \\ \vdots & & & \ddots & \ddots & & & & \vdots \\ 0 & & & & [\beta_{N-3}] & \mathbf{I} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & & & 0 & [\beta_{N-2}] & \mathbf{I} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & & & 0 & 0 & [\beta_{N-1}] & \mathbf{I} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & [\beta_N] & \mathbf{I} \end{bmatrix} \quad (\text{I.17})$$

$$\mathbf{U} = \begin{bmatrix} [\alpha_1] & [\mathbf{E}_1] & [\mathbf{C}_1] & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & [\alpha_2] & [\mathbf{E}_2] & [\mathbf{C}_2] & 0 & 0 & & 0 & 0 \\ 0 & 0 & [\alpha_3] & [\mathbf{E}_3] & [\mathbf{C}_3] & 0 & & & 0 \\ 0 & 0 & 0 & [\alpha_4] & [\mathbf{E}_4] & [\mathbf{C}_4] & & & \\ \vdots & & & & \ddots & \ddots & \ddots & & \vdots \\ 0 & & & & & [\alpha_{N-3}] & [\mathbf{E}_{N-3}] & [\mathbf{C}_{N-3}] & 0 \\ 0 & 0 & & & & 0 & [\alpha_{N-2}] & [\mathbf{E}_{N-2}] & [\mathbf{C}_{N-2}] \\ 0 & 0 & 0 & & & 0 & 0 & [\alpha_{N-1}] & [\mathbf{E}'_{N-1}] \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & [\alpha_N] \end{bmatrix} \quad (\text{I.18})$$

onde \mathbf{I} é uma matriz identidade de ordem $2M+1$.

O sistema de equações algébricas lineares inicialmente representado na equação (I.4) torna-se:

$$[\mathbf{L}]_c \cdot [\mathbf{U}]_c \cdot [\Delta \mathbf{x}]_c = -\mathbf{A} \text{mot} \cdot [\mathbf{D}(\mathbf{x})]_c \quad (\text{I.19})$$

onde **Amot** é um fator de amortecimento utilizado neste caso para garantir a convergência do método iterativo. Este fator é um número que pode variar entre 0 e 1, e no caso das simulações efetuadas na coluna de Meta-destilação foram utilizados valores de **Amot** iguais a 0,80 ou em alguns casos 0,50.

Os valores das sub-matrizes α_n , β_n e ε_n nas equações (I.17) e (I.18) são calculados através das seguintes equações:

$$\begin{aligned}
 [\alpha_1] &= [\mathbf{B}_1] \\
 [\alpha_2] &= [\mathbf{B}_2] - [\beta_2][\mathbf{E}_1] \\
 [\alpha_3] &= [\mathbf{B}_3] - [\beta_3][\mathbf{E}_2] \\
 &\vdots \\
 [\alpha_{N-2}] &= [\mathbf{B}_{N-2}] - [\beta_{N-2}][\mathbf{E}_{N-3}] \\
 [\alpha_{N-1}] &= [\mathbf{B}_{N-1}] - [\beta_{N-1}][\mathbf{E}_{N-2}] \\
 [\alpha_N] &= [\mathbf{B}_N] - [\beta_N][\mathbf{E}'_{N-1}]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\beta_2] &= [\mathbf{A}_2][\alpha_1]^{-1} \\
 [\beta_3] &= [\mathbf{A}_3][\alpha_2]^{-1} \\
 [\beta_4] &= [\mathbf{A}_4][\alpha_3]^{-1} \\
 &\vdots \\
 [\beta_{N-1}] &= [\mathbf{A}_{N-1}][\alpha_{N-2}]^{-1} \\
 [\beta_N] &= [\mathbf{A}_N][\alpha_{N-1}]^{-1}
 \end{aligned} \tag{I.20}$$

$$\begin{aligned}
 [\mathbf{E}_2] &= -[\beta_2][\mathbf{C}_1] \\
 [\mathbf{E}_3] &= -[\beta_3][\mathbf{C}_2] \\
 [\mathbf{E}_4] &= -[\beta_4][\mathbf{C}_3] \\
 &\vdots \\
 [\mathbf{E}_{N-2}] &= -[\beta_{N-2}][\mathbf{C}_{N-3}] \\
 [\mathbf{E}'_{N-1}] &= [\mathbf{E}_{N-1}] - [\beta_{N-1}][\mathbf{C}_{N-2}]
 \end{aligned}$$

