

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
LABORATÓRIO DE DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO

**DESENVOLVIMENTO DO MODELO DINÂMICO DE
ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO E SIMULAÇÃO DE
COLUNAS DE DESTILAÇÃO CONVENCIONAL E
EXTRATIVA**

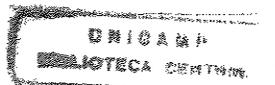
Maria Helena Pescarini

Orientadora: Maria Regina Wolf Maciel

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

Dezembro – 1999

Campinas - SP



BADE BC
CHAMADA :
Ex.
BC/ 40510
C. 228/00
C D
CO 511,00
TA 15/03/00
CPD

CM-0014009B-1

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

P436d Pescarini, Maria Helena
Desenvolvimento do modelo dinâmico de estágios de não equilíbrio e simulação de colunas de destilação convencional e extrativa / Maria Helena Pescarini.-- Campinas, SP: [s.n.], 1999.

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

1. Destilação - Simulação (Computadores). 2. Termodinâmica de sistemas em não-equilíbrio. 3. Separação (Tecnologia). I. Maciel, Maria Regina Wolf. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida por Maria Helena Pescarini e aprovada pela Comissão Julgadora em 16/12/1999.

A handwritten signature in black ink, written in a cursive style, positioned above a horizontal line. The signature appears to read 'Profª Drª Maria Regina Wolf Maciel'.

Profª Drª Maria Regina Wolf Maciel

Tese de Doutorado defendida e aprovada em 16 de dezembro de 1999
pela Banca Examinadora constituída pelos Professores Doutores:



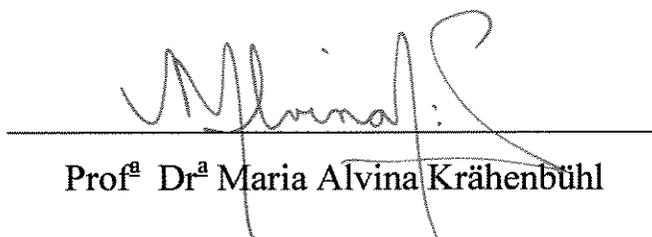
Prof^a Dr^a Maria Regina Wolf Maciel (orientadora)



Prof. Dr. Antônio André Chivanga Barros



Prof. Dr. Roberto Guardani



Prof^a Dr^a Maria Alvina Krähenbühl



Prof. Dr. Antônio Carlos Luz Lisboa

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

dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

À Deus que fez com que este trabalho acontecesse.

À Prof^a Dr^a Maria Regina Wolf Maciel, pela amizade e orientação ao longo deste trabalho.

Aos meus pais, por acreditarem na minha capacidade e investirem amor, tempo e suas vidas na minha vida.

À minha irmã Cristina, pelo seu importante apoio na elaboração final deste trabalho.

À família Imai, por todo carinho e amizade demonstrados em todos os momentos.

À todos os meus parentes e amigos que estiveram torcendo por mais esta vitória.

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

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

SUMÁRIO

RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	xi
NOMENCLATURA.....	xiii
1 OBJETIVOS DESTE TRABALHO DE TESE.....	1
2 ESTADO DA ARTE E CONTEXTO DA MODELAGEM DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO.....	4
2.1 INTRODUÇÃO.....	4
2.2 CONCEITO DE EFICIÊNCIA NA MODELAGEM DE ESTÁGIOS DE EQUILÍBRIO.....	4
2.3 TRABALHOS DESENVOLVIDOS UTILIZANDO O CONCEITO DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO.....	8
2.4 SISTEMAS ESTUDADOS UTILIZANDO O CONCEITO	

DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO.....	11
2.5 CONCLUSÃO.....	14
3 DESTILAÇÃO MULTICOMPONENTE NO ESTADO ESTACIONÁRIO.....	15
3.1 MODELAGEM DE ESTÁGIOS DE EQUILÍBRIO.....	15
3.1.1 Introdução.....	15
3.1.2 Conceito de Estágio de Equilíbrio.....	16
3.1.3 Equacionamento.....	18
3.1.3.1 Modelagem no Refervedor.....	19
3.1.3.2 Modelagem no Condensador.....	21
3.1.4 Funções e Variáveis.....	24
3.1.5 Método de Resolução do Sistema de Equações.....	24
3.1.5.1 Método de Newton-Raphson.....	25
3.1.6 Desenvolvimento do Algoritmo e Software EQUILIBR.....	30
3.1.6.1 Entrada de Dados.....	30
3.1.6.2 Estimativa Inicial dos Perfis de Composição e Temperatura.....	32
3.1.6.3 Cálculo das Propriedades Termodinâmicas e Constante de Equilíbrio.....	32
3.1.6.4 Resolução do Sistema de Equações e Método de Convergência.....	32
3.1.6.5 Verificação da Convergência.....	32
3.1.7 Conclusão.....	33
3.2 MODELAGEM DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO.....	33
3.2.1 Introdução.....	33
3.2.2 Conceito de Estágio de Não Equilíbrio.....	34
3.2.3 Equacionamento.....	36

3.2.3.1	Modelagens no Refervedor e Condensador.....	39
3.2.4	Funções e Variáveis.....	39
3.2.5	Método de Resolução do Sistema de Equações.....	40
3.2.6	Descrição do Algoritmo e Software DISNON.....	41
3.2.6.1	Entrada de Dados.....	43
3.2.6.2	Estimativa Inicial dos Perfis de Composição e Temperatura.....	44
3.2.6.3	Cálculo das Propriedades Termodinâmicas e Fluxos de Transferência de Massa e Energia.....	45
3.2.6.4	Resolução do Sistema de Equações e Método de Convergência.....	45
3.2.6.5	Verificação da Convergência.....	46
3.2.7	Conclusão.....	46
3.3	RESULTADOS E COMPARAÇÕES DAS MODELAGENS DE ESTÁGIOS DE EQUILÍBRIO E NÃO EQUILÍBRIO.....	47
3.3.1	Introdução.....	47
3.3.2	Comparação dos Perfis Obtidos na Modelagem de Estágios de Equilíbrio e Não Equilíbrio.....	48
3.3.3	Comparação do Número de Estágios Necessários para uma Determinada Separação.....	53
3.3.4	Comparação do Tempo Computacional.....	54
3.3.5	Influência do Diâmetro no Tempo de Contato.....	55
3.3.6	Influência dos Coeficientes de Transferência de Massa e Energia nos Perfis Obtidos.....	56
3.3.6.1	Influência dos Coeficientes de Transferência de Massa Binários na Fase Vapor.....	56
3.3.6.2	Influência dos Coeficientes de Transferência de Massa Binários na Fase Líquida.....	62
3.3.6.3	Influência dos Coeficientes de Transferência de Energia na Fase Vapor.....	66

3.3.6.4	Influência dos Coeficientes de Transferência de Energia na Fase Líquida.....	70
3.3.6.5	Influência dos Coeficientes de Transferência de Energia na Fases Líquida e Vapor nos Calores do Refervedor e Condensador.....	72
3.3.7	Comparação dos Perfis Obtidos na Modelagem de Estágios de Equilíbrio e Não Equilíbrio para o Sistema Ideal Estudado neste Trabalho.....	73
3.3.7.1	Especificação de Vazão de Destilado e Razão de Refluxo..	80
3.3.7.2	Especificação de Vazão de Destilado e Fração Molar de n-hexano no Destilado.....	86
3.3.8	Comparação dos Perfis Obtidos na Modelagem de Estágios de Equilíbrio e Não Equilíbrio para o Sistema Não Ideal Estudado neste Trabalho.....	91
3.3.9	Conclusão.....	99
4	DESTILAÇÃO MULTICOMPONENTE NO REGIME TRANSIENTE.....	105
4.1	MODELAGEM DINÂMICA DE ESTÁGIOS DE EQUILÍBRIO.....	105
4.1.1	Introdução.....	105
4.1.2	Equacionamento.....	106
4.1.2.1	Modelagem do Refervedor e Condensador.....	110
4.1.3	Funções e Variáveis.....	113
4.1.4	Métodos de Resolução do Sistema de Equações.....	114
4.1.4.1	Resolução Seqüencial.....	118
4.1.4.1.1	Sistema de Equações Algébricas.....	118
4.1.4.1.2	Sistema de Equações Diferenciais.....	121
4.1.4.1.2.1	Subrotina LSODES.....	121
4.1.4.2	Resolução Simultânea.....	122
4.1.4.2.1	Subrotina DDASSL.....	122

4.1.4.3	Comparação dos Métodos de Resolução da Modelagem Dinâmica de Equilíbrio.....	125
4.1.5	Redução do Tempo Computacional Gasto.....	130
4.1.6	Verificação do Passo de Integração.....	133
4.1.7	Resposta Inversa.....	134
4.1.8	Comparação dos Perfis Obtidos Considerando os Balanços de Energia na Forma Algébrica e na Forma Diferencial.....	138
4.1.9	Verificação da Influência do Diâmetro no Tempo de Estabilização.....	142
4.1.10	Comparação dos Perfis Obtidos pelos Softwares EQUILIBR e DINAMICO.....	143
4.1.11	Conclusão.....	147
4.2	MODELAGEM DINÂMICA DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO.....	148
4.2.1	Introdução.....	148
4.2.2	Equacionamento.....	148
4.2.2.1	Modelagem Dinâmica no Refervedor e no Condensador.....	154
4.2.2.2	Relações de Transporte.....	155
4.2.2.2.1	Fluxo de Transferência de Massa.....	155
4.2.2.2.1.1	Coeficientes de Transferência de Massa na Fase Vapor.....	157
4.2.2.2.1.2	Coeficientes de Transferência de Massa na Fase Líquida.....	159
4.2.2.2.2	Fluxo de Transferência de Energia.....	162
4.2.2.2.2.1	Coeficientes de Transferência de Energia na Fase Vapor.....	164
4.2.2.2.2.2	Coeficientes de Transferência de Energia na Fase Líquida.....	165
4.2.2.2.3	Propriedades Físicas, de Transporte e Termodinâmicas.....	166
4.2.2.2.4	Características do Prato.....	168
4.2.2.2.5	Equação de Francis.....	170

4.2.3	Variáveis e Funções.....	172
4.2.4	Método de Resolução.....	174
4.2.5	Desenvolvimento do Algoritmo e Software DISNOD.....	175
4.2.6	Conclusão.....	177
5	SIMULAÇÃO E RESULTADOS.....	179
5.1	INTRODUÇÃO.....	179
5.2	COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PELOS SOFTWARES DISNON E DISNOD.....	180
5.3	COMPARAÇÃO DOS PERFIS DINÂMICOS DA MODELAGEM DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO E DA MODELAGEM DE ESTÁGIOS DE EQUILÍBRIO.....	182
5.3.1	Introdução.....	182
5.3.2	Diferentes Perturbações no Sistema Estudado.....	183
5.3.2.1	Perturbação na Vazão da Alimentação.....	184
5.3.2.2	Perturbação na Composição e na Temperatura da Alimentação.....	198
5.3.2.3	Perturbação na Vazão de Refluxo.....	210
5.3.2.4	Perturbação no Calor no Refervedor.....	218
5.3.3	Perturbações em Sistemas com Diferentes Especificações.....	225
5.3.3.1	Especificação 1 – razão de refluxo e vazão de destilado.....	226
5.3.3.2	Especificação 2 – vazão de destilado e fração molar de n-hexano no destilado.....	233
5.3.4	Comparação do Tempo Computacional Gasto.....	239
5.3.5	Conclusão.....	240
5.4	COMPARAÇÃO DOS PERFIS DINÂMICOS DA MODELAGEM DE	

ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO CONSIDERANDO O BALANÇO DE ENERGIA NAS FORMAS ALGÉBRICA E DIFERENCIAL.....	241
5.5 CONCLUSÃO.....	244
6 DESTILAÇÃO EXTRATIVA.....	246
6.1 INTRODUÇÃO.....	246
6.1.1 Vantagens da Destilação Extrativa.....	249
6.2 PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA NO ESTADO ESTACIONÁRIO.....	251
6.3 PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA NO REGIME TRANSIENTE.....	252
6.3.1 Perturbações na Vazão de Refluxo.....	253
6.3.2 Perturbações no Calor no Refervedor.....	269
6.3.3 Perturbações na Vazão de Alimentação do Azeótropo Binário	282
6.3.4 Perturbações na Vazão de Alimentação de Solvente.....	293
6.3.5 Perturbações na Composição do Solvente Alimentado.....	304
6.4 CONCLUSÃO.....	309
7 SIMPLIFICAÇÕES NA MODELAGEM DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO.....	311
7.1 INTRODUÇÃO.....	311
7.2 DESCONSIDERAÇÃO DA RESISTÊNCIA NA FASE LÍQUIDA.....	312

7.3	CONSIDERAÇÃO DO EQUILÍBRIO TÉRMICO.....	319
7.4	DESCONSIDERAÇÃO DA RESISTÊNCIA NA FASE LÍQUIDA E CONSIDERAÇÃO DO EQUILÍBRIO TÉRMICO.....	332
7.5	CONCLUSÃO.....	334
8	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	335
8.1	CONCLUSÕES.....	335
8.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	340
9	BIBLIOGRAFIA.....	xix
10	ANEXOS.....	xxx
10.1	SUBROTINA LSODES.....	xxx
10.2	SUBROTINA DDASSL.....	xxxvii

RESUMO

A destilação é um dos processos de separação mais freqüentemente encontrados nas indústrias química e petroquímica. O elevado número de trabalhos nesta área é um reflexo da sua importância técnico-econômica e do seu interesse acadêmico. A simulação de processos de separação, em particular, a simulação de colunas de destilação, é uma das partes essenciais dos simuladores de processos. Entretanto, os programas de simulação de colunas de destilação são, geralmente, baseados na modelagem segundo o conceito de estágios de equilíbrio.

Devido às imprecisões inerentes ao conceito de eficiência, surgiu a necessidade de modelagens mais realistas no estado estacionário e regime transiente, que levassem em conta a transferência simultânea de massa e energia.

A chave do modelo de estágios de não equilíbrio é que as equações de conservação de massa e energia são escritas para cada fase independentemente e interligadas pelas equações de transporte que descrevem as transferências simultâneas de massa e energia na interface.

A modelagem de estágios de não equilíbrio, nos vários trabalhos existentes sobre o tema, vem demonstrando seu grande potencial na simulação de colunas de destilação multicomponente no estado estacionário e regime transiente. Entretanto, ainda são escassos os trabalhos utilizando a modelagem dinâmica dos processos.

Dentro deste contexto e considerando-se a linha de pesquisa do Laboratório de Desenvolvimentos de Processos de Separação (LDPS) foi desenvolvido este trabalho, cujos objetivos são: desenvolver a modelagem dinâmica segundo o conceito de estágios de não

equilíbrio dos processos de destilação convencional e extrativa, desenvolver um algoritmo de cálculo rigoroso e robusto e, finalmente, comparar as modelagens de estágios de não equilíbrio e de equilíbrio no estado estacionário e no regime transiente.

Pretende-se ter, nesse trabalho, uma referência ao se trabalhar com o processo de destilação multicomponente nos seguintes aspectos: mostrar minuciosamente as equações que descrevem o processo de destilação, os métodos de resolução utilizados, as técnicas numéricas abordadas para resolução do sistema de equações, as subrotinas matemáticas mais modernas empregadas, os tipos de resultados em cada caso, comportamentos e perfis gerados, além das vantagens e desvantagens de ambas as modelagens, tanto no estado estacionário quanto no regime transiente.

Nesse trabalho é mostrado todo o desenvolvimento dos softwares EQUILIBR, DISNON, DINAMICO e DISNOD, utilizados para a simulação de colunas de destilação multicomponente considerando as modelagens de estágios de equilíbrio e não equilíbrio, no estado estacionário e no regime transiente.

Tanto para o sistema ideal, n-hexano, n-heptano e n-octano, estudado na destilação convencional, como para o sistema não ideal, etanol, água e etilenoglicol, estudado na destilação extrativa, os modelos de estágios de não equilíbrio e de equilíbrio tiveram diferentes respostas dinâmicas e, em muitos casos, atingiram diferentes novos estados estacionários.

ABSTRACT

Distillation is one of the most frequently used processes in chemical and petrochemical industries. The high number of works in this area is an indication of its technical and economical importance, as well as its academic interest. The simulation of separation processes, in particular the simulation of distillation columns, is an essential part of process simulators. However, the computer aided tools currently available for the simulation of distillation columns are generally based on the idealized concept of equilibrium stage.

Because of the inherent imprecisions of the efficiency concept, the need for more realistic models has emerged in steady state and transient regime, which account for simultaneous mass and energy transfers.

The key of the nonequilibrium stage model is that the mass and energy conservation equations are written for each phase independently and connected by the transport equations which describe the simultaneous mass and energy transfers in the interface.

The several existing works about nonequilibrium stage model demonstrate its high potential in the simulation of multicomponent distillation columns on steady state and transient regime. However, there are not many works employing the nonequilibrium stage model in dynamic simulations.

Considering the context described and the research line of the Laboratory of Separation Process Development, this work was developed with the following goals: to develop the dynamic nonequilibrium stage model to simulate the conventional and

extractive distillation processes, to develop a rigorous and robust algorithm and, finally, to compare the nonequilibrium and equilibrium stage models in steady state and transient regime.

The intention is having, in this work, a reference when working with multicomponent distillation processes in the following aspects: describing distillation process equations, solving methods used, numerical techniques to solve the equation system, most modern mathematical routines employed, type of results in each case, besides the advantages and disadvantages of the models, in both steady state and transient regime.

In this work, it is shown the development of the softwares EQUILIBR, DISNON, DINAMICO e DISNOD, used to simulate multicomponent distillation columns considering the equilibrium and the nonequilibrium stage models in steady state and transient regime.

For both, the ideal system, n-hexane, n-heptane e n-octane, studied in the conventional distillation, and for the nonideal system, ethanol, water, ethylenoglycol, studied in the extractive distillation, the nonequilibrium and the equilibrium stage models had different dynamic responses and achieved different new steady states.

NOMENCLATURA

a	área interfacial (cm^2)
A	matriz das derivadas das equações do prato i em relação às variáveis do prato i-1
AREA	área de borbulhamento (cm^2)
ATOL	parâmetro de tolerância absoluta utilizado na subrotina LSODES
B	matriz das derivadas das equações do prato i em relação às variáveis do prato i
BE	função do Balanço de Energia
BM	função do Balanço de Massa
BU	produto de fundo (mol/s)
ct	condutividade térmica ($\text{J}/(\text{cm.s.K})$)
C	matriz das derivadas das equações do prato i em relação as variáveis do prato i+1
CJ	escalar fixado no cálculo do jacobiano na subrotina JAC
CF	função do cálculo do fluxo de líquido
Cp	capacidade calorífica a pressão constante ($\text{J}/(\text{mol.K})$)
d	diâmetro do prato (cm)
D	matriz das funções discrepância
DELTA	vetor “output” para FEX utilizado na subrotina DDASSL
DEST	vazão de destilado (mol/s)
DIF	difusividade binária (cm^2/s)

e	taxa de energia pontual ($J/(cm^2.s)$)
esp	tipo de especificação
Ef	eficiência
EM	espaçamento médio para o fluxo do líquido (cm)
f	função
F	fluxo molar total (moles/s)
FD	funções discrepância
FEX	subrotina que descreve o sistema de equações a ser resolvido
F ^F	fator F - produto do fluxo volumétrico de vapor por unidade de área de borbulhamento e a raiz quadrada da densidade do gás ($g^{1/2}/(cm^{1/2}.s)$)
F ^{Francis}	fluxo de líquido calculado pela equação de Francis (moles/s)
FKV	fração de vapor na alimentação
FLL	fluxo do componente na fase líquida (moles/s)
FMI	fração molar do componente mais volátil no destilado
FM ^{nc}	fração molar do componente menos volátil no produto de fundo
FSTR	fluxo do componente na alimentação (moles/s)
FUNCV	subrotina que descreve as equações algébricas e chamada pela subrotina FEX
FVV	fluxo do componente na fase vapor (moles/s)
G	elemento da matriz geral G
G	matriz geral
G ^A	matriz do fator de fluxo na fase vapor
G ^B	matriz dos coeficientes de transferência de massa invertidos ($cm^2.s/mol$)
G ^C	matriz dos fatores termodinâmicos
G ^D	matriz de correção de fluxo finito
G ^E	matriz do fator de fluxo na fase líquida
h	entalpia do componente puro (J/mol)
H	entalpia total (J/s)
\bar{H}	entalpia parcial molar (J/mol)
hc	coeficiente de transferência de energia ($J/(cm^2.s.K)$)
HF	entalpia total da alimentação (J/s)

HLC	entalpia da fase líquida calculada (J/s)
Hmin	passo mínimo permitido na subrotina LSODES
Hmax	passo máximo permitido na subrotina LSODES
Ho	tamanho do primeiro passo determinado pela subrotina LSODES
Hu	último passo em t utilizado com sucesso pela subrotina LSODES
HU	acúmulo do líquido
HW	altura do vertedor (cm)
IDID	parâmetro utilizado na subrotina DDASSL
INFO	parâmetro utilizado na subrotina DDASSL
IPAR	parâmetro utilizado na subrotina DDASSL
IRES	parâmetro utilizado na subrotina DDASSL
istate	índice utilizado para informar a situação do cálculo na subrotina LSODES
Itask	índice que especifica a tarefa a ser cumprida na subrotina LSODES
ITOL	indicador do tipo de controle do erro na subrotina LSODES
lopt	índice que especifica se há “inputs” opcionais em uso na subrotina LSODES
Iwork	matriz de trabalho com valores inteiros utilizada na subrotina LSODES
JAC	nome da subrotina para a matriz jacobiana
K	coeficiente de transferência de massa multicomponente ($\text{mol}/(\text{cm}^2.\text{s})$)
kb	coeficiente de transferência de massa binário ($\text{mol}/(\text{cm}^2.\text{s})$)
Keq	constante de equilíbrio
Le	número de Lewis
Lenrat	parâmetro que fixa tipo de precisão na subrotina LSODES
Lenrw	tamanho de rwork utilizado na subrotina LSODES
L ^F	fluxo volumétrico de líquido por unidade de espaçamento médio para o fluxo do líquido (cm^2/s)
Liw	tamanho de iwork utilizado na subrotina LSODES
Lrw	tamanho declarado de rwork
LW	comprimento da vertedor (cm)
m	acúmulo molar (mol)
maxord	ordem máxima da equação BDF

mf	parâmetro utilizado na subrotina LSODES para definir o tipo de método de resolução dependendo da rigidez do sistema
mv	acúmulo volumétrico (cm^3)
Mxstep	número máximo de passos permitido para uma chamada na subrotina LSODES
n	taxa de transferência de massa pontual ($\text{mol}/(\text{cm}^2.\text{s})$)
N	fluxo total de transferência de massa entre as fases (mol/s)
nc	número de componentes
neq	número de equações
nnz	número de elementos diferentes de zero na matriz jacobiana calculada na subrotina LSODES
nst	número de estágios
P	pressão (atm)
PD	matriz onde são armazenados os elementos do jacobiano
PM	peso molecular (g/mol)
p^{VAP}	pressão de vapor (atm)
q	taxa de calor condutivo ($\text{J}/(\text{cm}^2.\text{s})$)
Q	calor removido (J/s)
QC	calor do condensador (J/s)
QR	calor do refeedor (J/s)
RE	função das Relações de Equilíbrio
RF	função das relações entre os fluxos
RFLX	razão de refluxo
RPAR	parâmetro utilizado na subrotina DDASSL
RTOL	parâmetro de tolerância relativa utilizado na subrotina LSODES
Rwork	matriz de trabalho com valores reais utilizada na subrotina LSODES
S	fluxo total na saída lateral (moles/s)
SX	função do somatório das frações molares na fase líquida
SY	função do somatório das frações molares na fase vapor
t	tempo (s) – variável independente
t^0 ou t^{inicial}	tempo inicial (s)

t^{final}	tempo final (s)
t^{pert}	tempo em que ocorre a perturbação (s)
t^{L}	tempo de contato da fase líquida (s)
T	temperatura (K)
t_{crit}	ponto crítico da variável independente utilizado na subrotina LSODES
TOUT	passo (s)
TSTOP	critério de parada utilizado na subrotina DDASSL
VB	acúmulo volumétrico no refeedor (cm^3)
VC	acúmulo volumétrico no condensador (cm^3)
VRFLX	vazão de refluxo (moles/s)
x	fração molar no seio da fase líquida
X	matriz das variáveis independentes
y	fração molar no seio da fase vapor
Y	vetor dos valores das variáveis dependentes
Y'	vetor das derivadas das variáveis dependentes em relação ao tempo
YDOT	matriz de armazenagem das equações diferenciais utilizada na subrotina FEX na subrotina LSODES
YPRIME	matriz de armazenagem das equações diferenciais utilizada na subrotina FEX na subrotina DDASSL
Z_{L}	distância percorrida pelo líquido
α	difusividade térmica (cm^2/s)
α°	parâmetro fixado pela subrotina DDASSL na equação BDF
β	fator de correção do fluxo de transferência de calor
β_0	parâmetro fixado pela subrotina DDASSL na equação BDF
ε	fluxo total de transferência de energia entre as fases (J/s)
ϕ	coeficiente de fugacidade
γ	coeficiente de atividade
μ	viscosidade (centipoise)
ρ	densidade (g/cm^3)

SUBSCRITO

i, ii	estágio
j, jj, k, kk	componente
T	total

SOBRESCRITO

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

CAPÍTULO 1

OBJETIVOS DESTE TRABALHO DE TESE

A destilação é um dos processos de separação mais freqüentemente encontrados nas indústrias química e petroquímica. O elevado número de trabalhos nesta área é um reflexo da sua importância técnico-econômica e do seu interesse acadêmico; entretanto, os programas de simulação de colunas de destilação são geralmente baseados na modelagem de estágios de equilíbrio.

Na destilação, ocorre a transferência simultânea de massa e calor entre as fases líquida e vapor em cada prato, a qual, normalmente, é caracterizada pelo equilíbrio termodinâmico entre as fases. Este equilíbrio termodinâmico é o fator que impõe o uso do conceito de eficiência de estágios, necessário para relacionar os números de estágios reais e teóricos.

Ferramentas computacionais disponíveis para a simulação de colunas de destilação são, geralmente, baseadas na modelagem de estágios de equilíbrio que é bem conhecida.

Devido às imprecisões inerentes ao conceito de eficiência, surgiu a necessidade de uma modelagem mais realista, nos estados estacionário e dinâmico, que levasse em conta as transferências simultâneas de massa e energia, eliminando completamente o conceito de eficiência.

Os principais objetivos deste trabalho de tese são:

-
- Apresentação das modelagens de estágios de equilíbrio e estágios de não equilíbrio no estado estacionário, bem como dos algoritmos desenvolvidos.
 - Comparação dos resultados obtidos para as modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio no estado estacionário.
 - Adequação do software DISNON, desenvolvido para a simulação de colunas de destilação multicomponente no estado estacionário utilizando o modelo de estágios de não equilíbrio, para geração de perfis iniciais de colunas de destilação multicomponente (convencional e extrativa) para suportar todos os tipos de especificações de interesse para o estudo dinâmico.
 - Desenvolvimento do modelo dinâmico segundo o conceito de estágios de equilíbrio para colunas de destilação convencional e extrativa.
 - Apresentação do algoritmo utilizado no software DINAMICO, desenvolvido para a simulação dinâmica de colunas de destilação multicomponente convencional e extrativa utilizando a modelagem de estágios de equilíbrio. Neste aspecto, serão abordadas técnicas numéricas para resolução dos sistemas de equações algébricas e diferenciais (DAE) simultaneamente e seqüencialmente, utilizando-se das rotinas matemáticas mais modernas disponíveis na literatura.
 - Desenvolvimento do modelo dinâmico segundo o conceito de estágios de não equilíbrio para colunas de destilação multicomponente convencional e extrativa.
 - Apresentação do algoritmo utilizado no software DISNOD, desenvolvido para simulação dinâmica dos processos de destilação multicomponente convencional e extrativa, considerando-se a modelagem de estágios de não equilíbrio descrita nesse trabalho de tese.

-
- Simulação do processo de destilação convencional, considerando-se diversas especificações e perturbações. Comparação dos perfis obtidos com as modelagens de estágios de não equilíbrio e de estágios de equilíbrio utilizando-se a eficiência de Murphree para cada estágio.
 - Simulação do processo de destilação extrativa, com a comparação dos resultados obtidos considerando-se as modelagens de estágios de não equilíbrio e de estágios de equilíbrio.
 - Avaliação da possibilidade de se trabalhar com a composição e a temperatura na fase líquida iguais às da interface, o que diminui o número de equações. Esta tentativa está baseada na observação dos perfis do estado estacionário obtidos por Pescarini (1996). Outro ponto a ser analisado é de se trabalhar com a suposição do equilíbrio térmico.

CAPÍTULO 2

ESTADO DA ARTE E CONTEXTO DA MODELAGEM DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO

2.1 – INTRODUÇÃO

A destilação é um dos processos de separação mais tradicionais. O elevado grau de incertezas envolvido na especificação de um projeto de uma coluna de destilação quando da obtenção de pratos reais a partir de pratos ideais, levou ao estudo e introdução do conceito da eficiência de destilação, parâmetro regido pelo processo de transferência de massa e energia por estágios.

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

É vasto o número de variáveis que interferem no desempenho de uma coluna de destilação, podendo ser de caráter físico (dependente do sistema e da composição) ou de caráter geométrico (dependente do equipamento e do projeto). Este excessivo número de variáveis envolvidas e a sua complexa interação é que dificultam o estudo da eficiência.

2.2 – CONCEITO DE EFICIÊNCIA NA MODELAGEM DE ESTÁGIOS DE EQUILÍBRIO

A eficiência global de colunas de destilação foi definida por Lewis (1922) como a relação entre o número de estágios teóricos e o número de estágios reais necessários para uma dada separação. Entretanto, as limitações do ponto de vista prático e matemático tornam pouco realista a sua aplicação aos processos de destilação. Isto porque para misturas multicomponentes deve ser considerada a uniformidade da eficiência para todos os componentes para que a eficiência de Lewis se ajuste (Standart, 1965).

Em 1925, Murphree definiu a eficiência de estágio, relacionando o comportamento de um estágio real com o de um estágio ideal mediante o grau de contato entre o líquido e o vapor, admitindo-se que o líquido esteja completamente misturado no prato. Na prática, as eficiências para a fase vapor e para a fase líquida conduzem geralmente a valores numéricos diferentes para o mesmo estágio real. A literatura dedica extensiva aplicação à eficiência definida para a fase vapor. Segundo Standart (1965), do ponto de vista computacional, a eficiência na fase vapor é mais recomendada se os cálculos forem feitos do fundo ao topo da coluna, e a eficiência da fase líquida passa a ser mais conveniente se os cálculos forem feitos no sentido contrário.

A definição da eficiência de Murphree no ponto, desenvolvida por West et al., 1952, apresenta melhores resultados nos estudos de desenvolvimento de predição e correlação da eficiência. A eficiência de Murphree no ponto usa a concentração do componente na fase vapor em equilíbrio com o líquido no ponto considerado (na eficiência do prato, trata-se do líquido que deixa o prato). Young e Weber (1972) consideraram esta a forma mais útil nos estudos e correlação da eficiência, quando comparada com a eficiência dos pratos.

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

Não pertencente a esta classe, existe a eficiência de vaporização definida por Holland

e McMahon (1970). A eficiência de vaporização não se enquadra na do tipo “Murphree”, pois não é dada por uma relação entre diferenças de frações molares.

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

O conceito de eficiência de vaporização foi considerado falho na descrição do comportamento das fases num prato de destilação, devido às limitações matemáticas. Medina et al. (1978) observaram nos seus estudos que a eficiência de vaporização não zera, sempre tende a um valor finito e positivo mesmo em situações onde não ocorre separação.

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

Existem diversas definições de eficiência e não há consenso sobre qual a melhor definição, contudo, os conceitos das eficiências desenvolvidas por Lewis e Murphree são os mais utilizados.

Além da problemática com relação ao conceito de eficiência, a maioria das correlações empíricas e semi-empíricas desenvolvidas até hoje tem aplicações restritas, pois não são consideradas as principais variáveis envolvidas no processo de transferência de massa e calor. Outras, têm um bom fundamento teórico, mas são complexas porque dependem de variáveis dificilmente correlacionáveis, como pode-se observar a seguir.

A primeira correlação usada para o cálculo da eficiência foi proposta por Drickamer e Bradford (1943), modificada por O’Connell (1946) que estendeu a sua faixa de operação para colunas fracionadoras. A correlação apresentada por O’Connell foi melhorada por Chu (1951) que incluiu outros fatores na correlação empírica, tais como a relação entre as vazões de líquido e de vapor dentro da coluna e relações geométricas do borbulhador e do

prato.

Em 1960, um estudo publicado pela AIChE, lançou as bases para um entendimento mais profundo do problema. Foi o estudo mais detalhado dos efeitos das propriedades físicas, geométricas e operacionais sobre a eficiência de pratos perfurados, valvulados e de campânula. Partindo da teoria de duas resistências em série no transporte de massa e com muitas determinações experimentais, chegou-se às correlações empíricas para o número de unidades de transferência em ambas as fases e com base nesses valores se obteve a eficiência do ponto. O método propõe, ainda, um modelo empírico para se obter a eficiência do prato a partir da integração dos valores da eficiência do ponto sobre todo o prato. O erro na predição da eficiência foi estimado em $\pm 20\%$.

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

Gomes (1995), utilizando a correlação de O'Connell, desenvolveu uma metodologia para o cálculo da eficiência dos estágios na indústria.

Barros e Wolf Maciel (1996) desenvolveram uma nova correlação, mais realista, para o cálculo da eficiência nas colunas de destilação, a partir da modelagem de estágios de não equilíbrio. Estudaram o comportamento da eficiência nas colunas de destilação através do uso da correlação de O'Connell e da correlação de Barros e Wolf.

Em Barros (1997), verificou-se a forte dependência da eficiência da coluna de destilação em relação às especificações e ao tipo de sistema estudado. A correlação de Barros e Wolf (Barros et al, 1998) foi obtida através de um ajuste de parâmetros de mistura (condutividade térmica, densidade, capacidade calorífica e viscosidade) que variam com a eficiência.

Devido às imprecisões e às incertezas causadas pelas dificuldades de se trabalhar com o conceito de eficiência na modelagem de estágios de equilíbrio, conforme mostrado nesse capítulo, surgiu a necessidade de modelagens mais realistas, utilizando métodos matemáticos rigorosos no estado estacionário e dinâmico, que levassem em conta a transferência simultânea de massa e energia, eliminando completamente o conceito de eficiência – modelagens de estágios de não equilíbrio.

2.3 – TRABALHOS DESENVOLVIDOS UTILIZANDO O CONCEITO DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO

Diferentes modelos de estágios de não equilíbrio vêm sendo desenvolvidos e aplicados a diversos processos de separação como a destilação convencional, absorção, destilação extrativa, destilação azeotrópica e extração líquido-líquido.

Vários trabalhos foram publicados descrevendo a modelagem de estágios de não equilíbrio e mostrando sua aplicação para o processo de destilação: Kayihan et al. (1975), Kayihan et al. (1977), Waggoner e Loud (1977), Waggoner e Burkhart (1978), Dribika e Sandall (1979), Billingsley e Chirachavalla (1981), Krishnamurthy e Taylor (1985a, 1985b e 1985c), Taylor et al. (1987), Sivasubramanian et al. (1987), Powers et al. (1988), Biardi e Grottoli (1989), Hung e Taylor (1990), Sivasubramanian e Boston (1990), Agarwal e Taylor (1994), Ovejero et al. (1994), Pescarini (1996), Pescarini et al. (1996a, 1996b e 1996c), Barros e Wolf Maciel (1996), Pescarini et al. (1997), Barros (1997), Barros et. al. (1998), Pescarini e Wolf Maciel (1998a e 1998b) entre outros.

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

Dribika e Sandall (1979) descreveram uma modelagem de estágios de não equilíbrio para simulações em estado estacionário.

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

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

Biardi e Grottoli (1989) descreveram o modelo e algoritmo para estágios de não equilíbrio, também no estado estacionário.

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

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

Agarwal e Taylor (1994) verificaram que a razão de refluxo mínima obtida utilizando a modelagem de estágios de não equilíbrio e equilíbrio é a mesma, entretanto, o número mínimo de estágios para se obter uma determinada separação é diferente para cada modelagem.

Ovejero et al. (1994) desenvolveram uma modelagem de estágios de não equilíbrio utilizando o conceito de coeficientes de transferência de massa efetivo.

Pescarini (1996) e Pescarini et al. (1996a) descreveram a modelagem e o algoritmo da modelagem de estágios de não equilíbrio para a simulação de colunas de destilação convencional multicomponente no estado estacionário. Pescarini et al. (1996a e 1996b) desenvolveram o software DISNON para simulação de colunas de destilação multicomponente utilizando a modelagem de estágios de não equilíbrio no estado estacionário e apresentaram alguns resultados da simulação.

Em Pescarini et al. (1996c) e Pescarini et al. (1997) foram comparados os perfis obtidos utilizando os modelos de estágios de equilíbrio e não equilíbrio em estado estacionário.

Com relação à destilação extrativa, Waggoner e Burkhart (1978), Ricker e Grens (1974), Krishnamurthy e Taylor (1985a), Barros e Wolf Maciel (1996), Barros (1997) e Barros et al. (1998) descreveram o modelo de estágios de equilíbrio para processos de destilação extrativa no estado estacionário. Barros e Wolf Maciel (1996), Barros (1997) e Barros et al. (1998) propuseram em seus trabalhos, uma nova correlação de eficiência de componente por estágio baseada na modelagem de estágios de não equilíbrio.

Krishnamurthy e Taylor (1985d e 1986), Sivasubramanian et al. (1987), Grottoli et al. (1991), Kooijman e Taylor (1995) descreveram e aplicaram o modelo de estágios de não equilíbrio para o processo de absorção em estado estacionário.

Com relação ao processo de destilação trifásica, Lao e Taylor (1994) modelaram o mecanismo de transferência de massa no processo de destilação trifásica (fases líquido-líquido-vapor) em estado estacionário. Foi a primeira tentativa de modelagem de um processo de destilação trifásico utilizando o conceito de estágios de não equilíbrio. Eckert et al. (1996) desenvolveram uma modelagem para um prato de destilação trifásico utilizando balanço populacional no estado estacionário. A complexidade do modelo de balanço populacional requer, logo de início, diversas reduções no modelo para diminuir a demanda computacional. Em seu trabalho, apresentam uma derivação de uma fórmula mais

simplificada, discutem as simplificações realizadas e mostram a aplicação dessa modelagem de estágios de não equilíbrio.

Pollack e Johnson (1970), Dun e Inghan (1972), Jones e Wilkinson (1973) e Waggoner e Burkhart (1978) e Lao et al. (1989) descreveram o modelo de estágios de não equilíbrio aplicado à extração líquido-líquido em estado estacionário. No Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, este problema está sendo estudado em uma tese de doutorado (Caldas, 1999)

Finalmente, com relação à modelagem dinâmica, em 1981, Billingsley e Chirachavalla descreveram uma modelagem utilizando o conceito de estágios de não equilíbrio; Ranzi et al. (1987) desenvolveram um algoritmo para a simulação dinâmica de colunas de destilação multicomponente utilizando o conceito de estágios de não equilíbrio, Kooijman e Taylor (1995) apresentaram um modelo dinâmico de estágios de não equilíbrio de um processo de destilação extrativa, sem, entretanto descrever todas as equações utilizadas e apresentar o algoritmo desenvolvido e Pescarini e Wolf-Maciel (1998a e 1998b) compararam as modelagens dinâmicas de estágios de não equilíbrio e equilíbrio.

2.4 – SISTEMAS ESTUDADOS UTILIZANDO O CONCEITO DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO

Com as diferentes modelagens que utilizam o conceito de estágios de não equilíbrio, diversos sistemas foram estudados. Desde sistemas ideais formados por misturas de hidrocarbonetos, passando por sistemas levemente não ideais até sistemas altamente não ideais, conforme se pode verificar na **tabela 2-1**.

Tabela 2.1 – Sistemas estudados utilizando o conceito de estágios de não equilíbrio

Autores/Ano	Sistema Estudado
Dribika e Sandall (1979)	Sistema benzeno-tolueno-etilbenzeno

Krishnamurthy e Taylor (1985b)	Sistemas binários: benzeno-tolueno, etanol-água, acetona-clorofórmio e sistemas ternários: benzeno-tolueno-etilbenzeno, acetona-metanol-etanol, acetona-metanol-água, metanol-isopropanol-água, benzeno-tolueno-metaxileno
Krishnamurthy e Taylor (1985c)	Sistemas: metanol-isopropanol-água, acetona-metanol-água, etanol-tercbutanol-água, metano-etano-propano-butano-pentano
Taylor et al. (1987)	Destilação de uma mistura não ideal (metanol-isopropanol-água) em colunas de recheio e destilação de mistura de hidrocarbonetos em escala comercial em colunas de pratos
Powers et al. (1988)	Sistemas: acetona-metanol-água, etanol-tercbutanol-água, metanol-isopropanol-água
Biardi e Grottoli (1989)	Sistemas: metano – etano – propano – propeno – isobutano - buteno1 – nbutano – isopentano - ácido sulfídrico, metano-etano-propano-butano-pentano e metanol-isopropanol-água
Sivasubramanian e Boston (1990)	Sistemas: metanol-etanol-água, etanol-ácido acético-água, etano-propano-butano-nonano
Hung e Taylor (1990)	Sistema: benzeno-tolueno-ortoxileno
Krishnamurthy e Taylor (1986)	A absorção da amônia em água, absorção de gases ácidos utilizando metanol resfriado como solvente e um processo em que um óleo de hidrocarboneto pesado é utilizado para absorver uma mistura de hidrocarbonetos leves
Sivasubramanian et al. (1987)	A absorção de gases ácidos utilizando metanol em uma coluna de recheio
Taylor et al. (1987)	Separação do azeótropo acetona-metanol por destilação extrativa com água; separação de

	hidrocarbonetos com pontos de ebulição próximos por destilação extrativa com furfural
Lao et al. (1989)	Sistemas: tolueno-acetona-água, tolueno-dietilamina-água, dietiléter-ácido acético-água, na extração líquido-líquido
Grottoli et al. (1991)	A recuperação de 96% do benzeno contido em uma corrente gasosa utilizando um óleo de hidrocarbonetos e a absorção das frações mais pesadas de uma mistura gasosa de hidrocarbonetos utilizando uma corrente líquida de um óleo de hidrocarbonetos
Ovejero et al. (1994)	Compararam os perfis gerados pela modelagem de estágios de não equilíbrio com dados experimentais para os seguintes sistemas binários: metanol-isopropanol, metanol-água e isopropanol-água; e para os seguintes sistemas ternários: metanol-isopropanol-água e acetona- n-hexano-ciclohexano
Lao e Taylor (1994)	Compararam os resultados da modelagem de estágios de não equilíbrio obtidos na desidratação do etanol utilizando uma mistura de hidrocarbonetos com dados experimentais. A concordância dos resultados preditos e dos medidos confirma a possibilidade de utilização da modelagem de estágios de não equilíbrio no processo de destilação trifásica
Kooijman e Taylor (1995)	A separação do n-heptano e tolueno utilizando fenol
Pescarini (1996)	Sistemas: pentano, hexano e heptano; etanol, propanol e água; benzeno, tolueno e ortoxileno; acetona, etanol e água; acetaldeído, etanol e água e butano, pentano, hexano e heptano

Barros (1997)	A separação do sistema etanol-água utilizando etileno glicol como solvente
---------------	--

2.5 - CONCLUSÃO

Nos vários estudos existentes utilizando o conceito de estágios de não equilíbrio, os resultados obtidos vêm demonstrando o grande potencial dessa modelagem na simulação de processos de separação. Entretanto, ainda muitos trabalhos se fazem necessários, especialmente com relação aos mecanismos de transferência de massa multicomponente, modelagem dinâmica de processos e correspondência dos dois conceitos para desenvolvimento de equações para determinação de eficiências de componente, de prato e total.

CAPÍTULO 3

DESTILAÇÃO MULTICOMPONENTE NO ESTADO ESTACIONÁRIO

3.1-MODELAGEM DE ESTÁGIOS DE EQUILÍBRIO

3.1.1-Introdução

O processo de separação mais amplamente utilizado na indústria química é a destilação e, por isso mesmo, o mais estudado. Ferramentas computacionais disponíveis para a simulação de colunas de destilação multicomponente são, geralmente, baseadas no conceito de estágios de equilíbrio.