Observa-se à medida que o cálculo iterativo prossegue, que a matriz \mathbf{E} , anteriormente definida só para os estágios 1 e N-1, é progressivamente calculada para os demais estágios, sendo o seu cálculo facilitado pelo fato das sub-matrizes \mathbf{C}_n apresentarem grande quantidade de elementos nulos.

Pode-se definir agora a matriz \mathbf{G} , através da qual a resolução do sistema de equações fica simplificado. Desta forma de acordo com as equações (I.13) e (I.14), os valores para correção das variáveis ($\Delta \mathbf{x}$) podem ser obtidos com o auxílio das seguintes equações de recorrência:

$$\begin{aligned}
 [\mathbf{G}_1] &= [-\mathbf{D}_1] \\
 [\mathbf{G}_2] &= [-\mathbf{D}_2] - [\beta_2][\mathbf{G}_1] \\
 [\mathbf{G}_3] &= [-\mathbf{D}_3] - [\beta_3][\mathbf{G}_2] \\
 [\mathbf{G}_4] &= [-\mathbf{D}_4] - [\beta_4][\mathbf{G}_3] \\
 &\vdots \\
 [\mathbf{G}_{N-2}] &= [-\mathbf{D}_{N-2}] - [\beta_{N-2}][\mathbf{G}_{N-3}] \\
 [\mathbf{G}_{N-1}] &= [-\mathbf{D}_{N-1}] - [\beta_{N-1}][\mathbf{G}_{N-2}] \\
 [\mathbf{G}_N] &= [-\mathbf{D}_N] - [\beta_N][\mathbf{G}_{N-1}]
 \end{aligned} \tag{I.21}$$

$$[\Delta \mathbf{x}] = [\mathbf{U}]^{-1} \cdot [\mathbf{G}]$$

$$\begin{aligned}
 [\Delta \mathbf{x}_N] &= [\alpha_N]^{-1} \cdot [\mathbf{G}_N] \\
 [\Delta \mathbf{x}_{N-1}] &= [\alpha_{N-1}]^{-1} \cdot \{[\mathbf{G}_{N-1}] - [\mathbf{E}'_{N-1}] \cdot [\Delta \mathbf{x}_N]\} \\
 [\Delta \mathbf{x}_{N-2}] &= [\alpha_{N-2}]^{-1} \cdot \{[\mathbf{G}_{N-2}] - [\mathbf{E}_{N-2}] \cdot [\Delta \mathbf{x}_{N-1}] - [\mathbf{C}_{N-2}] \cdot [\Delta \mathbf{x}_N]\} \\
 [\Delta \mathbf{x}_{N-3}] &= [\alpha_{N-3}]^{-1} \cdot \{[\mathbf{G}_{N-3}] - [\mathbf{E}_{N-3}] \cdot [\Delta \mathbf{x}_{N-2}] - [\mathbf{C}_{N-3}] \cdot [\Delta \mathbf{x}_{N-1}]\} \\
 &\vdots \\
 [\Delta \mathbf{x}_3] &= [\alpha_3]^{-1} \cdot \{[\mathbf{G}_3] - [\mathbf{E}_3] \cdot [\Delta \mathbf{x}_4] - [\mathbf{C}_3] \cdot [\Delta \mathbf{x}_5]\} \\
 [\Delta \mathbf{x}_2] &= [\alpha_2]^{-1} \cdot \{[\mathbf{G}_2] - [\mathbf{E}_2] \cdot [\Delta \mathbf{x}_3] - [\mathbf{C}_2] \cdot [\Delta \mathbf{x}_4]\} \\
 [\Delta \mathbf{x}_1] &= [\alpha_1]^{-1} \cdot \{[\mathbf{G}_1] - [\mathbf{E}_1] \cdot [\Delta \mathbf{x}_2] - [\mathbf{C}_1] \cdot [\Delta \mathbf{x}_3]\}
 \end{aligned} \tag{I.22}$$