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

Um estágio é dito de equilíbrio quando o contato entre as duas fases, líquida e vapor, é suficiente para que se estabeleça o equilíbrio termodinâmico entre as correntes de saída do estágio. O equilíbrio termodinâmico pressupõe os equilíbrios térmico, mecânico e químico.

O estágio de equilíbrio, ideal ou teórico proporciona a maior modificação possível da

composição para um dado conjunto de condições operacionais. Apesar de se saber que o equilíbrio dificilmente é atingido, pois requereria ou um tempo de contato infinito ou uma área de contato entre as fases infinita, o modelo de estágio de equilíbrio é de utilidade para a análise de colunas de separação.

Em um equipamento industrial real, apesar das condições operacionais e das características do estágio, é praticamente impossível realizar um contato entre as fases tal que a mistura líquido-vapor atinja o equilíbrio. O estágio real não efetua uma modificação de composição tão grande quanto a que prevê o estágio de equilíbrio ideal. O conceito de eficiência do prato é, então, incorporado à modelagem para substituir o cálculo direto das transferências de calor e massa entre as fases líquida e vapor no prato real. Ela permite determinar o comportamento de uma coluna real a partir do comportamento de uma coluna ideal.

3.1.2- Conceito de Estágio de Equilíbrio

A **figura 3-1** representa um estágio considerado de equilíbrio de uma coluna de destilação. No esquema, os estágios são numerados do fundo para o topo, com o **refervedor sendo o estágio número 1 e o condensador o estágio número nst**. A alimentação pode variar desde líquido subresfriado até vapor superaquecido; as retiradas laterais podem ser na forma líquida ou vapor e pode ser considerada a presença de aquecedores ou resfriadores intermediários (para cada estágio), exceto para o condensador e o refervedor.

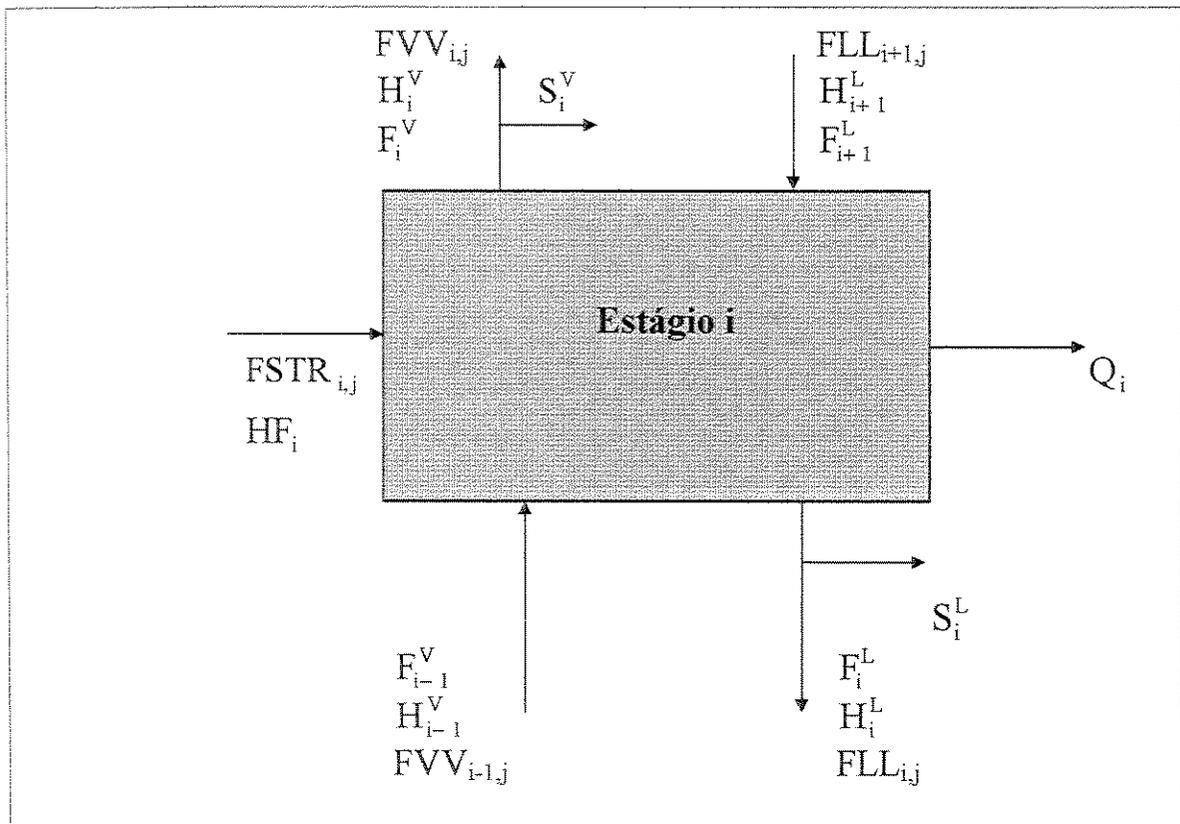


Figura 3-1 - Representação Esquemática do Estágio de Equilíbrio

Onde:

F	fluxo molar total (moles/s)
FLL	fluxo do componente na fase líquida (moles/s)
FSTR	fluxo do componente na alimentação (moles/s)
FVV	fluxo do componente na fase vapor (moles/s)
H	entalpia total (J/s)
HF	entalpia total da alimentação (J/s)
Q	calor removido (J/s)
S	fluxo total na saída lateral (moles/s)

Subscritos:	i	estágio	Sobrescritos:	L	fase líquida
	j	componente		V	fase vapor

3.1.3- Equacionamento

As equações que descrevem o modelo de estágios de equilíbrio no estado estacionário, considerando o estágio adiabático e fluxo contracorrente, são:

a) Balanço de Massa

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

b) Relações de Equilíbrio

Diferentes expressões para a eficiência dos estágios têm sido propostas como mostrado no capítulo 2 deste trabalho, entre elas a eficiência de vapor de Murphree que leva em conta que:

- a fase líquida pode ser considerada bem misturada;
- o fluxo de vapor no líquido é da forma “plug-flow”;
- o processo de transferência de massa é controlado pela fase gasosa;
- os estágios são parte de um sistema de escoamento contra-corrente, onde os cálculos são feitos ao longo do escoamento e na direção do fluxo de vapor, estágio por estágio.

Considerando a utilização do conceito de eficiência de Murphree na fase vapor, têm-se:

$$Ef_{i,j} = \frac{y_{i,j} - y_{i-1,j}}{K_{eq_{i,j}} \cdot x_{i,j} - y_{i-1,j}} \quad (3-2)$$

$$y_{i,j} = \frac{FV_{i,j}}{F_i^V} \quad (3-3)$$

$$x_{i,j} = \frac{FLL_{i,j}}{F_i^L} \quad (3-4)$$

Substituindo-se as equações (3-3) e (3-4) na equação (3-2) e rearranjando os termos, têm-se:

$$RE_{i,j} = Ef_{i,j} \cdot Keq_{i,j} \cdot F_i^V \cdot \frac{FLL_{i,j}}{F_i^L} - FV_{i,j} + (1 - Ef_{i,j}) \cdot F_i^V \cdot \frac{FV_{i-1,j}}{F_{i-1}^V} = 0 \quad (3-5)$$

onde $Keq_{i,j} = Keq_{i,j}(FLL_{i,j}, FV_{i,j}, T_i, P_i)$

c) Balanço de Energia

$$BE_i = HF_i + H_{i+1}^L + H_{i-1}^V - \left(1 + \frac{S_i^L}{F_i^L}\right) \cdot H_i^L - \left(1 + \frac{S_i^V}{F_i^V}\right) \cdot H_i^V + Q_i = 0 \quad (3-6)$$

3.1.3.1 - Modelagem no Refervedor

As seguintes equações descrevem o refervedor (estágio 1):

a) Balanço de Massa

$$BM_{1,j} = FLL_{1,j} \cdot \left(1 + \frac{S_1^L}{F_1^L}\right) + FV_{1,j} \cdot \left(1 + \frac{S_1^V}{F_1^V}\right) - FLL_{2,j} - FSTR_{1,j} = 0 \quad (3-7)$$

b) Relações de Equilíbrio

No refeedor parcial é considerado o equilíbrio, portanto, eficiência de 100% .

$$RE_{1,j} = Keq_{1,j} \cdot \frac{F_1^V \cdot FLL_{1,j}}{F_1^L} - FVV_{1,j} = 0 \quad (3-8)$$

c) Balanço de Energia

A equação do balanço de energia no refeedor depende das especificações dadas:

c.1) Vazão de Destilado (DEST)

A partir de um balanço de massa global na coluna, considerando que a coluna está trabalhando no estado estacionário:

$$\text{Massa que Entra} = \text{Massa que Sai} \quad (3-9)$$

$$\sum_{i=1}^{nst} \sum_{j=1}^{nc} FSTR_{i,j} = \sum_{i=1}^{nst} (S_i^V + S_i^L) + DEST + BU \quad (3-10)$$

$$BE_1 = \sum_{i=1}^{nst} \sum_{j=1}^{nc} FSTR_{i,j} - \sum_{i=1}^{nst} (S_i^V + S_i^L) - DEST - F_1^L \quad (3-11)$$

c.2) Calor no Refeedor (QR)

$$BE_1 = \left(1 + \frac{S_1^V}{F_1^V} \right) \cdot H_1^V + \left(1 + \frac{S_1^L}{F_1^L} \right) \cdot H_1^L - HF_1 - H_2^L - QR = 0 \quad (3-12)$$

3.1.3.2 - Modelagem no Condensador

As seguintes equações descrevem o condensador (estágio nst):

a) Balanço de Massa

$$BM_{nst,j} = FLL_{nst,j} \cdot \left(1 + \frac{S_{nst}^L}{F_{nst}^L} \right) + FVV_{nst,j} \cdot \left(1 + \frac{S_{nst}^V}{F_{nst}^V} \right) - FVV_{nst-1,j} - FSTR_{nst,j} = 0 \quad (3-13)$$

b) Relações de Equilíbrio

No condensador é considerado o equilíbrio (eficiência de 100%) . As relações de equilíbrio são definidas de acordo com o tipo de condensador utilizado.

b.1) Condensador Parcial

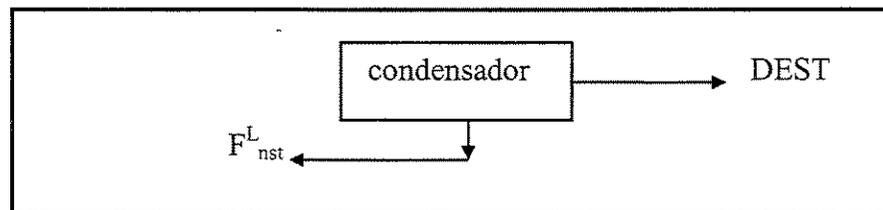


Figura 3-2 - Condensador Parcial

Num condensador parcial, **figura 3-2**, existem duas correntes de saída, uma líquida (F_{nst}^L) que retorna ao prato anterior (nst-1) e uma vapor (DEST) que sai da coluna. No condensador parcial as fases líquida e vapor estão em equilíbrio.

$$RE_{nst,j} = Keq_{nst,j} \cdot \frac{FLL_{nst,j} \cdot F_{nst}^V}{F_{nst}^L} - FVV_{nst,j} = 0 \quad (3-14)$$

b.2) Condensador Total

As funções que descrevem o fenômeno em um condensador total são diferentes das funções de equilíbrio para um condensador parcial, pois, não há a existência de duas fases. No condensador total, **figura 3-3**, somente uma corrente líquida deixa o prato nst. No lugar das nc funções de equilíbrio, entram: nc-1 funções que expressam a restrição de que ambas as correntes que saem, destilado e refluxo, têm a mesma composição e uma função de ponto de bolha em que a temperatura utilizada para calcular Keq é a temperatura do condensador.

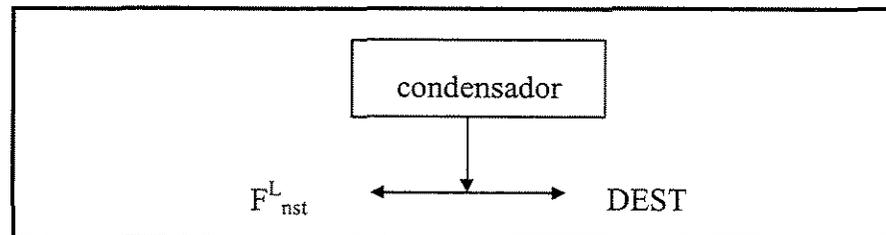


Figura 3-3 - Condensador Total

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

Ponto de Bolha:

$$RE_{nst,1} = 1 - \sum_{j=1}^{nc} \left(\frac{Keq_{nst,j} \cdot FLL_{nst,j}}{F_{nst}^L} \right) \quad (3-15)$$

Composição constante:

$$RE_{nst,j} = FLL_{nst,j} - \frac{FVV_{nst,j} \cdot F_{nst}^L}{F_{nst}^V} \quad \text{onde } j = 2 \text{ a } nc \quad (3-16)$$

c) Balanço de Energia

As equações de balanço de energia no condensador (estágio nst) dependem das especificações feitas:

c.1) Razão de Refluxo (RFLX)

$$BE_{nst} = RFLX \cdot DEST - F_{nst}^L \quad (3-17)$$

c.2) Vazão de Refluxo (VRFLX)

$$BE_{nst} = VRFLX - F_{nst}^L \quad (3-18)$$

c.3) Calor no Condensador (QC)

$$BE_{nst} = \left(1 + \frac{S_{nst}^V}{F_{nst}^V}\right) \cdot H_{nst}^V + \left(1 + \frac{S_{nst}^L}{F_{nst}^L}\right) \cdot H_{nst}^L - HF_{nst} - H_{nst-1}^V + QC = 0 \quad (3-19)$$

c.4) Produto de Fundo (BU)

A partir de um balanço de massa global na coluna:

$$\text{Massa que Entra} = \text{Massa que Sai} \quad (3-20)$$

$$\sum_{i=1}^{nst} \sum_{j=1}^{nc} FSTR_{i,j} = \sum_{i=1}^{nst} (S_i^V + S_i^L) + DEST + BU \quad (3-21)$$

$$BE_{nst} = \sum_{i=1}^{nst} \sum_{j=1}^{nc} FSTR_{i,j} - \sum_{i=1}^{nst} (S_i^V + S_i^L) - BU - F_{nst}^V \quad (3-22)$$

c.5) Fração Molar do Componente mais Volátil (FM1)

$$BE_{nst} = \frac{FVV_{nst,1}}{F_{nst}^V} - FM1 \quad (3-23)$$

3.1.4- Funções e Variáveis

Para os pratos 1 a nst:

Equações (j):

Balanco de Massa - BM (1 a nc)

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

Balanco de Energia - BE (2nc+1)

Variáveis (k):

FLL (1 a nc)

T (nc+1)

FVV (nc+2 a 2nc+1)

3.1.5-Método de Resolução do Sistema de Equações

As equações MESH no estágio de equilíbrio consistem de um conjunto de equações algébricas não lineares que podem ser resolvidas por dois métodos:

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

Neste trabalho é utilizado o método de Naphtali-Sandholm (1971) de resolução simultânea global. O método é bastante prático e considera a eficiência dos pratos calculada de acordo com a definição de Murphree.

A técnica proposta por Naphtali-Sandholm apresenta uma série de vantagens. A linearização das equações acelera a convergência à medida que se aproxima da solução. Pode ser aplicada a colunas complexas com qualquer número de alimentações e correntes laterais. A faixa de volatilidade dos componentes não afeta a convergência. É um método rápido; a maioria dos problemas é resolvida em menos de dez iterações.

O princípio básico do método de Naphtali-Sandholm é a resolução simultânea global de todas as equações do modelo. As equações dos balanços de massa e energia e de equilíbrio são agrupadas por estágio e linearizadas, gerando uma matriz tridiagonal, que é resolvida através do método de convergência de Newton-Raphson.

É necessária a definição de funções discrepância que quantificam os erros ocorridos a cada iteração. As funções discrepância para o refeedor e para o condensador dependem das variáveis especificadas. A solução é obtida quando as variáveis das funções discrepâncias as deixam dentro de um critério de tolerância admitido.

Se as equações e as variáveis forem agrupadas por pratos, a matriz das derivadas parciais assume uma forma de mais fácil resolução e reduz bastante o número de cálculos e espaço de memória necessário. É esta economia que torna o método aplicável.

3.1.5.1 – Método de Newton Raphson

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

$$\overline{\text{FD}}(\overline{\text{X}}) = \begin{bmatrix} \overline{\text{FD}}_i \\ \vdots \\ \overline{\text{FD}}_{\text{nst}} \end{bmatrix} = 0 \quad (3-24)$$

$$\overline{\text{X}} = \begin{bmatrix} \overline{\text{X}}_i \\ \vdots \\ \overline{\text{X}}_{\text{nst}} \end{bmatrix} \quad (3-25)$$

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

Resolver estas equações significa encontrar o conjunto de valores das variáveis independentes $\overline{\text{X}}$, o qual torna o conjunto das funções discrepância igual a zero:

$$\overline{\text{FD}}(\overline{\text{X}}) = 0 \quad (3-26)$$

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

$$\overline{\text{X}}_R = \overline{\text{X}}_{R-1} - \frac{\overline{\text{FD}}_{R-1}(\overline{\text{X}}_{R-1})}{\left(\frac{\partial \overline{\text{FD}}}{\partial \overline{\text{X}}} \right)} \quad (3-27)$$

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

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

variáveis e é dada por:

$$\left(\frac{\partial \overline{FD}}{\partial \overline{X}} \right) = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial \overline{FD}_1}{\partial \overline{X}_1} \right) & \left(\frac{\partial \overline{FD}_1}{\partial \overline{X}_2} \right) & \dots & \left(\frac{\partial \overline{FD}_1}{\partial \overline{X}_{nst}} \right) \\ \left(\frac{\partial \overline{FD}_2}{\partial \overline{X}_1} \right) & \left(\frac{\partial \overline{FD}_2}{\partial \overline{X}_2} \right) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \left(\frac{\partial \overline{FD}_{nst}}{\partial \overline{X}_{nst}} \right) \end{bmatrix} \quad (3-28)$$

$$\left(\frac{\partial \overline{FD}_i}{\partial \overline{X}_{ii}} \right) = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial \overline{FD}_{i,1}}{\partial \overline{X}_{ii,1}} \right) & \left(\frac{\partial \overline{FD}_{i,1}}{\partial \overline{X}_{ii,2}} \right) & \dots & \left(\frac{\partial \overline{FD}_{i,1}}{\partial \overline{X}_{ii,neq}} \right) \\ \left(\frac{\partial \overline{FD}_{i,2}}{\partial \overline{X}_{ii,1}} \right) & \left(\frac{\partial \overline{FD}_{i,2}}{\partial \overline{X}_{ii,2}} \right) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \left(\frac{\partial \overline{FD}_{i,nst}}{\partial \overline{X}_{ii,neq}} \right) \end{bmatrix} \quad (3-29)$$

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

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

As funções discrepâncias relacionadas do prato j englobam somente variáveis dos pratos $j-1$, j e $j+1$. Portanto, as derivadas parciais das funções para os outros pratos são zero e a matriz jacobiana resultante apresenta uma estrutura de bloco tridiagonal. Para a inicialização dos cálculos devem ser estimados valores iniciais para todas as variáveis. O critério de convergência utilizado é a soma dos quadrados das funções discrepância. A

solução é obtida quando este valor for menor que um determinado resíduo fixado em 10^{-20} ; este valor se mostrou satisfatório.

$$\left(\frac{\partial \overline{FD}}{\partial \overline{X}}\right) = \begin{bmatrix} B_1 & C_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ A_2 & B_2 & C_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A_3 & & & & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & & & & & & 0 & 0 \\ 0 & 0 & & & & & & 0 & 0 \\ 0 & 0 & & & & & & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & & & & & C_{rst-2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A_{rst-1} & B_{rst-1} & C_{rst-1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A_{rst} & B_{rst} \end{bmatrix} \quad (3-30)$$

$$A_i = \left(\frac{\partial \overline{FD}_i}{\partial \overline{X}_{i-1}}\right) \quad (3-31)$$

$$B_i = \left(\frac{\partial \overline{FD}_i}{\partial \overline{X}_i}\right) \quad (3-32)$$

$$C_i = \left(\frac{\partial \overline{FD}_i}{\partial \overline{X}_{i+1}}\right) \quad (3-33)$$

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

Para a resolução do sistema de equações é necessária a definição das matrizes das funções discrepância (matriz D) e Jacobiano (matriz das derivadas de todas as equações do prato i em relação às variáveis dos pratos i-1 (matriz A), i (matriz B) e i+1 (matriz C).

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

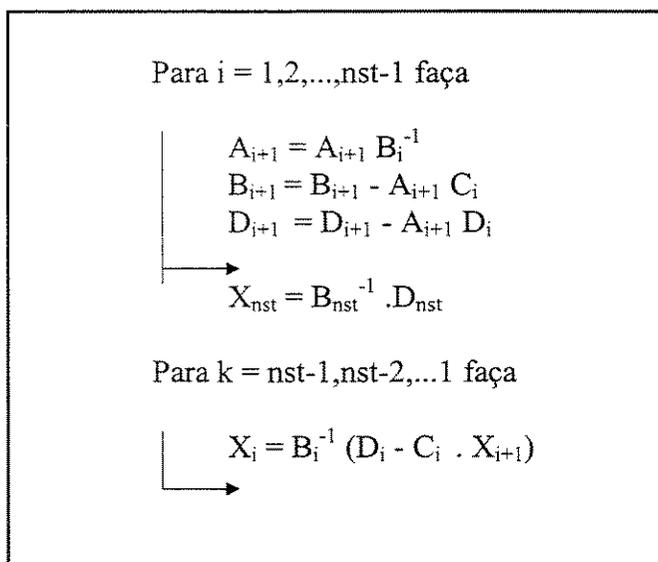
$$\begin{bmatrix}
 B_1 & C_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 A_2 & B_2 & C_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & A_3 & & & & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & & & & & & 0 & 0 \\
 0 & 0 & & & & & & 0 & 0 \\
 0 & 0 & & & & & & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & & & & C_{nst-2} & 0 & \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A_{nst-1} & B_{nst-1} & C_{nst-1} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A_{nst} & B_{nst}
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 X_1 \\
 X_2 \\
 X_3 \\
 \\
 \\
 \\
 \\
 X_{nst-1} \\
 X_{nst}
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 D_1 \\
 D_2 \\
 D_3 \\
 \\
 \\
 \\
 \\
 D_{nst-1} \\
 D_{nst}
 \end{bmatrix}
 \tag{3-34}$$

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

No modelo de estágios de equilíbrio, todas as matrizes que constituem a matriz do Jacobiano (A, B, C) têm as mesmas dimensões pois existem 2nc+1 equações e variáveis em cada prato.

O algoritmo descrito abaixo é utilizado para a solução do sistema tridiagonal (Cunha,1993). No algoritmo, o custo computacional maior fica por conta da inversão das matrizes B (admitindo-se que as inversas existem).

Algoritmo 3-1 - Algoritmo para a solução de sistema tridiagonal



3.1.6 – Desenvolvimento do Algoritmo e Software EQUILIBR

Para a simulação de colunas de destilação em estado estacionário utilizando o modelo de estágios de equilíbrio descrito anteriormente, foi desenvolvido o **algoritmo 3-2**. Cada um dos itens do algoritmo é descrito nesse capítulo.

3.1.6.1 – Entrada de Dados

No início, é feita a leitura de todos os dados de entrada necessários para a simulação da coluna de destilação em estado estacionário:

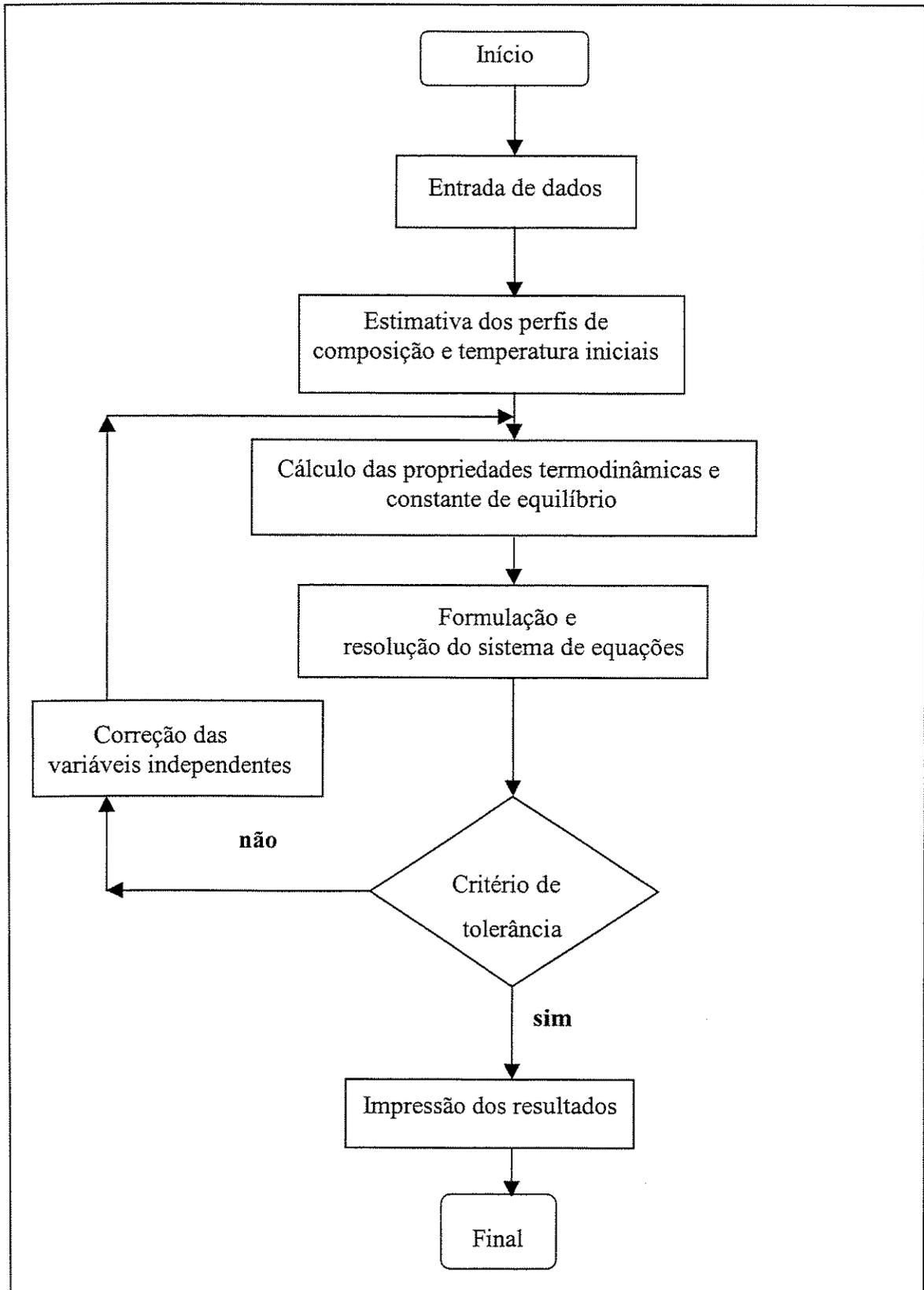
- valores necessários para o cálculo das propriedades termodinâmicas;
- alimentação (vazão, composição e temperatura), mais de uma se for o caso;
- localização do prato de alimentação, ou localizações se for o caso;
- pressão na coluna (nesse trabalho é considerada constante);
- número total de estágios;
- vazão e fase das retiradas laterais;
- tipo de condensador (parcial ou total);
- eficiência nos vários estágios e para cada componente;
- especificações (razão de refluxo, vazão de refluxo, vazão de destilado, produto

de fundo, calor do condensador, calor do refeedor e fração molar do componente mais volátil no topo).

No programa podem ser escolhidas as seguintes especificações:

- 1) Esp = 1 são especificados destilado e razão de refluxo.
- 2) Esp = 2 são especificados calor no refeedor e calor no condensador.
- 3) Esp = 3 são especificados calor no refeedor e vazão do produto de fundo.
- 4) Esp = 4 são especificados calor no refeedor e fração molar do componente mais volátil no destilado
- 5) Esp = 5 são especificadas vazão de destilado e fração molar do componente mais volátil no destilado.
- 6) Esp = 6 são especificados calor no refeedor e vazão de refluxo.

Algoritmo 3-2- Algoritmo do programa EQUILIBR para a simulação de uma coluna de destilação utilizando o modelo de estágios de equilíbrio no estado estacionário



3.1.6.2 – Estimativa Inicial dos Perfis de Composição e Temperatura

Para a modelagem de estágios de equilíbrio, as temperaturas iniciais são estimadas utilizando uma interpolação linear entre as temperaturas de ebulição dos componentes mais e menos voláteis e os fluxos totais iniciais são calculados assumindo fluxos constantes de estágio para estágio (Fredenslund et al., 1977).

3.1.6.3 – Cálculo das Propriedades Termodinâmicas e Constante de Equilíbrio

Os dados necessários para o cálculo das propriedades termodinâmicas dependem do modelo utilizado. Maiores detalhes sobre o cálculo das propriedades termodinâmicas, entalpias e constante de equilíbrio estão no item 4.2.2.2.3 deste trabalho.

As subrotinas que calculam as propriedades termodinâmicas e a constante de equilíbrio são independentes das subrotinas que descrevem o modelo e o método de solução. Portanto, podem ser facilmente alteradas, o que permite escolher, com qual equação se deseja trabalhar e, então, incluir no programa.

3.1.6.4 – Resolução do Sistema de Equações e Método de Convergência

São calculadas as funções discrepância (definição das matrizes D) e determinados os elementos da matriz Jacobiana (definição das matrizes A, B, C) para a resolução do sistema de bloco tridiagonal. As equações algébricas não lineares são resolvidas simultaneamente. Maiores detalhes sobre o método de resolução e o método de convergência de Newton-Raphson utilizados estão no item 3.1.5 deste trabalho.

3.1.6.5 – Verificação da Convergência

Uma tolerância dever ser fixada para as funções discrepância. Nesse caso, foi fixado que a soma dos quadrados das funções discrepância seja menor que 10^{-10} .

Com a modelagem, método de resolução e algoritmo descritos nesse capítulo, foi desenvolvido o software EQUILIBR em linguagem FORTRAN para a simulação de colunas de destilação multicomponente utilizando o modelo de estágios de equilíbrio.

3.1.7- Conclusão

Com o programa EQUILIBR é possível a simulação de colunas de destilação utilizando a modelagem de estágios de equilíbrio no estado estacionário, para comparação posterior com a modelagem de estágios de não equilíbrio e também para fornecer os perfis iniciais para a simulação no estado transiente.

3.2 – MODELAGEM DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO

3.2.1 – Introdução

A característica básica da modelagem de estágios de não equilíbrio é a consideração da não existência de equilíbrio entre as fases líquida e vapor que deixam cada estágio. O processo de destilação é descrito pelas equações de fluxos de transferência simultânea de massa e energia entre as fases líquida e vapor. O equilíbrio termodinâmico é assumido apenas na interface líquido-vapor que separa as duas fases em contato.

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

A consideração de equilíbrio termodinâmico entre as fases líquida e vapor é o fator que impõe o uso do conceito de eficiência de estágios. Como na modelagem de estágios de não equilíbrio, os processos de transferência de massa e energia na interface são

considerados explicitamente, as incertezas resultantes da utilização do conceito de eficiência utilizada na abordagem de estágios de equilíbrio são eliminadas.

3.2.2 – Conceito de Estágio de Não Equilíbrio

O estágio de não equilíbrio de uma coluna de destilação contracorrente multicomponente é representado na **figura 3-4**, onde supõe-se que existe somente o equilíbrio mecânico ($P_i^V = P_i^L = P_i^I$). No estágio de não equilíbrio, existem duas fases (líquida e vapor) que não estão em equilíbrio havendo, portanto, transferência de massa e energia através da interface comum (representada na **figura 3-4** pela linha pontilhada).

A interface é considerada uniforme, não havendo nela, resistência ao transporte de massa e energia, ou seja, não existe acúmulo de massa e energia e, portanto, há o equilíbrio termodinâmico. São dadas as saídas e alimentações laterais de vapor e líquido e adição ou remoção de energia em cada estágio.

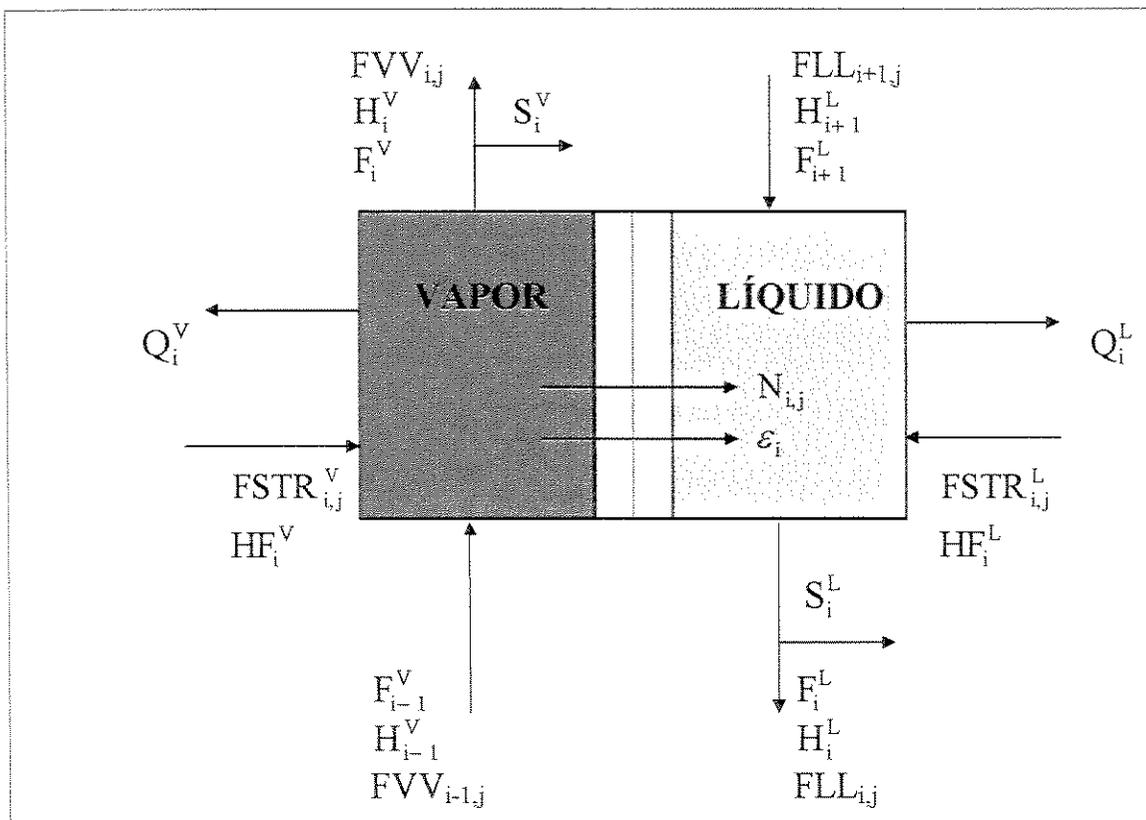


Figura 3-4 - Representação Esquemática do Estágio de não Equilíbrio

Onde:	F	fluxo molar total (moles/s)
	FLL	fluxo do componente na fase líquida (moles/s)
	FSTR	fluxo do componente na alimentação (moles/s)
	FVV	fluxo do componente na fase vapor (moles/s)
	H	entalpia total (J/s)
	HF	entalpia total da alimentação (J/s)
	N	fluxo total de transferência de massa entre as fases (moles/s)
	Q	calor removido (J/s)
	S	fluxo total na saída lateral (moles/s)
	ϵ	fluxo total de transferência de energia entre as fases (J/s)

Subscritos:	i	estágio	Sobrescritos:	L	fase líquida
	j	componente		V	fase vapor

3.2.3- Equacionamento

A base da modelagem de estágios de não equilíbrio é que as equações de conservação de massa e energia são escritas para cada fase e são conectadas pelas equações de balanços de massa, energia e equilíbrio termodinâmico na interface.

As equações que fazem parte da modelagem de destilação multicomponente em cada estágio de não equilíbrio, em regime permanente são:

Balanço de Massa por Componente na Fase Líquida

$$BM_{i,j}^L = FLL_{i,j} \cdot \left(1 + \frac{S_i^L}{F_i^L} \right) - FLL_{i+1,j} - FSTR_{i,j}^L - N_{i,j}^L = 0 \quad (3-35)$$

$$FSTR_{i,j}^L = FSTR_{i,j} \cdot (1 - FKV_i) \quad (3-36)$$

Balanço de Massa por Componente na Fase Vapor

$$BM_{i,j}^V = FVV_{i,j} \cdot \left(1 + \frac{S_i^V}{F_i^V} \right) - FVV_{i-1,j} - FSTR_{i,j}^V + N_{i,j}^V = 0 \quad (3-37)$$

$$FSTR_{i,j}^V = FSTR_{i,j} \cdot FKV_i \quad (3-38)$$

$N_{i,j} \rightarrow$ fluxo molar da espécie j entre as fases no prato i .

Balanço de Energia na Fase Vapor

$$BE_i^V = \left(1 + \frac{S_i^V}{F_i^V}\right) \cdot H_i^V - HF_i^V - H_{i-1}^V + Q_i^V + \varepsilon_i^V = 0 \quad (3-39)$$

Balço de Energia na Fase Líquida

$$BE_i^L = \left(1 + \frac{S_i^L}{F_i^L}\right) \cdot H_i^L - HF_i^L - H_{i+1}^L + Q_i^L - \varepsilon_i^L = 0 \quad (3-40)$$

$\varepsilon_i \rightarrow$ fluxo de energia entre as fases no prato i . Convencionou-se que a transferência de massa e energia que se dá da fase vapor para a fase líquida é positiva.

Balço de Massa por Componente na Interface

Balço de Massa Global para as duas fases:

$$BM_{i,j} = BM_{i,j}^L + BM_{i,j}^V \quad (3-41)$$

$$N_{i,j}^L - N_{i,j}^V = 0 \quad (3-42)$$

$$N_{i,j} = N_{i,j}^L = N_{i,j}^V \quad (3-43)$$

A partir da equação (3-9):

$$RF_{i,j}^V = N_{i,j} - N_{i,j}^V = 0 \quad \text{onde } j=1 \text{ a } nc-1 \quad (3-44)$$

$$RF_{i,j}^L = N_{i,j} - N_{i,j}^L = 0 \quad \text{onde } j=1 \text{ a } nc-1 \quad (3-45)$$

$N_{i,j}^L$ e $N_{i,j}^V$ são os fluxos molares entre as fases líquida e interface e vapor e interface, respectivamente, calculados separadamente como descrito no item 4.2.2.2.1 deste trabalho.

Balço de Energia na Interface

Do balanço de energia global têm-se:

$$BE_i^I = \varepsilon_i^V - \varepsilon_i^L = 0 \quad (3-46)$$

$\varepsilon_{i,j}^L$ e $\varepsilon_{i,j}^V$ são os fluxos de energia entre as fases líquida e interface e vapor e interface respectivamente, calculados separadamente como descrito no item 4.2.2.2.2 deste trabalho.

Relação de Equilíbrio por Componente na Interface

Na modelagem, os efeitos interfaciais são ignorados, a interface é considerada uma única fase que não oferece resistência ao transporte de massa e energia e onde prevalecem as relações de equilíbrio, ou seja, é utilizada a teoria das duas resistências.

$$RE_{i,j} = Keq_{i,j} \cdot x_{i,j}^I - y_{i,j}^I = 0 \quad (3-47)$$

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

Somatórios

$$SY_i^V = \sum_{j=1}^{nc} y_{i,j}^I - 1 = 0 \quad (3-48)$$

$$SX_i^L = \sum_{j=1}^{nc} x_{i,j}^I - 1 = 0 \quad (3-49)$$

3.2.3.1 – Modelagens no Refervedor e Condensador

O refervedor (estágio 1) e o condensador (estágio nst) são considerados estágio de equilíbrio com eficiência de 100% e descritos pelas equações MESH conforme constam nos itens 3.1.3.1 e 3.1.3.2 deste trabalho.

3.2.4 – Funções e Variáveis

Para os pratos 1(refervedor) e nst (condensador) são $2nc+1$ equações e variáveis, pois, como dito anteriormente, são considerados estágios de equilíbrio:

Equações (j):	Variáveis (k):
Balanço de massa - BM (1 a nc)	FLL (1 a nc)
Relações de equilíbrio - RE (nc+1 a 2nc)	T (nc+1)
Balanço de energia - BE (2nc+1)	FVV (nc+2 a 2nc+1)

Para os pratos 2 a nst-1, estágios de não equilíbrio, são $5nc+3$ equações e variáveis:

Equações (j):	Balanço de massa na fase líquida - BM^L (1 a nc)
	Balanço de massa na fase vapor - BM^V (nc+1 a 2nc)
	Balanço de energia na fase líquida - BE^L (2nc+1)
	Relações de equilíbrio na interface - RE (2nc+2 a 3nc+1)
	Balanço de massa na interface vapor - RF^V (3nc+2 a 4nc)
	Somatório de y na interface - SY^V (4nc+1)
	Balanço de massa na interface líquida - RF^L (4nc+2 a 5nc)
	Somatório de x na interface - SX^L (5nc+1)
	Balanço de energia na fase vapor - BE^V (5nc+2)
	Balanço de energia na interface - BE^I (5nc+3)

Variáveis (k):	FLL (1 a nc)
	T^L (nc+1)
	FVV (nc+2 a 2nc+1)
	N (2nc+2 a 3nc+1)
	y^I (3nc+2 a 4nc+1)
	x^I (4nc+2 a 5nc+1)
	T^V (5nc+2)
	T^I (5nc+3)

3.2.5 – Método de Resolução do Sistema de Equações

O modelo de estágios de não equilíbrio consiste de um conjunto de equações algébricas não lineares onde as matrizes Jacobianas são esparsas como no modelo de estágios de equilíbrio. O método de Naphtali-Sandholm, juntamente com o método de convergência de Newton-Raphson são utilizados da mesma maneira que no modelo de estágios de equilíbrio.

Os mesmos métodos para resolver as equações do modelo de equilíbrio podem ser utilizados para resolver as equações do modelo de estágios de não equilíbrio. Existem $2nc+1$ equações no modelo de equilíbrio e $5nc+3$ no modelo de não equilíbrio, mas o método de solução é o mesmo. As matrizes que compõem a matriz do Jacobiano têm as dimensões, conforme a **figura 3-5**.

Deve-se tomar cuidado especial com o fato de que na resolução, utilizando o modelo de estágios de equilíbrio, todas as matrizes que constituem a matriz do Jacobiano (A, B, C) têm as mesmas dimensões, enquanto que no modelo de estágios de não equilíbrio as dimensões das matrizes diferem. Isto porque existem $2nc+1$ equações e variáveis nos pratos 1 e nst (estágios de equilíbrio), enquanto que existem $5nc+3$ nos demais estágios de não equilíbrio.