Apêndice II – Propriedades físicas e termodinâmicas

AII.1 - O cálculo do equilíbrio líquido-vapor para os sistemas estudados

Como mostrado na equação (4.14), o cálculo dos dados de equilíbrio líquido-vapor envolve a determinação dos coeficientes de fugacidade(ϕ_i) e dos coeficientes de atividade(γ_i), para todos os sistemas considerados no estudo dos processos alternativos. Os sistemas Benzeno/Tolueno e Etilbenzeno/Estireno são considerados ideais e ambos os coeficientes são considerados iguais a unidade. Os demais sistemas são considerados não-ideais, entretanto devido a operação das colunas a pressão atmosférica, a fase vapor pode ser assumida como ideal e portanto, uma boa aproximação consiste em considerar o coeficiente de fugacidade (ϕ_i) igual a unidade.

Entretanto os coeficientes de atividade (γ_i) para esses sistemas não-ideais são preditos através do modelo UNIQUAC. Os valores dos parâmetros dos componentes puros r , q e l , e os valores dos parâmetros binários a_{ij} estão listados nas tabelas AII.1a e AII.1b.

Tabela AII.1a - Parâmetros de componentes puros para o cálculo do coeficiente de atividade

Parâmetro	r	q	l
Água	0,920	1,40	-2,320
Etanol	2,106	1,97	-0,438
Metanol	1,432	1,43	-0,436
Propanol	1,879	1,66	0,195

Ref.: Gmehling e colaboradores (1982)

Tabela AII.1b - Parâmetros binários de UNIQUAC para o cálculo do coeficiente de atividade

Sistema	i	j	A_{ij}	A_{ji}
Metanol - Água	1	2	-181,0	289,6
Etanol - Água*	1	2	53,64	224,02
Metanol - Propanol*	1	2	-82,941	181,163

Ref.: Fredenslund e colaboradores (1977)

*Gmehling e colaboradores (1982)

Além dos coeficientes de fugacidade e atividade, é necessário também o cálculo da pressão de vapor de cada um dos componentes que constituem os sistemas ideais ou não-ideais. As pressões de vapor dos componentes puros são preditas através da equação de Antoine, a qual relaciona a pressão de vapor de um líquido puro a sua temperatura, segundo:

$$\log P_i^{\text{sat}} = A - \frac{B}{(T + C)} \quad (\text{II.1})$$

onde **A**, **B** e **C** são constantes que dependem do componente em consideração.

Os valores dessas constantes são tabelados para um grande número de componentes e facilmente encontrados na literatura. Para os componentes considerados nos sistemas estudados, os valores das constantes de Antoine estão listados na tabela AII.2. Esses valores aplicam-se aos casos em que a temperatura é expressa em °C e a pressão de vapor em mmHg.

Tabela AII.2 – Constantes de Antoine para o cálculo da pressão de vapor

Componente	A	B	C
Água	7,967	1668,21	228,0
Benzeno	6,906	1211,03	220,8
Estireno	6,9571	1445,58	209,44
Etilbenzeno	6,957	1424,26	213,21
Etanol	8,112	1592,86	226,18
Metanol	8,072	1574,99	238,71
Propanol	7,744	1437,69	198,46
Tolueno	6,955	1344,80	219,49

Ref.: Reid e colab. (1977); Gmehling e colab. (1982)

AII.2 - O cálculo das entalpias das fases líquida e vapor

Como visto anteriormente, a aplicação das equações de balanço de energia requer o conhecimento das entalpias das fases líquida e vapor. O cálculo destas entalpias, por sua vez, requer o conhecimento de determinadas propriedades.

A determinação da entalpia da fase líquida na equação (4.22a) é feita a partir do conhecimento da capacidade calorífica a pressão constante do líquido puro (C_P^L) na temperatura de referência T_o , isto é na temperatura de ebulição do componente mais volátil na mistura. Por outro lado, o cálculo da entalpia da fase vapor na equação (4.23a) requer o conhecimento da entalpia de vaporização do componente puro (ΔH_{vap}) e da capacidade calorífica a pressão constante do vapor puro (C_P^V), ambos na temperatura de referência T .