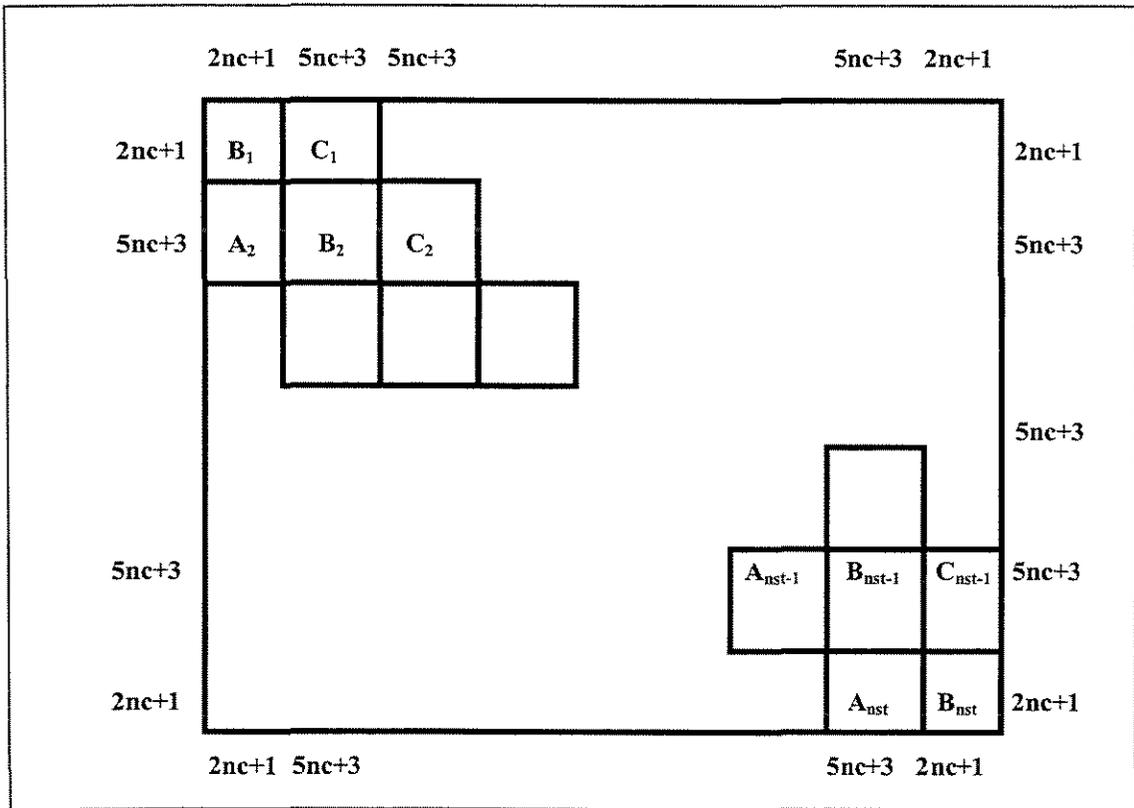
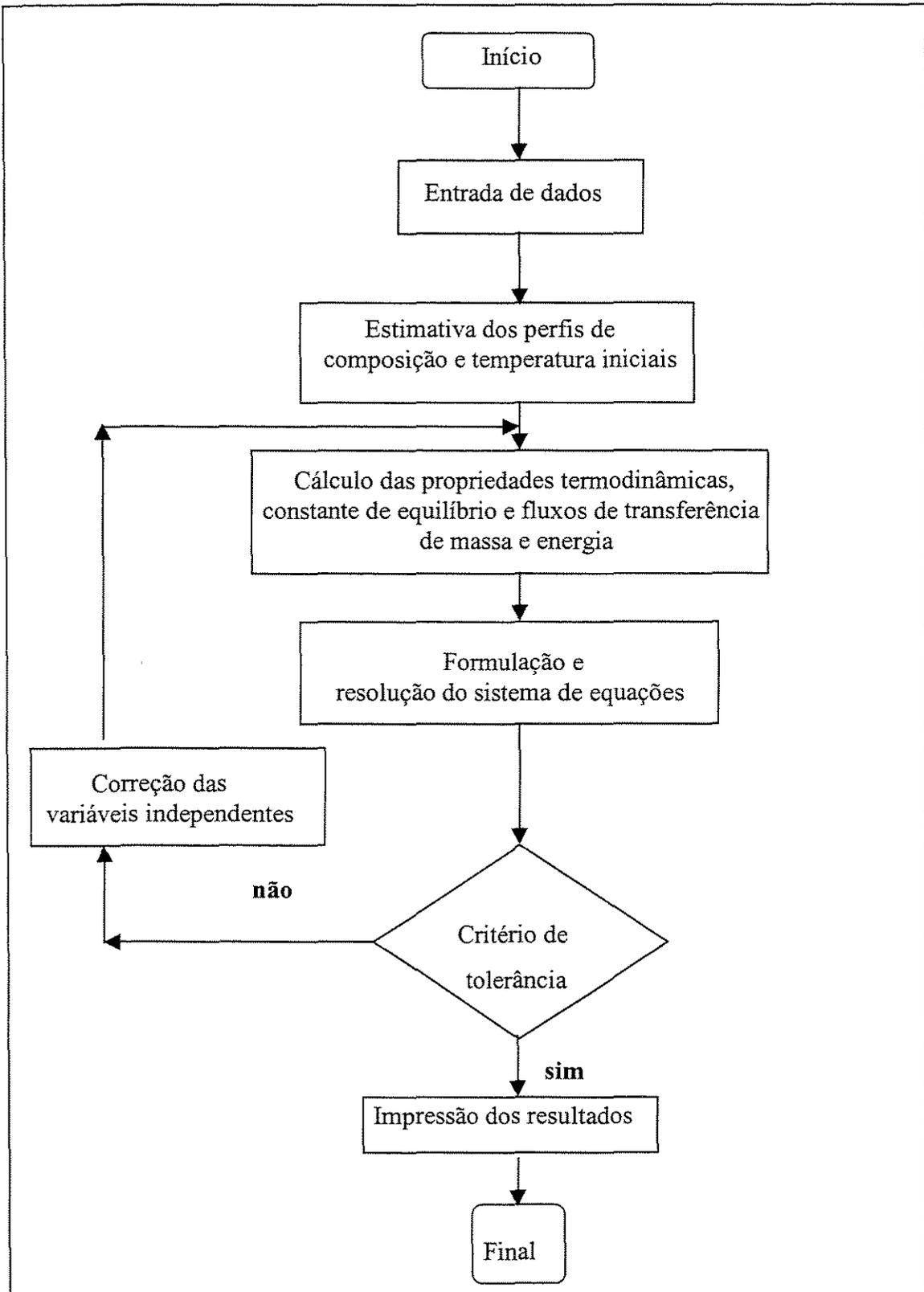


Figura 3-5 - Dimensões da Matriz Jacobiana na Modelagem de Estágios de Não Equilíbrio

3.2.6 – Descrição do Algoritmo e Software DISNON

O algoritmo 3-3 foi desenvolvido para a simulação de uma coluna de destilação em estado estacionário utilizando a modelagem de estágios de não equilíbrio. Para cada item do algoritmo é dada uma explicação mais detalhada.

Algoritmo 3-3 - Algoritmo do programa DISNON para a simulação de uma coluna de destilação utilizando o modelo de estágios de não equilíbrio

3.2.6.1 – Entrada de Dados

Primeiramente, é feita uma leitura de todos os dados de entrada (valores necessários para o cálculo das propriedades físicas, de transporte e termodinâmicas, especificações da coluna (número de pratos, prato de alimentação, razão de refluxo, vazão de destilado, vazão de alimentação, produto de fundo, calores fornecidos, tipo de condensador, pressão da coluna, sistema a ser separado (componentes), diâmetro do prato, altura do vertedor, área de borbulhamento, distância média percorrida pelo líquido, espaçamento médio para fluxo de líquido e comprimento do vertedor). No programa podem ser escolhidas as mesmas especificações que no programa EQUILIBR.

Os dados necessários para o cálculo das propriedades físicas e termodinâmicas, obviamente, dependem das equações, modelos ou correlações utilizadas. As propriedades físicas e termodinâmicas calculadas no modelo de estágios de não equilíbrio e os dados necessários para tais cálculos constam no item 4.2.2.2.3 deste trabalho.

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

Em adição, diversos parâmetros do equipamento devem ser especificados (diâmetro da coluna, altura do vertedor, área de borbulhamento, distância média percorrida pelo líquido, espaçamento médio para fluxo de líquido e comprimento do vertedor), para calcular os coeficientes de transferência de massa e energia. Maiores detalhes sobre os dados de projeto da coluna que devem ser especificados, constam no item 4.2.2.2.4 deste trabalho.

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

3.2.6.2 – Estimativa Inicial dos Perfis de Composição e Temperatura

Os perfis de composição e temperatura obtidos simulando o sistema com a modelagem de estágios de equilíbrio, são utilizados como estimativa inicial para a simulação com o modelo de estágios de não equilíbrio.

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

As frações molares na interface ($x_{i,j}$ e $y_{i,j}$) são consideradas iguais às do seio das fases. Os fluxos de transferência de massa ($N_{i,j}$) são inicialmente fixados como 10^{-5} (mol/segundo), com o sinal determinado pelo valor da constante de equilíbrio no estágio. Se $Keq_{i,j} < 1$ a transferência é da fase vapor para a líquida e, portanto, $N_{i,j}$ é positivo e se $Keq_{i,j} > 1$ então a transferência é da fase líquida para a fase vapor e $N_{i,j}$ é negativo. Isto se deve ao fato de que $Keq_{i,j}$ é diretamente proporcional a $y_{i,j}$ e inversamente proporcional a $x_{i,j}$. Se o coeficiente de equilíbrio é menor que 1, então $y_{i,j}$ é menor que $x_{i,j}$ e, a princípio, a transferência se dará da fase vapor para a líquida, portanto $N_{i,j}$ é considerado positivo, uma vez que convencionou-se que a transferência da fase vapor para a líquida é positiva.

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

3.2.6.3 – Cálculo das Propriedades Termodinâmicas e Fluxos de Transferência de Massa e Energia

São determinados os valores de entalpia das fases líquida e vapor, constantes de equilíbrio e fluxos de transferência de massa e energia nas fases vapor e líquida.

Os cálculos das propriedades termodinâmicas são descritos no item 4.2.2.2.3 e os cálculos dos fluxos de transferência de massa e energia são explicados no item 4.2.2.2 deste trabalho.

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

Os fluxos de transferência de massa multicomponentes envolvendo as fases líquida e vapor são descritos pelas equações de Maxwell-Stefan e resolvidos pelo método de Krishna e Standart (1976). Maiores detalhes estão no item 4.2.2.2.1 deste trabalho.

As subrotinas que calculam as propriedades termodinâmicas, as constantes de equilíbrio e mesmo os fluxos de transferência de massa e energia, bem como todas as propriedades necessárias para esses cálculos são independentes das subrotinas que descrevem o modelo e o método de solução. E, portanto, podem ser facilmente alteradas, o que permite escolher, com quais equações se deseja trabalhar e incluir no programa.

3.2.6.4 – Resolução do Sistema de Equações e Método de Convergência

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

São calculadas as funções discrepância (definição das matrizes D), determinados os elementos da matriz Jacobiana (definição das matrizes A, B, C) e resolvido o sistema de bloco tridiagonal. O sistema de equações é, então, resolvido simultaneamente. Maiores detalhes sobre o método de resolução e o método de convergência de Newton Raphson utilizados nesse trabalho estão no item 3.1.5.

3.2.6.5 – Verificação da Convergência

Uma tolerância deve ser fixada para as funções discrepância. Nesse caso foi fixado que a soma dos quadrados das funções discrepância seja menor que 10^{-10} .

Com a modelagem, método de resolução e algoritmo descritos nesse capítulo foi desenvolvido o software DISNON em linguagem FORTRAN para a simulação de colunas de destilação multicomponente utilizando o modelo de estágios de não equilíbrio.

3.2.7 - Conclusão

As diferenças básicas do algoritmo de não equilíbrio, em relação a um algoritmo que utilize a modelagem de estágios de equilíbrio são:

- A quantidade de informações a respeito do sistema e da coluna é muito maior no modelo de estágios de não equilíbrio, do que no modelo de estágios de equilíbrio quando se trabalha com eficiências arbitradas.

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

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

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

Com a modelagem, método de resolução e algoritmo descritos nesse capítulo foi desenvolvido o software DISNON em linguagem FORTRAN para a simulação de colunas de destilação multicomponente utilizando o modelo de estágios de não equilíbrio no estado estacionário.

Os resultados obtidos com a utilização do software DISNON (Pescarini, 1996) foram comparados com os perfis resultantes da utilização do software EQUILIBR desenvolvido para a simulação no estado estacionário utilizando o modelo de estágios de equilíbrio.

O software DISNON será, também, utilizado para a geração de perfis iniciais da coluna de destilação multicomponente (convencional e extrativa) para a simulação da modelagem de estágios de não equilíbrio no regime transiente. O software foi adaptado para suportar todos os tipos de especificações de interesse para o estudo dinâmico.

3.3- RESULTADOS E COMPARAÇÕES DAS MODELAGENS DE ESTÁGIOS DE EQUILÍBRIO E NÃO EQUILÍBRIO

3.3.1- Introdução

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

Os perfis de composição e temperatura para todas as fases (líquida, vapor e interface)

e de fluxos molares nas fases líquida e vapor obtidos pela modelagem de estágios de não equilíbrio são comparados com os resultados obtidos através da simulação com o modelo de estágios de equilíbrio, utilizando a eficiência de Murphree.

No trabalho de Pescarini (1996), diferentes tipos de sistemas (ideais e não ideais) com diferentes especificações, tipo de condensador, número de estágios, diâmetro do prato, localização do estágio de alimentação, composição e temperatura da alimentação foram simulados.

Os seguintes sistemas foram estudados:

- a) Sistema 1 : Pentano, hexano e heptano
- b) Sistema 2 : Etanol, propanol e água
- c) Sistema 3 : Benzeno, tolueno e ortoxileno
- d) Sistema 4 : Acetona, etanol e água
- e) Sistema 5 : Acetaldeído, etanol e água
- f) Sistema 6 : Butano, pentano, hexano e heptano

Foi feito, também, um estudo sobre a influência dos coeficientes de transferência de massa e energia e do diâmetro do prato na modelagem de estágios de não equilíbrio.

3.3.2 – Comparação dos Perfis Obtidos na Modelagem de Estágios de Equilíbrio e Não Equilíbrio

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

Vários tipos de sistemas (ideais e não ideais) com diferentes especificações, tipo de condensador, número de estágios, localização do estágio de alimentação, composição e

temperatura da alimentação foram simulados.

Considerando-se a mistura ternária de hidrocarbonetos: n-pentano, n-hexano e n-heptano, tem-se na **tabela 3-1**, os dados necessários e especificações utilizados para as simulações.

Os perfis de temperatura, fluxos molares e composição do modelo de estágios de não equilíbrio foram comparados com os perfis do modelo de estágios de equilíbrio com 100% (**figura 3-6**) e 50% (**figura 3-7**) de eficiência de Murphree (eficiência constante).

Tabela 3-1 - Dados para a Simulação do Sistema: n-Pentano, n-Hexano e n-Heptano

Sistema : n-Pentano (1) / n-Hexano (2) / n-Heptano (3)	
Número de pratos	30
Prato de alimentação	10
Temperatura de alimentação (° C)	40
Vazão de alimentação (moles/h)	1200
Fração molar na alimentação	
n-Pentano	0,333
n-Hexano	0,333
n-Heptano	0,334
Pressão (atm)	1,0
Tipo de Condensador	Parcial
Diâmetro do Prato (m)	0,3
Especificações:	
Razão de Refluxo	1,0
Vazão de Destilado (moles/h)	400,0

Analisando-se os perfis de temperatura das **figuras 3-6 e 3-7**, verificou-se a não existência de resistência à transferência de energia entre a interface e a fase líquida uma vez que a temperatura na fase líquida e interface coincidem. Somente a temperatura na fase vapor difere das demais temperaturas, o que significa que é a fase vapor que controla a transferência de energia nesse sistema. Além disso, o perfil de temperatura segundo a modelagem de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência é bem próximo ao da

temperatura na interface e, conseqüentemente, da fase líquida, na modelagem de estágios de não equilíbrio.

Nos perfis de fração molar de líquido, pode-se verificar que a resistência à transferência de massa na fase líquida também é negligenciável, uma vez que as frações molares de líquido na interface e no seio da fase líquida são iguais. E, por sua vez, refletem os perfis de composição da fase líquida na modelagem de estágios de equilíbrio. A fase vapor controla também a transferência de massa, pois os valores das frações molares de vapor na interface e no seio da fase vapor são diferentes.

Todos os perfis obtidos do modelo de estágios de equilíbrio com eficiência de 100% são bem diferentes dos perfis do modelo de estágios de não equilíbrio. Pelos gráficos da **figura 3-6**, conclui-se que para os perfis do modelo de estágios de equilíbrio se aproximarem dos perfis do modelo de estágios de não equilíbrio, deve-se simular o modelo de equilíbrio com uma eficiência menor.

Na **figura 3-7**, no gráfico de temperatura, os perfis de temperatura na interface e na fase líquida se igualam ao perfil de temperatura do equilíbrio com 50% de eficiência. As frações molares de líquido na interface e no seio da fase líquida são bem próximas das frações molares de líquido no equilíbrio. No gráfico de fração molar de vapor, o perfil da fração molar de vapor no seio da fase vapor se iguala ao do equilíbrio com 50% de eficiência.

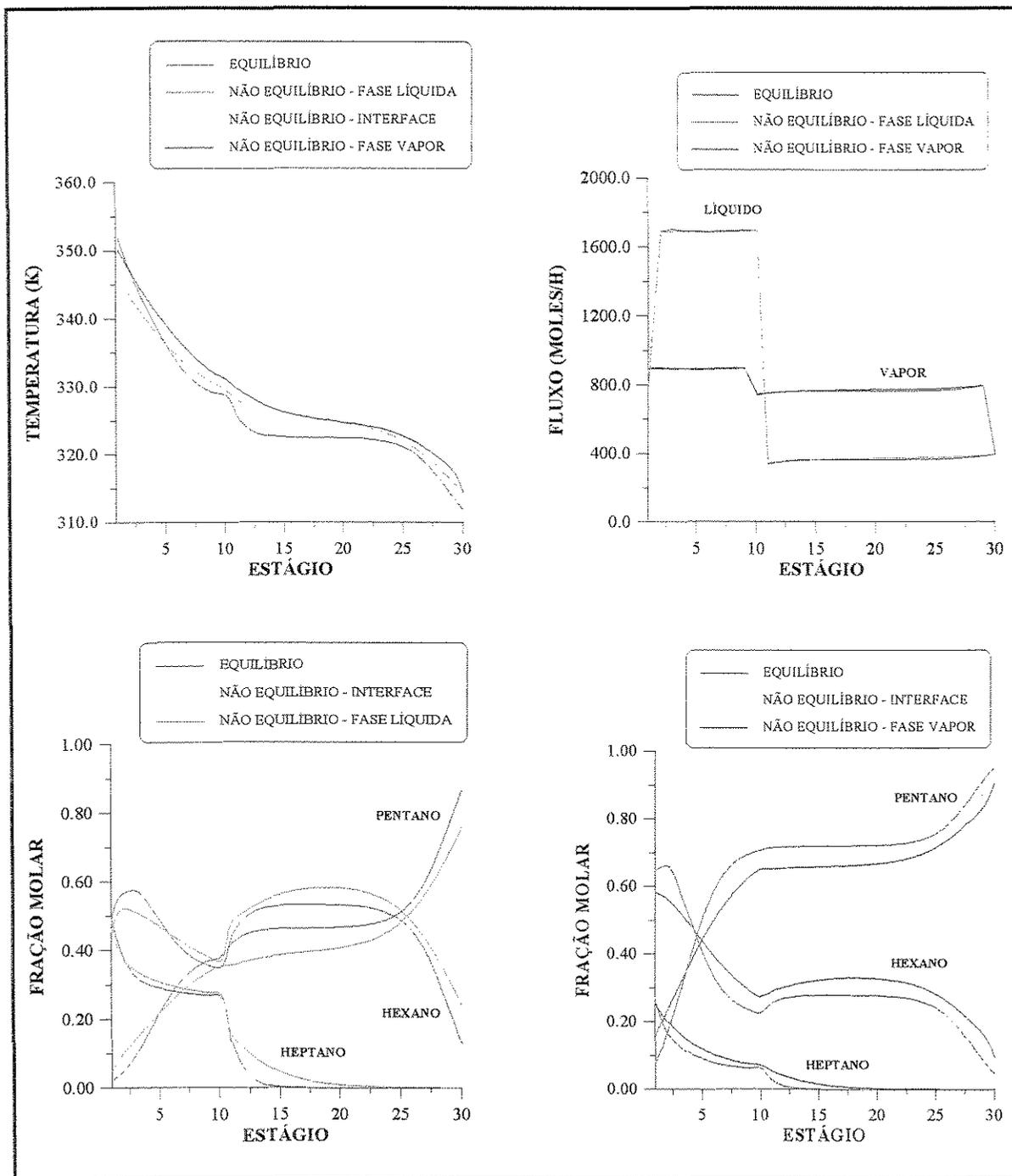


Figura 3-6 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência.

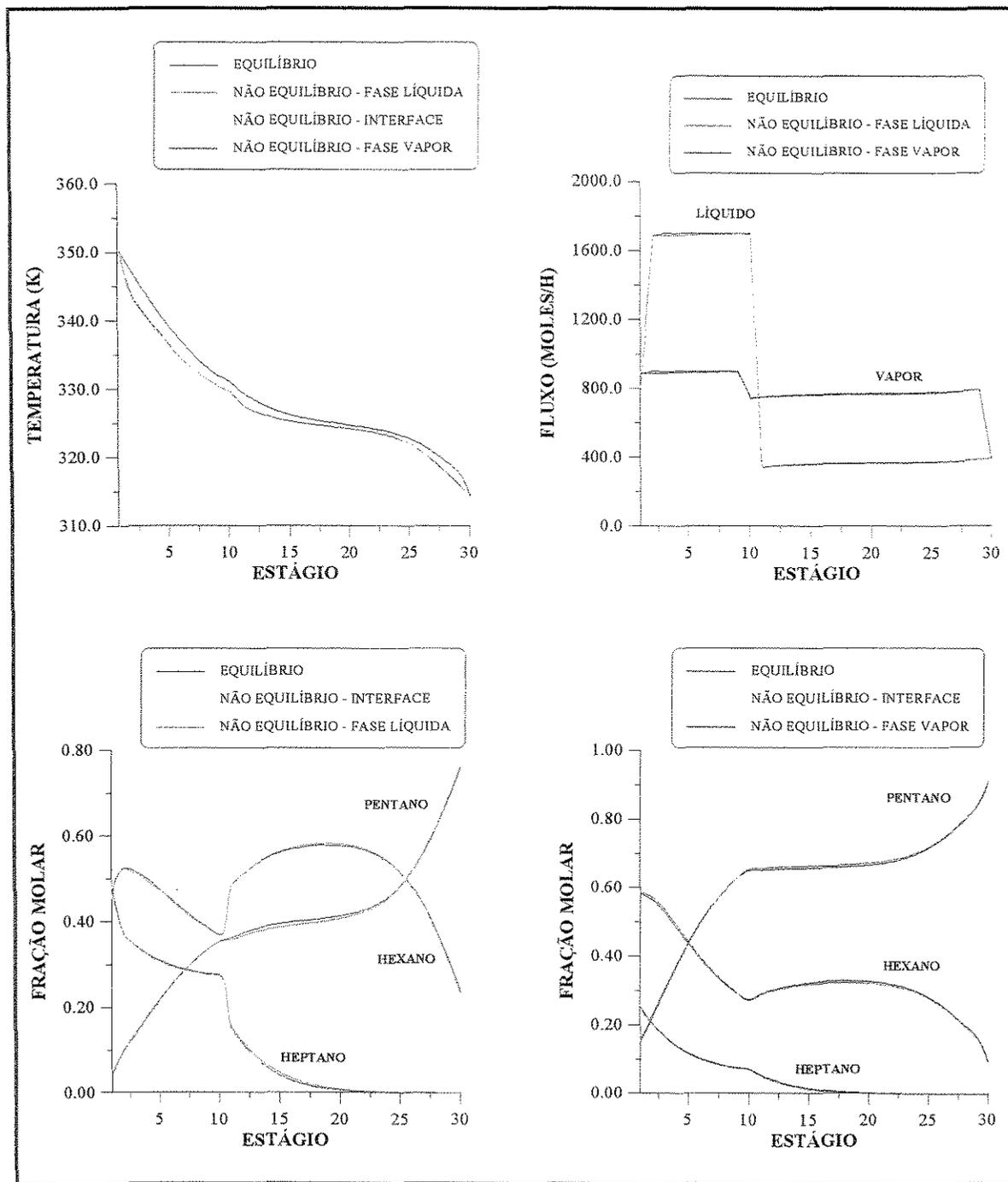


Figura 3-7 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência.

Essas mesmas conclusões foram tiradas para os demais sistemas estudados no trabalho de Pescarini (1996), independente de serem ideais ou altamente não ideais. Em todas essas simulações as características da coluna (diâmetro, altura do vertedor, etc) e, ainda, o tempo de contato eram semelhantes.

Quanto à especificação, verificou-se que o tipo de especificação altera o desempenho da coluna e, portanto, altera os perfis resultantes. Uma especificação mais difícil, como composição no topo, faz com que o desempenho da coluna seja menor, ou seja, diminui a sua eficiência. Para algumas especificações de produto, os perfis do modelo de não equilíbrio se aproximam mais dos perfis do modelo de equilíbrio com 50% de eficiência, do que em outras.

A proximidade dos perfis gerados pelo modelo de estágios de equilíbrio e pelo modelo de estágios de não equilíbrio não foi alterada devido ao tipo de condensador utilizado, total ou parcial.

A variação do número de estágios também não altera os resultados obtidos, ou seja, continua a existir a convergência de perfis do modelo de estágios de não equilíbrio aos perfis do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência de Murphree por prato.

3.3.3 – Comparação do Número de Estágios Necessários para uma Determinada Separação

Utilizando a modelagem de estágios de equilíbrio com eficiência de 100% e 50% e a modelagem de estágios de não equilíbrio, foi verificado o número de estágios mínimos para conseguir a convergência do programa, especificando uma composição do destilado. Assumiu-se, que quando o programa convergisse, era porque a partir daquele ponto, seria fisicamente possível se obter aquela separação. Nesse procedimento, também o estágio de alimentação foi otimizado de forma a se obter a separação desejada, com a menor quantidade de calor fornecida ao refeedor. Os resultados são mostrados na **tabela 3-2**.

Tabela 3-2 - Comparação do Número Mínimo de Estágios para uma dada Separação

Modelo	Número Mínimos de Estágios para uma Separação
Equilíbrio (Eficiência 100%)	11
Equilíbrio (Eficiência 50%)	17
Não Equilíbrio	21

Verificou-se que o número de estágios mínimos para se obter uma determinada separação utilizando o modelo de estágios de não equilíbrio é maior que o número de estágios necessários para se obter a mesma separação utilizando o modelo de estágios de equilíbrio com 100% e mesmo com 50% de eficiência para cada estágio.

Quanto ao equilíbrio com 100% de eficiência, era de se esperar que necessitasse de um menor número de estágios para se atingir determinada separação. Afinal, se trata de um estágio ideal. Mas, quanto ao equilíbrio com 50% de eficiência, como os perfis resultantes foram próximos dos perfis do modelo de estágios de não equilíbrio, talvez fosse de se esperar que o número mínimos de estágios para se obter uma dada separação fosse coincidente, ou pelo menos mais próximo.

Entretanto, no caso estudado, o modelo de estágios de não equilíbrio demandou 4 estágios a mais que o modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência. O que indica que apesar dos perfis resultantes serem próximos, na realidade a coluna de destilação não ideal não está operando com essa eficiência de 50% em cada estágio, são diferentes, mas no perfil geral, os resultados são compatíveis.

3.3.4 – Comparação do Tempo Computacional

O tempo computacional para cada iteração e o número de iterações para convergência do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência para diferentes casos estudos são comparados utilizando um PC 486, 66 MHz

(com 8 Mbytes RAM).

De maneira geral, pôde-se concluir que cada iteração do modelo de estágios de não equilíbrio é cerca de 13 vezes maior que do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência.

3.3.5- Influência do Diâmetro no Tempo de Contato

De acordo com o diâmetro utilizado, o tempo de contato varia. O tempo de contato na seção de esgotamento e na seção de retificação são diferentes.

Mantendo-se a vazão constante, quanto maior o diâmetro do prato, melhor é a separação, isto porque o tempo de contato no prato aumenta.

Mantendo-se o diâmetro constante, à medida que a vazão é aumentada, o tempo de contato diminui e, portanto, os perfis do modelo de estágios de não equilíbrio convergem para perfis de equilíbrio com eficiência menor.

No modelo de estágios de equilíbrio, se a eficiência é arbitrada, a vazão de alimentação é irrelevante. Contudo, quando a eficiência é estimada usando, por exemplo, o método de AIChE, então, a vazão de alimentação deve ser especificada de forma a assegurar satisfatoriamente a operação da coluna. No modelo de estágios de não equilíbrio, também é importante se assegurar de que a vazão de alimentação e as características do prato são coerentes. O modelo de estágios de não equilíbrio requer, portanto, o conhecimento de parâmetros de “design” do equipamento (diâmetro do prato, tipo de prato ou recheio, altura do vertedor, área de borbulhamento).

Vale a pena salientar que no estudo do estado estacionário, na modelagem de estágios de equilíbrio, se a eficiência é arbitrada, as dimensões correspondentes à geometria da coluna são irrelevantes, pois não se calcula o acúmulo molar que é sempre empregado na

simulação do regime transiente.

3.3.6- Influência dos Coeficientes de Transferência de Massa e Energia nos Perfis Obtidos.

Os coeficientes de transferência de massa e energia têm grande influência na modelagem de estágios de não equilíbrio. Através de casos estudados anteriormente, verificou-se que a influência dos coeficientes de transferência de massa binários na fase vapor são muito mais importante do que na fase líquida, isto porque, em geral, é a fase vapor que controla os processos de transferência de massa e energia.

Os produtos “coeficientes de transferência de massa binários e área interfacial” na fase líquida, são muito mais elevados do que na fase vapor. Sendo que a resistência é inversamente proporcional a estes produtos, conclui-se que a resistência às transferências de massa e energia na fase líquida é desprezível em comparação com a fase vapor.

A influência dos coeficientes de transferência de massa binário e dos coeficientes de transferência de energia nas fases líquida e vapor na modelagem de estágios de não equilíbrio foi verificada partindo-se de um caso estudo e posteriormente multiplicando-se os coeficientes de transferência de massa e energia por diferentes fatores e comparando-se os novos perfis traçados com os perfis obtidos anteriormente. Utiliza-se como caso estudo, o sistema n-pentano, n-hexano e n-heptano descrito na **tabela 3-1**.

3.3.6.1 - Influência dos Coeficientes de Transferência de Massa Binários na Fase Vapor

No caso estudado, o produto do coeficiente de transferência de massa binário e área interfacial tem valor em torno de 0,25 moles/s .

a) Aumento dos coeficientes de transferência de massa na fase vapor

A **figura 3-8** mostra os perfis de composição, temperatura e fluxos molares de vapor e líquido na coluna, quando os coeficientes de transferência de massa na fase vapor são 100 vezes maiores que no caso estudo.

Pelos perfis obtidos (**figura 3-8**), pode-se verificar que com o grande aumento dos coeficientes de transferência de massa, todos os perfis que anteriormente eram próximos dos perfis do equilíbrio com 50% de eficiência (**figura 3-7**) são alterados. Pode-se notar nos gráficos de temperatura e fração molar na fase vapor, que os perfis do seio da fase vapor e da interface coincidem. Isto é explicado pelo fato de que com o grande aumento dos coeficientes de transferência de massa, que também é refletido nos coeficientes de transferência de energia, já que estes são funções dos primeiros, a resistência tanto à transferência de massa como de energia na fase vapor se torna desprezível e, portanto, tanto a temperatura na fase vapor como as frações molares de vapor dos componentes no seio da fase vapor e interface se tornam iguais.

Os perfis obtidos, se os coeficientes de transferência de massa binários na fase vapor são multiplicados por valores maiores que 100, coincidem com os perfis já mostrados na **figura 3-7**. Conclui-se, então, que a partir de determinado valor dos coeficientes de transferência de massa binários, os perfis não mais se alteram isto porque a resistência às transferências de massa e energia se torna desprezível. A partir de um valor de coeficiente de transferência de massa na fase vapor, a eficiência na separação é de 100%.

A transferência de massa entre a interface e a fase líquida aumenta juntamente com o aumento na transferência de massa entre a fase vapor e interface, isto pode ser verificado nos gráficos de perfis de fração molar de líquido apresentados na **figura 3-8**. Altos coeficientes de transferência de massa na fase vapor significam aumento na facilidade de transferência de massa entre a fase vapor e a interface. Quando a transferência de massa na fase vapor aumenta, aumenta também a transferência na fase líquida, pois a fase vapor é que controla o processo de transferência já que tem a maior resistência.

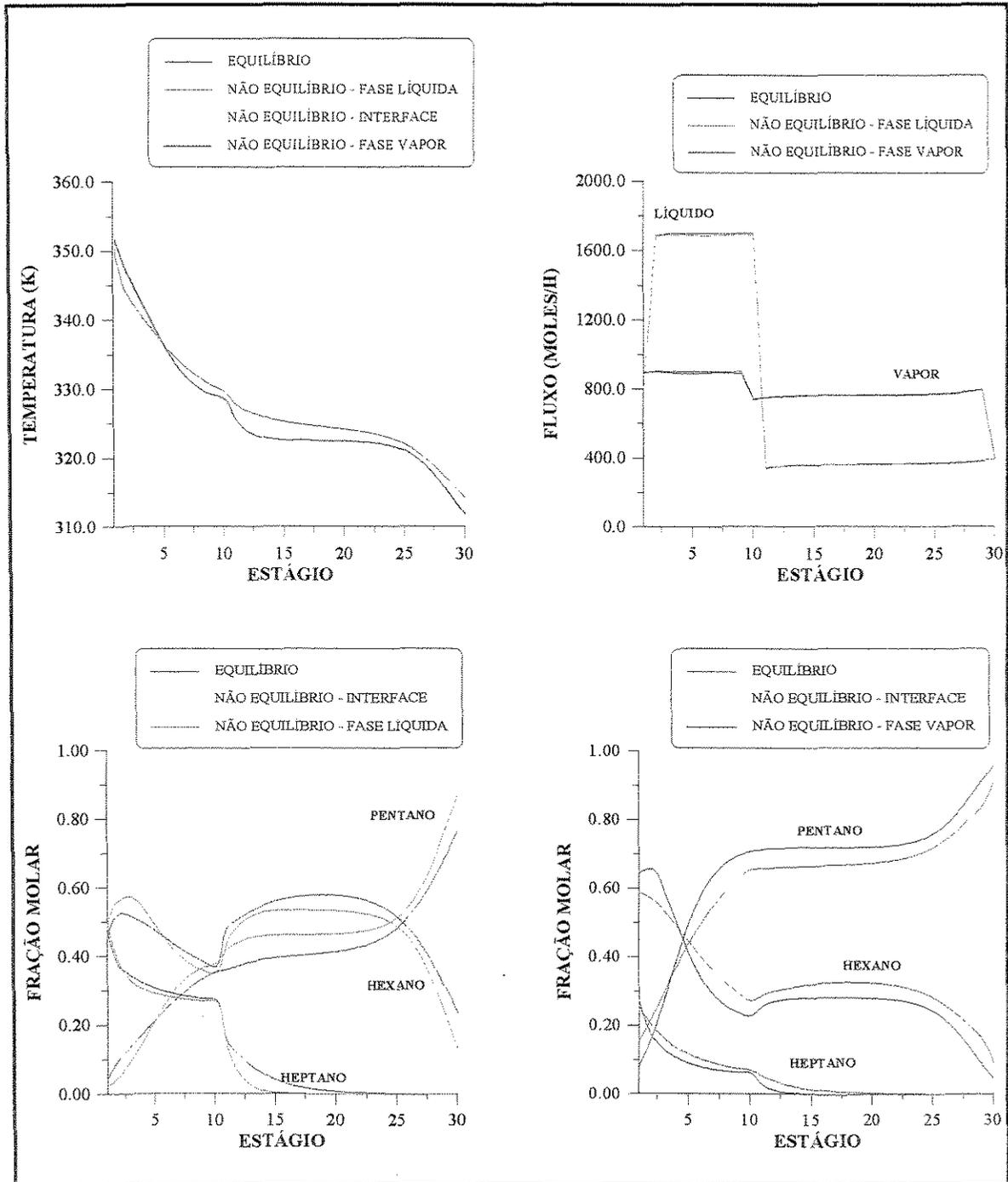


Figura 3-8- Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência e do modelo de estágios de não equilíbrio, com o aumento dos coeficientes de transferência de massa na fase vapor.

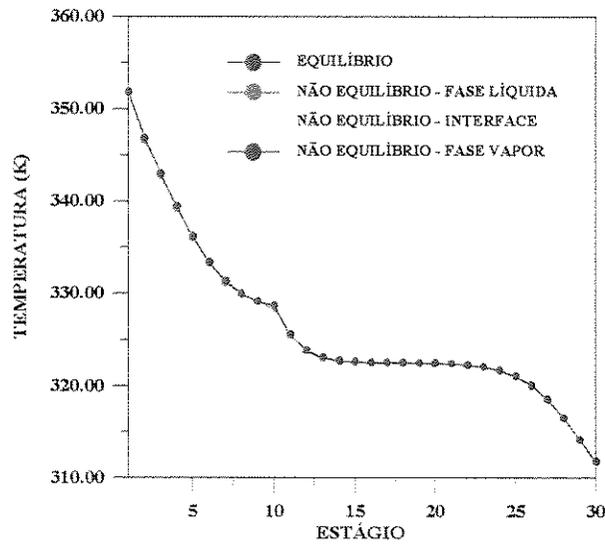


Figura 3-9 - Comparação dos perfis de temperatura do modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência e do modelo de estágios de não equilíbrio, com o aumento dos coeficientes de transferência de massa na fase vapor.

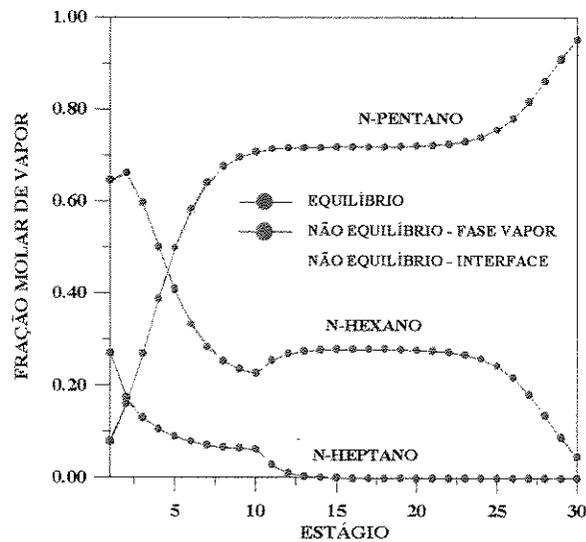


Figura 3-10 - Comparação dos perfis de fração molar de vapor do modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência e do modelo de estágios de não equilíbrio, com o aumento dos coeficientes de transferência de massa na fase vapor.

As figuras 3-9 e 3-10 mostram que os perfis de temperaturas e fração molar de vapor do modelo de estágios de não equilíbrio coincidem com os perfis do modelo de estágio de

equilíbrio com 100% de eficiência, para o caso de aumento dos coeficientes de transferência de massa na fase vapor.

b) Diminuição dos coeficientes de transferência de massa na fase vapor

A **figura 3-11** mostra os perfis de composição, temperatura e fluxos molares de vapor e líquido na coluna, quando os coeficientes de transferência de massa na fase vapor são 2 vezes menores que no caso estudo.

Com a diminuição dos coeficientes de transferência de massa na fase vapor, as transferências de massa e de energia entre as fases são dificultadas e, portanto, todos os perfis são alterados. A resistência aumenta e os perfis se afastam dos perfis do equilíbrio com 50% de eficiência, isto porque a eficiência na transferência se torna menor.

Pelos perfis de composição e temperatura mostrados na **figura 3-11**, fica evidente a queda na transferência de massa em decorrência do aumento na resistência à transferência de massa na fase vapor que controla todo o processo de transferência de massa e energia. Os perfis do modelo de estágios de não equilíbrio, na **figura 3-11**, se afastam dos perfis do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência, apresentando uma eficiência menor que 50%.

A **figura 3-12** mostra que os perfis de temperaturas na fase líquida e na interface são mais próximos do perfil de temperatura da modelagem de estágios de equilíbrio com 35% de eficiência.

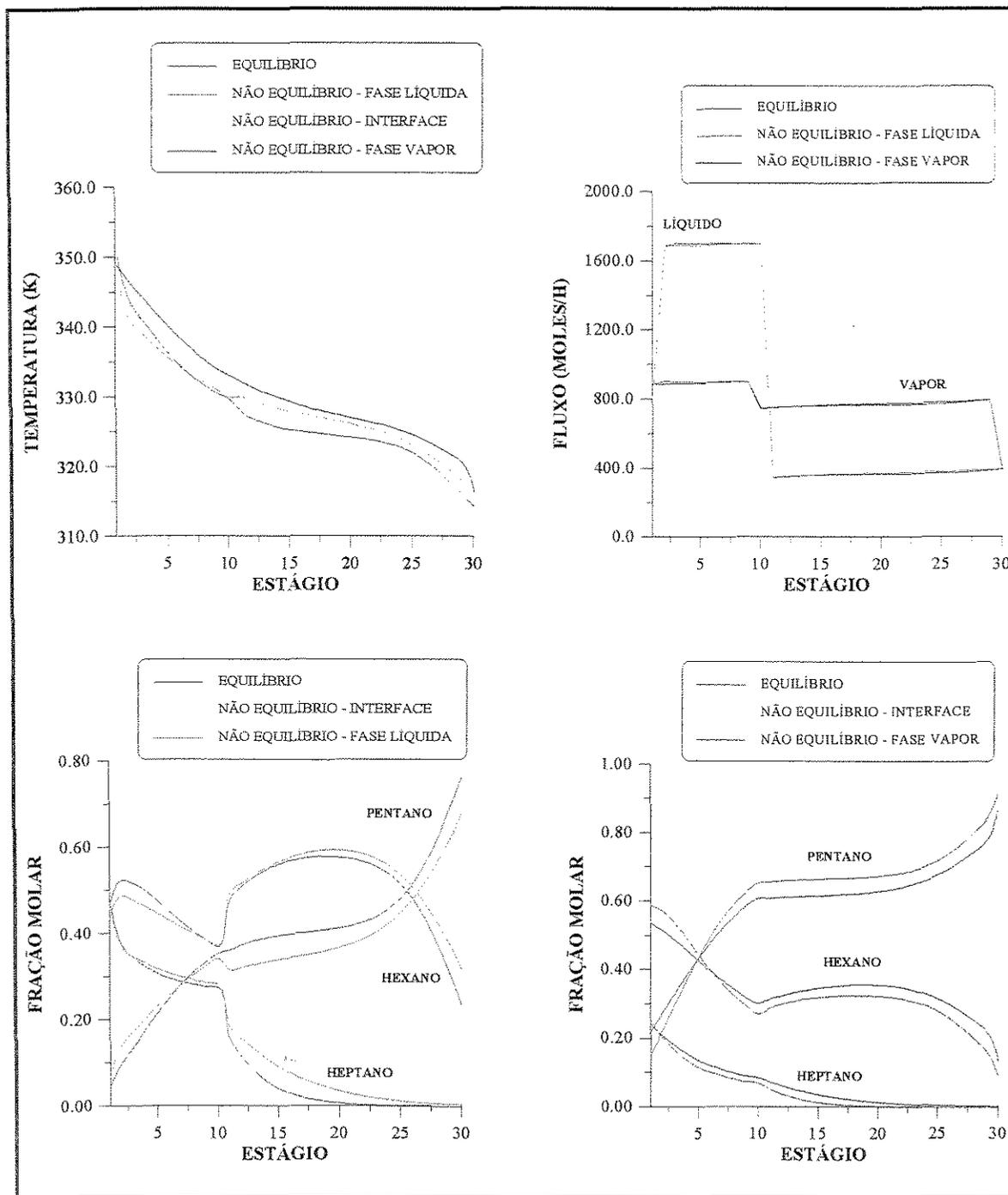


Figura 3-11 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência e do modelo de estágios de não equilíbrio, com a diminuição dos coeficientes de transferência de massa na fase vapor.

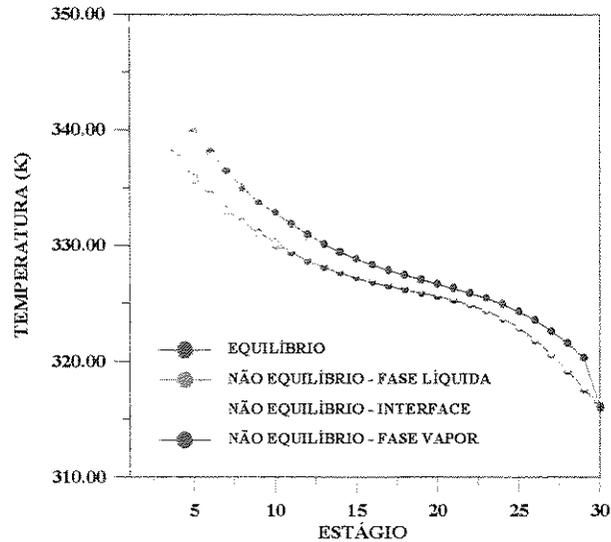


Figura 3-12 - Comparação dos perfis de temperatura do modelo de estágios de equilíbrio com 35% de eficiência e do modelo de estágios de não equilíbrio, com a diminuição dos coeficientes de transferência de massa na fase vapor.