Na tabela AII.3 estão representados os valores de C_P^L , C_P^V e ΔH_{vap} para os componentes, nas respectivas temperaturas de referência dos sistemas estudados.

Tabela AII.3 – Entalpia de vaporização e capacidades caloríficas da fase líquida e vapor

Componente	C_P^L (cal/mol K)	C_P^V (cal/mol K)	ΔH_{vap} (cal/mol)
Água	18,923	8,705	9792,69
Benzeno	34,434	25,402	7220,10
Etanol	37,901	18,670	9363,96
Metanol	30,762	11,726	8744,39
Propanol	43,598	25,664	9947,11
Tolueno	41,450	34,479	8219,38

Ref.: Reid e colaboradores (1977, 1987)

AII.3 – O cálculo da eficiência

Para a determinação da eficiência de Murphree é necessário calcular as unidades de transferência de massa entre as fases. Isso implica em prever os coeficientes de transferência de massa da fase líquida e vapor, respectivamente $k_{L,a}$ e $k_{G,a}$, e o tempo de contato entre as fases. Indiretamente, os coeficientes de difusão das fases necessitam ser determinados.

Na predição do coeficiente de difusão da fase vapor utilizou-se a correlação derivada por Chapman e Enskog e apresentada por Reid (1987). A predição do coeficiente de difusão da fase líquida foi feita segundo a correlação de King, Hsueh e Mao, também apresentada por Reid (1987). Entretanto, como essa última correlação é válida apenas para misturas binárias a diluição infinita, através da correlação de Vignes foi possível considerar o efeito da concentração em toda a faixa de distribuição molar ao longo da coluna:

$$D_{AB} = (D_{AB}^0)^{x_B} \cdot (D_{BA}^0)^{x_A} \quad (\text{II.2})$$

_ Correlação de Chapman e Enskog:

$$D_{AB} = 1,858 \cdot 10^{-3} T^{3/2} \frac{(M_A + M_B / M_A \cdot M_B)^{1/2}}{P \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_D} \quad (\text{II.3})$$

onde σ_{AB} é conhecido como a distância média intermolecular e Ω_D é o parâmetro de colisão difusional calculado a partir dos parâmetros de Lennard-Jones (ϵ/k) apresentados em Reid (1977). Ambos são determinados para cada componente como uma característica das forças intermoleculares que atuam no sistema.

_ Correlação de King, Hsueh e Mao a diluição infinita:

$$D_{AB}^{\circ} = 4,4 \cdot 10^{-8} \frac{T}{\eta} \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{1/6} \left(\frac{\Delta H_{\text{vap B}}}{\Delta H_{\text{vap A}}} \right)^{1/2} \quad (\text{II.4})$$

Assim, para a determinação desses coeficientes de difusão são necessários as especificações de alguns parâmetros como a massa molar dos componentes, as temperaturas de ebulição e crítica, os volumes molares, e os potenciais relativos às forças intermoleculares. Esses valores são apresentados na tabela AII.4.

Tabela AII.4 – Parâmetros para predição dos coeficientes de difusão

Componente	Massa Molar (g/mol)	Temp. Ebulição (K)	Temp. Crítica (K)	Volume Molar (cm ³ /mol)	distância intermolecular (Å)	ϵ/k (K)
Água	18,015	373,2	647,3	56,0	2,641	809,1
Benzeno	78,114	353,3	562,1	259,0	5,349	412,3
Estireno	104,152	418,3	647,0	369,7	5,929	540,3
Etilbenzeno	106,168	409,3	617,1	374,0	6,027	519,88
Etanol	46,069	351,5	516,2	167,0	4,530	362,6
Metanol	32,042	337,8	512,6	118,0	3,626	481,8
Propanol	60,096	370,4	536,7	218,5	4,549	576,7
Tolueno	92,114	383,8	591,7	316,0	5,799	441,4

Ref.: Reid e colaboradores (1977, 1987)