3.3.6.2 - Influência dos Coeficientes de Transferência de Massa Binários na Fase Líquida

Os valores dos produtos “coeficientes de transferência de massa binário e área interfacial”, no caso estudo, variaram de 10 a 50 moles/s.

a) Aumento dos coeficientes de transferência de massa na fase líquida

Os perfis do modelo de estágios de não equilíbrio comparados com os do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência, quando os coeficientes de transferência de massa na fase líquida são 100 vezes maiores que no caso estudo, são mostrados na **figura 3-13**.

Os perfis obtidos na **figura 3-13** não são diferentes dos obtidos no caso estudo (**figura 3-7**). O valor do coeficiente de transferência de massa binário na fase líquida é, já

no caso estudo, tão grande que quando multiplicado por 100 em nada altera os perfis, isto porque a fase líquida no caso estudo já tem a resistência às transferências de massa e energia negligenciável, quando comparado com a fase vapor. O aumento no valor dos coeficientes de transferência de massa na fase líquida e, conseqüentemente, do coeficiente de transferência de energia na fase líquida, não tornará a resistência à transferência de massa e energia na fase líquida mais negligenciável do que já é.

b) Diminuição dos coeficientes de transferência de massa na fase líquida

A **figura 3-14** mostra os perfis quando os coeficientes de transferência de massa binários na fase líquida são 100 vezes menores que no caso estudo.

Nesse caso, ao se diminuir demais os coeficientes de transferência de massa na fase líquida, estes passam a influenciar, ou seja, a fase líquida passa a apresentar uma resistência considerável tanto à transferência de massa como à transferência de energia. O perfil de temperatura (**figura 3-14**) na seção de esgotamento, ou seja, abaixo do estágio de alimentação, cai abruptamente e não se iguala mais ao perfil de temperatura na interface, uma vez que a resistência à transferência de energia entre a fase líquida e a interface é muito grande.

A queda na eficiência à transferência de massa na fase líquida é refletida na transferência de massa na fase vapor que também diminui. Os perfis resultantes diferem bastante dos perfis do equilíbrio com 50% de eficiência, isto porque as transferências de massa e energia são dificultadas, o que resulta numa diminuição considerável na eficiência global da separação.

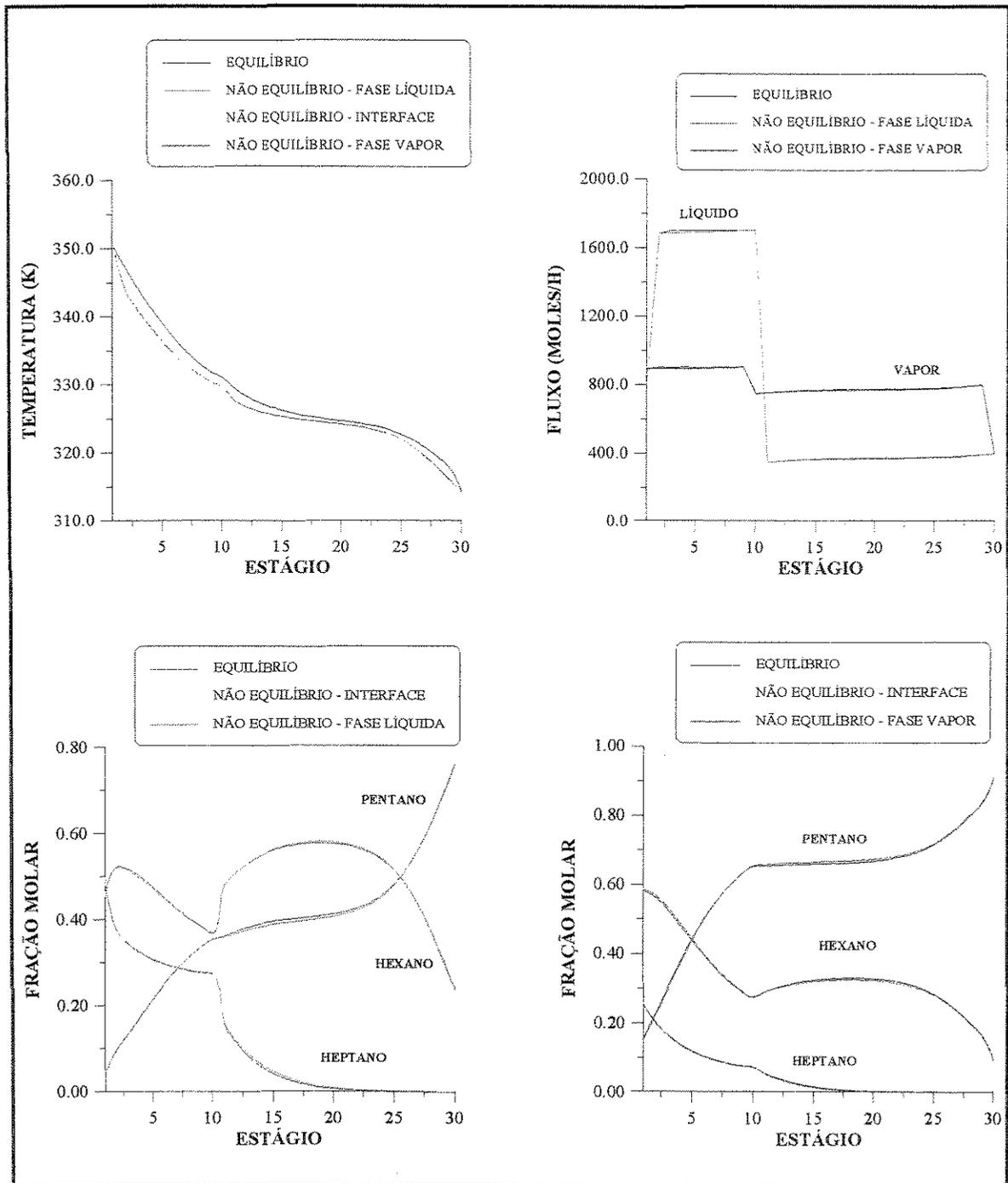


Figura 3-13 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência e do modelo de estágios de não equilíbrio, com o aumento dos coeficientes de transferência de massa na fase líquida.

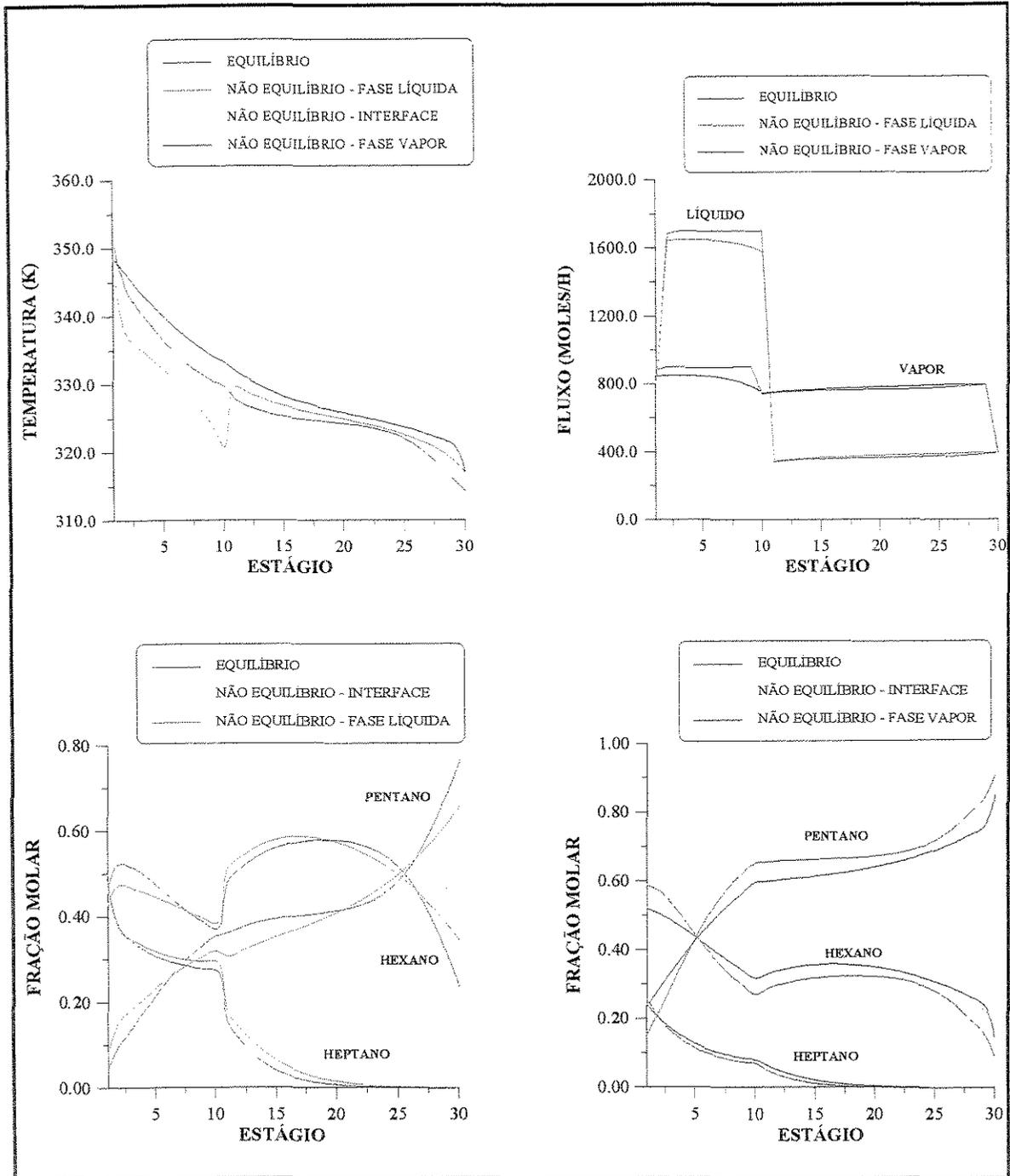


Figura 3-14 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência e do modelo de estágios de não equilíbrio, com a diminuição dos coeficientes de transferência de massa na fase líquida.

A **figura 3-15** compara os perfis de temperatura do modelo de estágios de não equilíbrio com o do modelo de estágios de equilíbrio com 35 % de eficiência. Nesse caso, não foi possível se encontrar um valor fixo para eficiência dos pratos que fornecesse perfis de equilíbrio próximos ao do modelo de estágios de não equilíbrio. Esses resultados mostram que o aumento na resistência da fase líquida é muito mais sentido na seção de esgotamento.

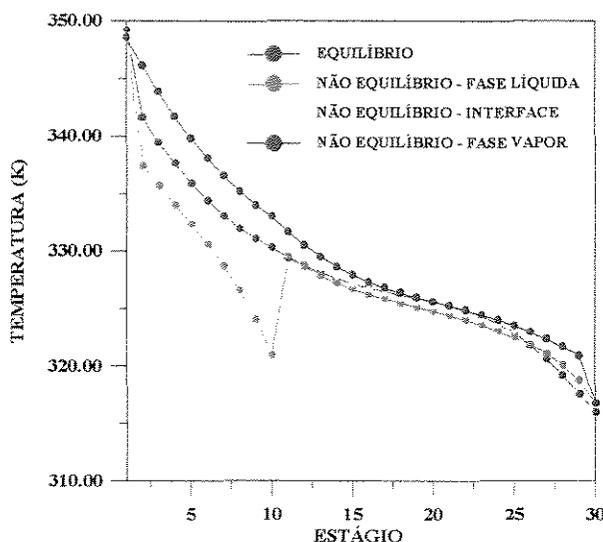


Figura 3-15 - Comparação dos perfis de temperaturas do modelo de estágios de equilíbrio com 35% de eficiência e do modelo de estágios de não equilíbrio, com a diminuição dos coeficientes de transferência de massa na fase líquida.

3.3.6.3 - Influência dos Coeficientes de Transferência de Energia na Fase Vapor

O caso estudo foi simulado novamente, com alterações nos valores dos coeficientes de transferência de energia na fase vapor. Os produtos dos coeficientes de transferência de energia e área interfacial na fase vapor têm valores em torno de 35 J/(s.K).

a) Aumento dos coeficientes de transferência de energia na fase vapor

A **figura 3-16** mostra os perfis de composição, temperatura e fluxos molares de

líquido e vapor na coluna, obtidos na simulação onde os coeficientes de transferência de energia na fase vapor do caso estudo são multiplicados por 100.

Com o aumento do coeficiente de transferência de energia na fase vapor, somente o perfil de temperatura na fase vapor é alterado, os perfis de composição (fração molar nas fases vapor, líquida e interface), de temperatura nas fases líquida e interface e dos fluxos molares de líquido e vapor na coluna, não são alterados de maneira a ser notada nos perfis resultantes.

O perfil de temperatura na fase vapor converge para o perfil de temperatura na interface e fase líquida, os quais continuam os mesmos anteriormente vistos (**figura 3-7**). Com o aumento dos coeficientes de transferência de energia na fase vapor, a resistência à transferência de energia na fase vapor se tornou negligenciável. O gráfico de temperatura mostra a ocorrência do equilíbrio térmico.

b) Diminuição dos coeficientes de transferência de energia na fase vapor

A **figura 3-17** mostra os perfis obtidos quando os valores dos coeficientes de transferência de energia na fase vapor do caso estudo são divididos por 100. Nos perfis apresentados fica evidente a pouca influência dos coeficientes de transferência de energia na fase vapor nos perfis de composição, mesmo quando reduzidos drasticamente. Entretanto, os perfis dos fluxos molares de líquido e vapor são alterados, principalmente nos pratos próximos ao refeedor.

Os perfis de temperatura na fase líquida e interface não se alteram e o perfil de temperatura na fase vapor mantém-se praticamente constante e completamente afastado dos demais perfis de temperatura. Como os coeficientes de transferência de energia são pequenos, a resistência à transferência de energia entre a fase vapor e interface é grande e a temperatura na fase vapor só se iguala às demais temperaturas no condensador e refeedor, onde existe o equilíbrio.

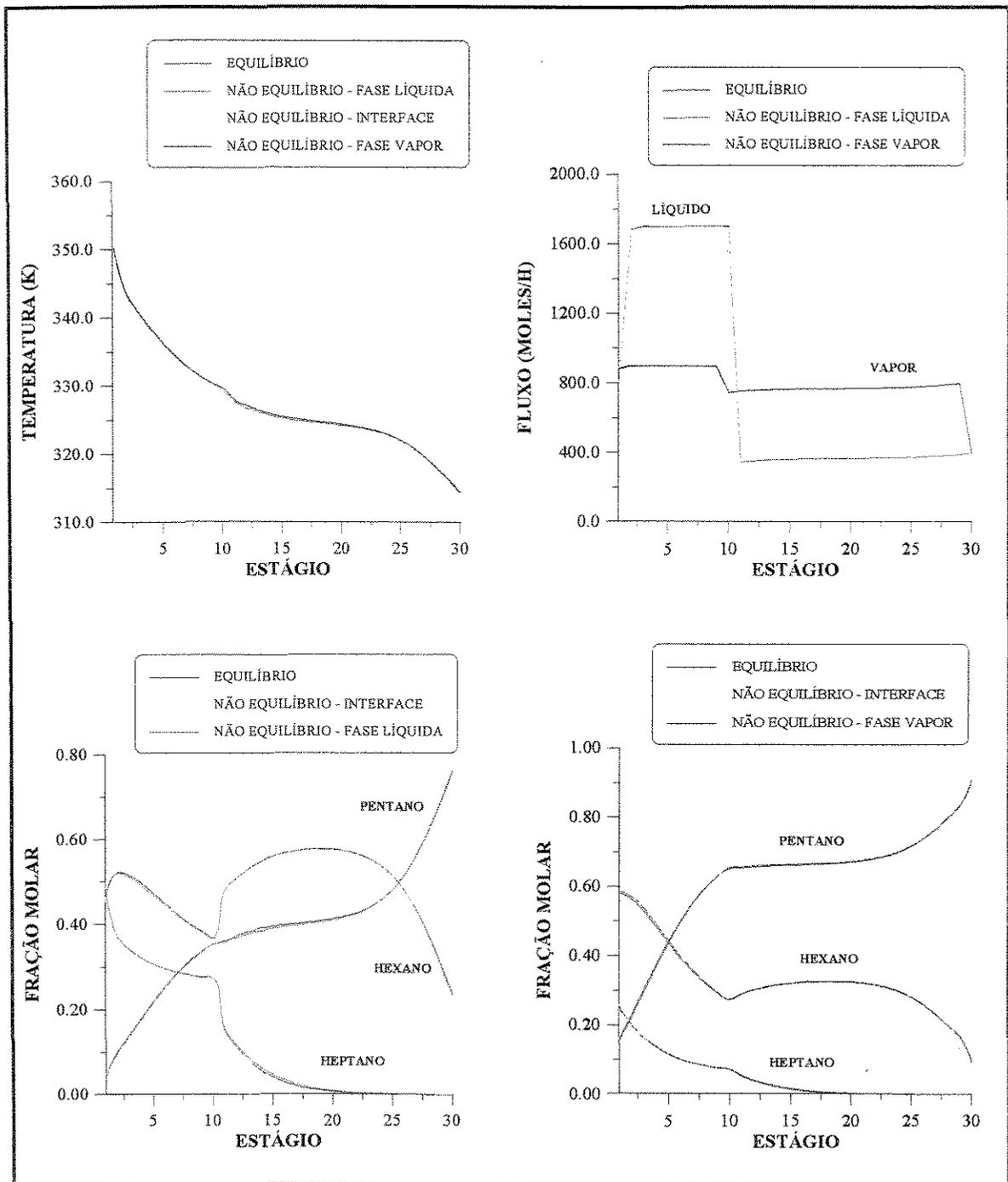


Figura 3-16 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência e do modelo de estágios de não equilíbrio, com o aumento dos coeficientes de transferência de energia na fase vapor.

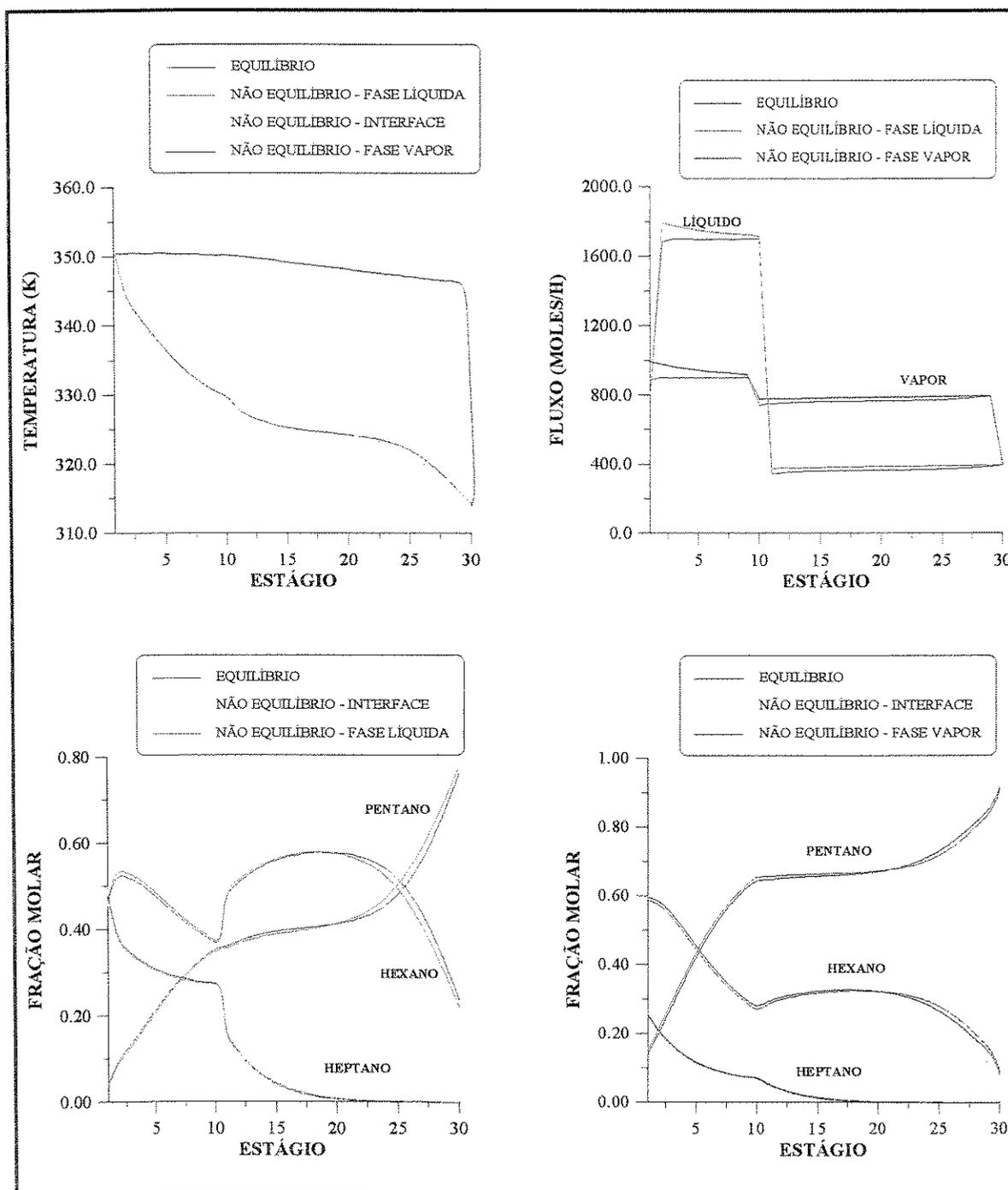


Figura 3-17 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência e do modelo de estágios de não equilíbrio, com a diminuição dos coeficientes de transferência de energia na fase vapor.

3.3.6.4 - Influência dos Coeficientes de Transferência de Energia na Fase Líquida

O produto “coeficiente de transferência de energia e área interfacial” na fase líquida tem valor em torno de $2.400 \text{ J}/(\text{s.K})$ no caso estudo.

a) Aumento dos coeficientes de transferência de energia na fase líquida

Qualquer aumento no coeficiente de transferência de energia na fase líquida não altera os perfis, que se mantêm iguais aos da **figura 3-7**, isto porque os valores dos coeficientes de transferência de energia na fase líquida, no caso estudo são bastante altos e, portanto, a resistência à transferência de energia entre fase líquida e interface é negligenciável.

b) Diminuição dos coeficientes de transferência de energia na fase líquida

Dividindo-se os valores dos coeficientes de transferência de energia na fase líquida por 100, de maneira a torná-los na mesma ordem de grandeza dos coeficientes de transferência de energia na fase vapor, a resistência à transferência de energia entre a fase líquida e a interface deixa de ser negligenciável. A **figura 3-18** mostra os perfis resultantes desta simulação e compara com os perfis do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência.

De acordo com os perfis mostrados na **figura 3-18**, a grande redução nos coeficientes de transferência de energia na fase líquida altera significativamente todos os perfis. O perfil de temperatura na fase líquida na seção de esgotamento é bastante alterado a partir do estágio 10 onde há alimentação de um líquido à temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Como verificado anteriormente, a seção de esgotamento é a mais afetada com o aumento da resistência na fase líquida. Nesse prato, ocorre uma queda na temperatura da fase líquida que não mais se iguala à temperatura da interface, a não ser no refeedor, isto devido aos baixos valores dos coeficientes de transferência de energia na fase líquida que dificultam a transferência de energia entre a fase líquida e a interface.

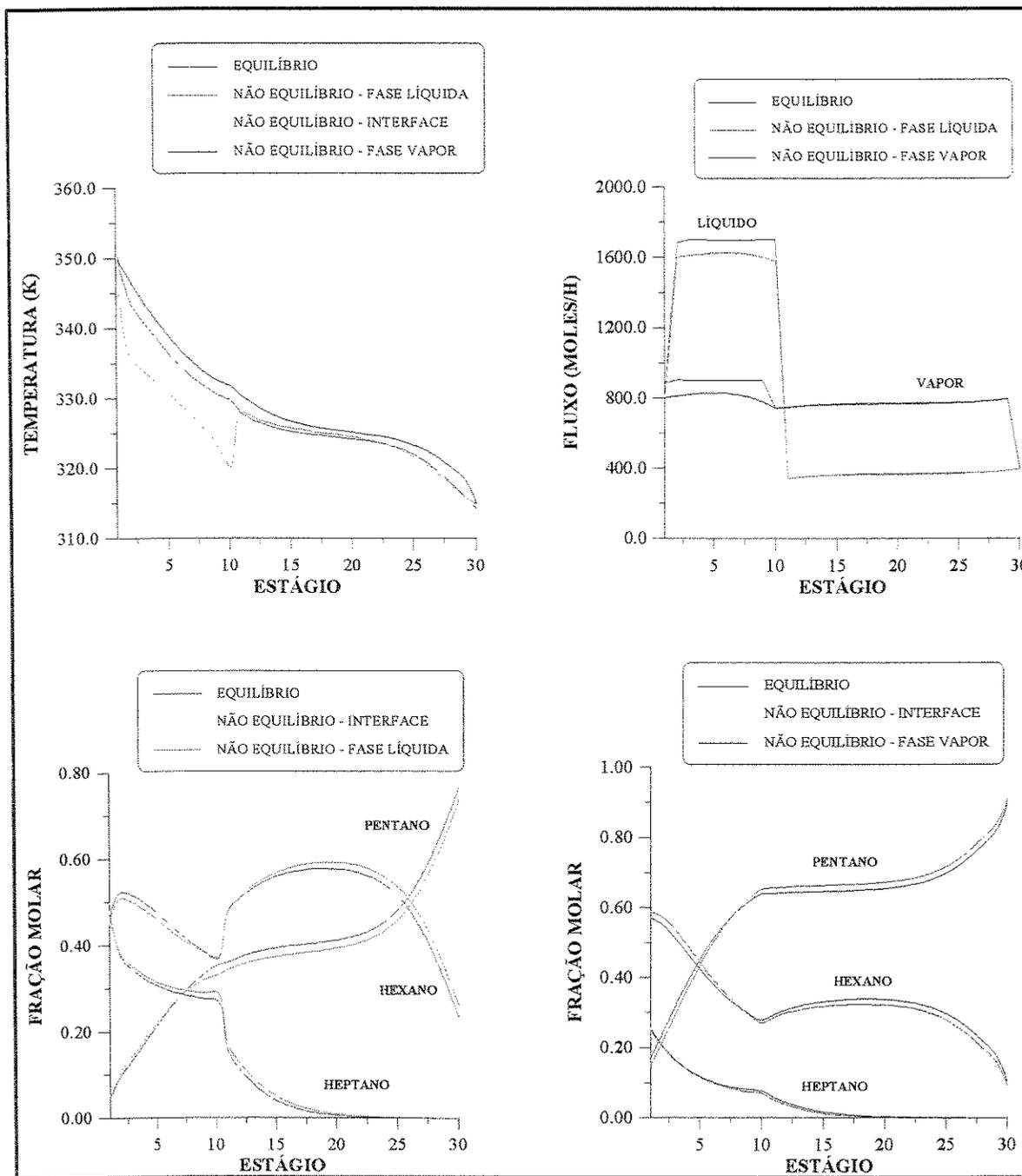


Figura 3-18 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência e do modelo de estágios de não equilíbrio, com a diminuição dos coeficientes de transferência de energia na fase líquida.

Os perfis de fluxo de líquido e vapor também na seção de esgotamento caem e os perfis de fração molar nas fases líquida e vapor não mais se adequam ao do equilíbrio com 50% de eficiência, uma vez que uma mudança tão grande na eficiência da transferência de energia entre as fases faz com que a eficiência na transferência de massa também caia. Os perfis de fração molar na fase líquida e interface continuam coincidentes, pois a resistência à transferência de massa na fase líquida, continua negligenciável. Os perfis de temperatura na fase vapor e interface, também não são alterados.

3.3.6.5 - Influência dos Coeficientes de Transferência de Energia nas Fases Líquida e Vapor nos Calores do Refervedor e Condensador

Simulando o caso estudo (tabela 3-1) com alterações nos coeficientes de transferência de energia nas fases líquida e vapor, as tabelas 3-3 e 3-4 comparam os calores fornecido ao refervedor e retirado do condensador.

Na tabela 3-3 os coeficientes de transferência de energia na fase vapor foram mantidos constantes, enquanto os coeficientes de transferência de energia na fase líquida foram alterados. Verifica-se que à medida que o coeficiente de transferência de energia na fase líquida é reduzido, pouco se alteram os valores dos calores do condensador e refervedor, isto porque a resistência à transferência de energia na fase líquida é negligenciável e a fase vapor controla esse processo.

Tabela 3-3 - Comparação dos Calores no Refervedor e Condensador diminuindo os coeficientes de transferência de energia na fase líquida

$hc^V \cdot a$ (J/(s.K))	$hc^L \cdot a$ (J/(s.K))	QR (10^6 J / h)	QC (10^6 J / h)
35	240.000	28,1718	10,9380
35	4.800	28,1720	10,9384
35	2.400	28,1722	10,9388
35	1.200	28,1727	10,9395
35	24	28,1975	10,9879

Na **tabela 3-4**, os coeficientes de transferência de energia na fase líquida são mantidos constantes, enquanto os coeficientes de transferência de energia na fase vapor são alterados. Pode-se verificar através da tabela que à medida que o coeficiente de transferência de energia na fase vapor é reduzido, ou seja, que a resistência à transferência de energia na fase vapor é aumentada, o calor que deve ser fornecido ao refeedor e o calor que deve ser removido do condensador aumentam.

Tabela 3-4 - Comparação dos Calores no Refeedor e Condensador diminuindo os coeficientes de transferência de energia na fase vapor

$hc^V \cdot a$ (J/(s.K))	$hc^L \cdot a$ (J/(s.K))	QR (10^6 J / h)	QC (10^6 J / h)
3.500	2.400	27,9904	10,7567
70	2.400	28,0871	10,8531
35	2.400	28,1722	10,9388
17,5	2.400	28,3090	11,0779
0,35	2.400	31,3557	14,0971

Esse teste foi feito, arbitrando-se valores aos coeficientes de transferência de energia nas fases líquida e vapor, somente para se verificar a influência desses coeficientes nos cálculos dos calores no refeedor e condensador. Na prática, a alteração deste coeficientes será comandada pelas propriedades físicas e de transporte do sistema, além das características do prato de separação. Obviamente que uma alteração nessas características acarretariam alterações tanto nos coeficientes de transferência de energia, como nos coeficientes de transferência de massa de ambas as fases líquida e vapor. De qualquer maneira, pelo resultados obtidos, fica evidente que nesse caso estudado, a influência dos coeficientes de transferência de energia na fase vapor, nos cálculos dos calores do refeedor e condensador, é muito superior à dos coeficientes de transferência de energia na fase líquida.

3.3.7 - Comparação dos Perfis Obtidos na Modelagem de Estágios de Equilíbrio e Não Equilíbrio para o Sistema Ideal Estudado neste Trabalho

Nesse item, os perfis das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio no estado estacionário, para o sistema ideal composto por n-hexano, n-heptano e n-octano são comparados. Esta comparação é necessária, para se poder interpretar melhor os resultados obtidos nas posteriores simulações dinâmicas. As especificações do sistema ideal estudado nesse trabalho, no estado estacionário e, posteriormente no regime transiente, estão descritas na **tabela 3-5**.

Tabela 3-5 – Especificações do Sistema Ideal Estudado

Sistema : n-Hexano(1)/ n-Heptano(2)/n-Octano(3)	
Número de pratos	20
Prato de alimentação	11
Temperatura de alimentação (° C)	90,3
Vazão de alimentação (moles/h)	600
Fração molar na alimentação	
n-Hexano	0,333
n-Heptano	0,333
n-Octano	0,334
Pressão (atm)	1,0
Tipo de Condensador	total
Diâmetro do Prato (m)	0,5
Acúmulo volumétrico no refeedor (m ³)	0,1
Acúmulo volumétrico no condensador (m ³)	0,1
Especificações:	
Calor no Refeedor (10 ⁸ . J/h)	0,20
Vazão de Refluxo (moles/h)	450,0

Antes de se comparar as respostas dinâmicas das modelagens, é importante mostrar exatamente qual é a proximidade dos perfis no estado estacionário. A alimentação foi otimizada, e para ambas as modelagens a posição ótima foi o estágio 11.

As **figuras 3-19 a 3-22** mostram os perfis de composição, temperatura e fluxos molares de líquido e vapor no estado estacionário para a modelagem de estágios de não equilíbrio e para a modelagem de estágios de equilíbrio com diferentes valores de eficiência de Murphree.

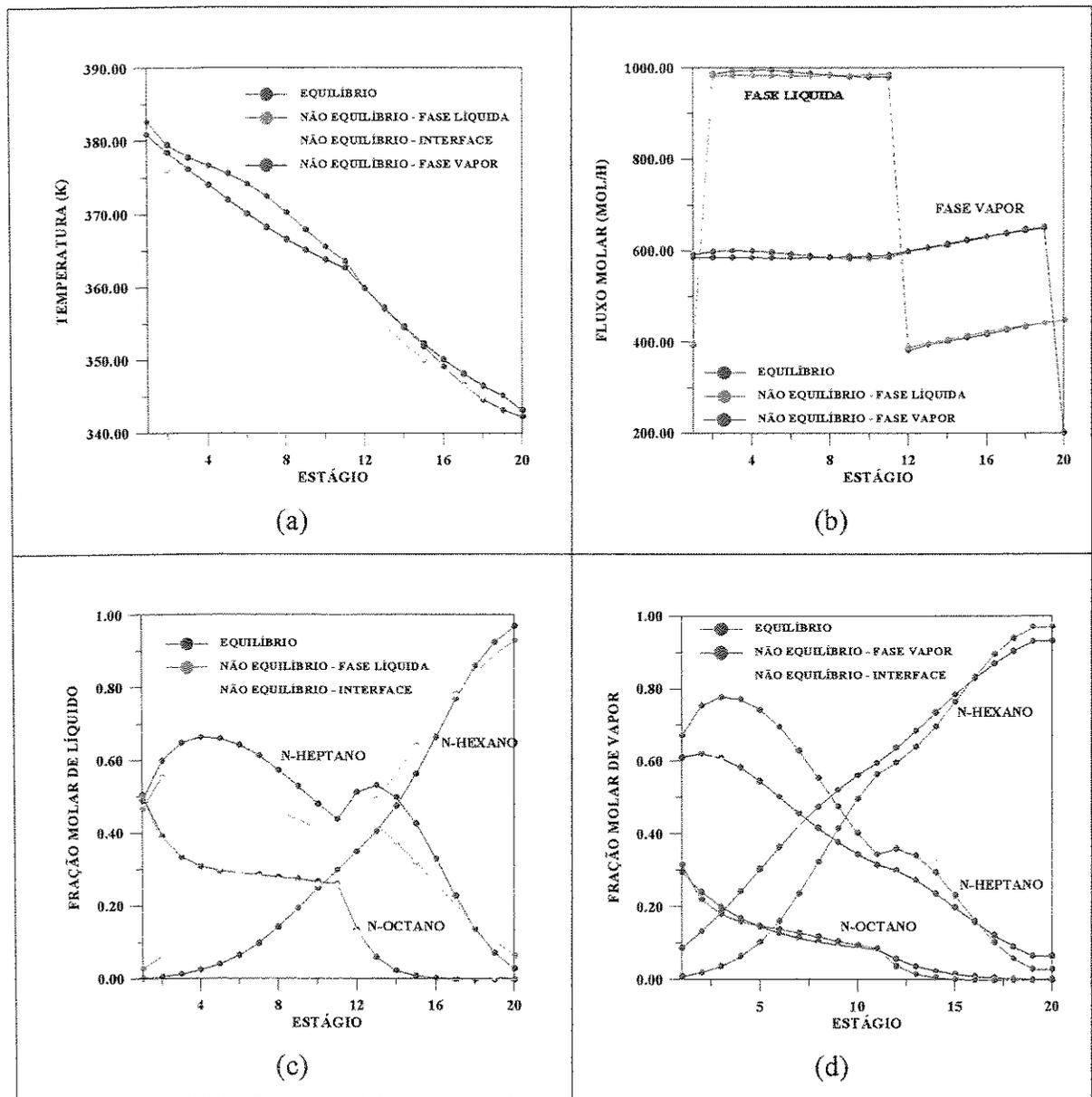


Figura 3-19 – Comparação dos perfis obtidos utilizando a modelagem de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 100% de eficiência no estado estacionário, para especificação de calor no refeedor e vazão de refluxo

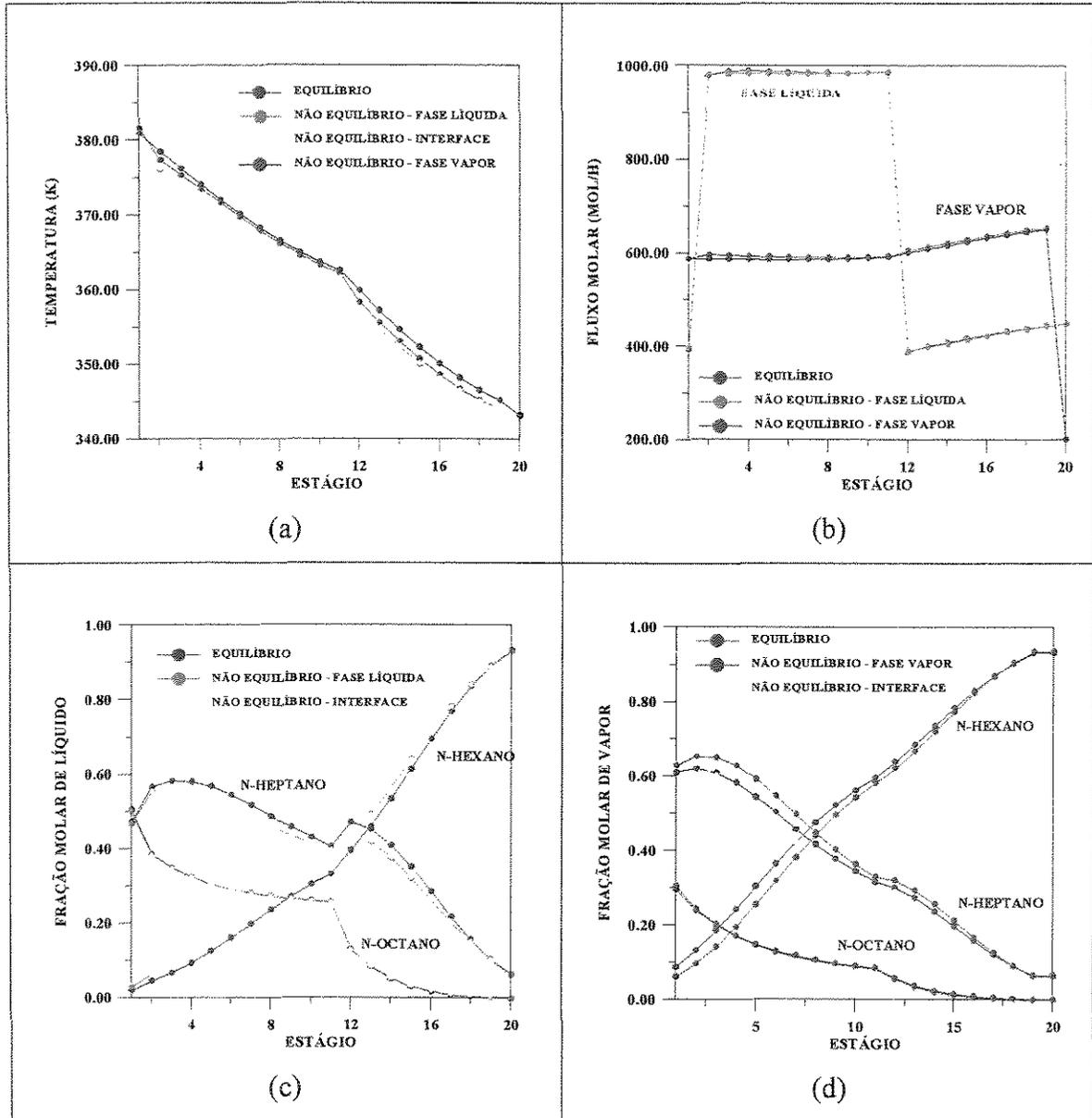


Figura 3-20 – Comparação dos perfis obtidos utilizando a modelagem de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estado estacionário, para especificação de calor no refeedor e vazão de refluxo

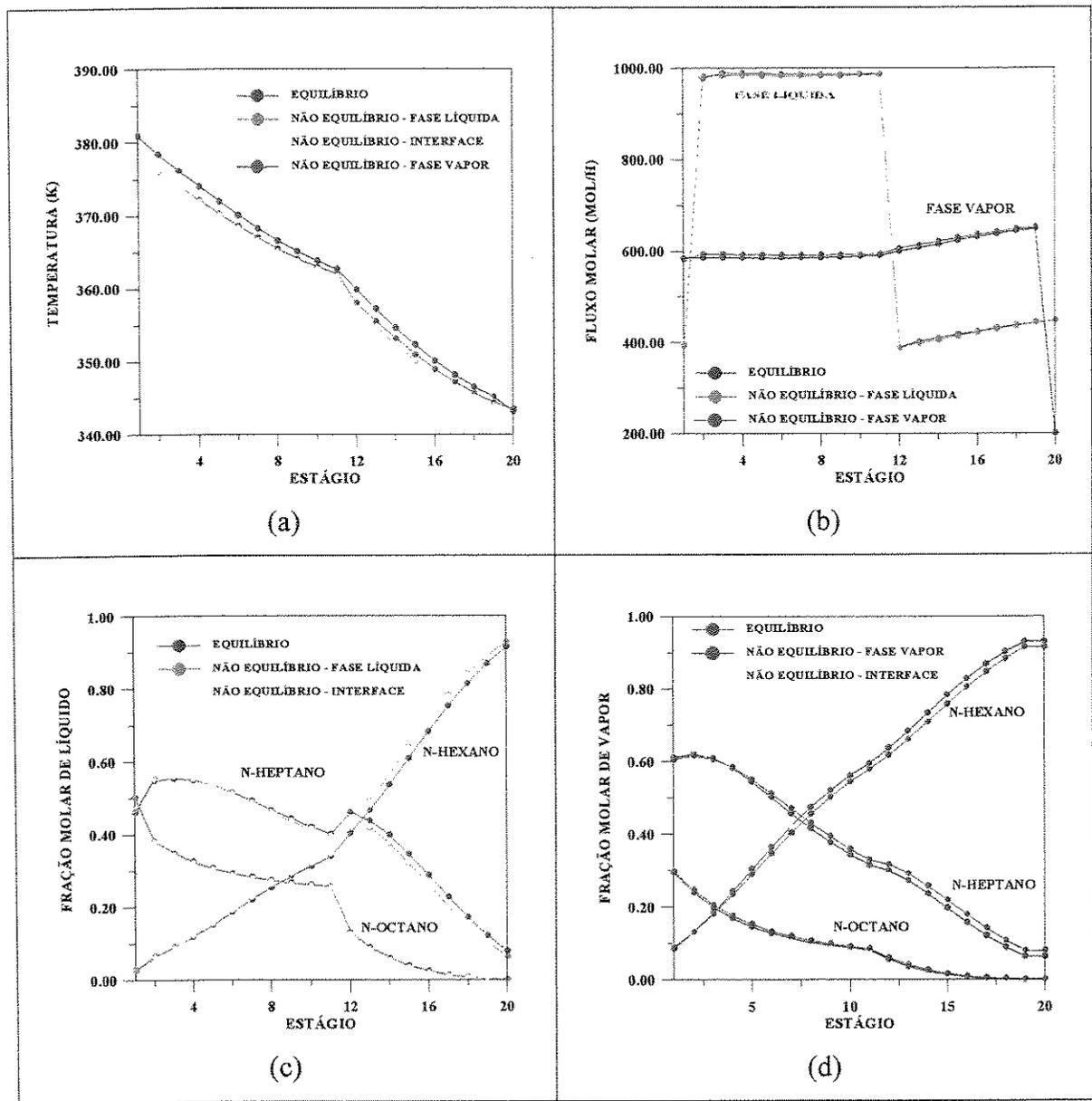


Figura 3-21 – Comparação dos perfis obtidos utilizando a modelagem de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estado estacionário, para especificação de calor no refeedor e vazão de refluxo

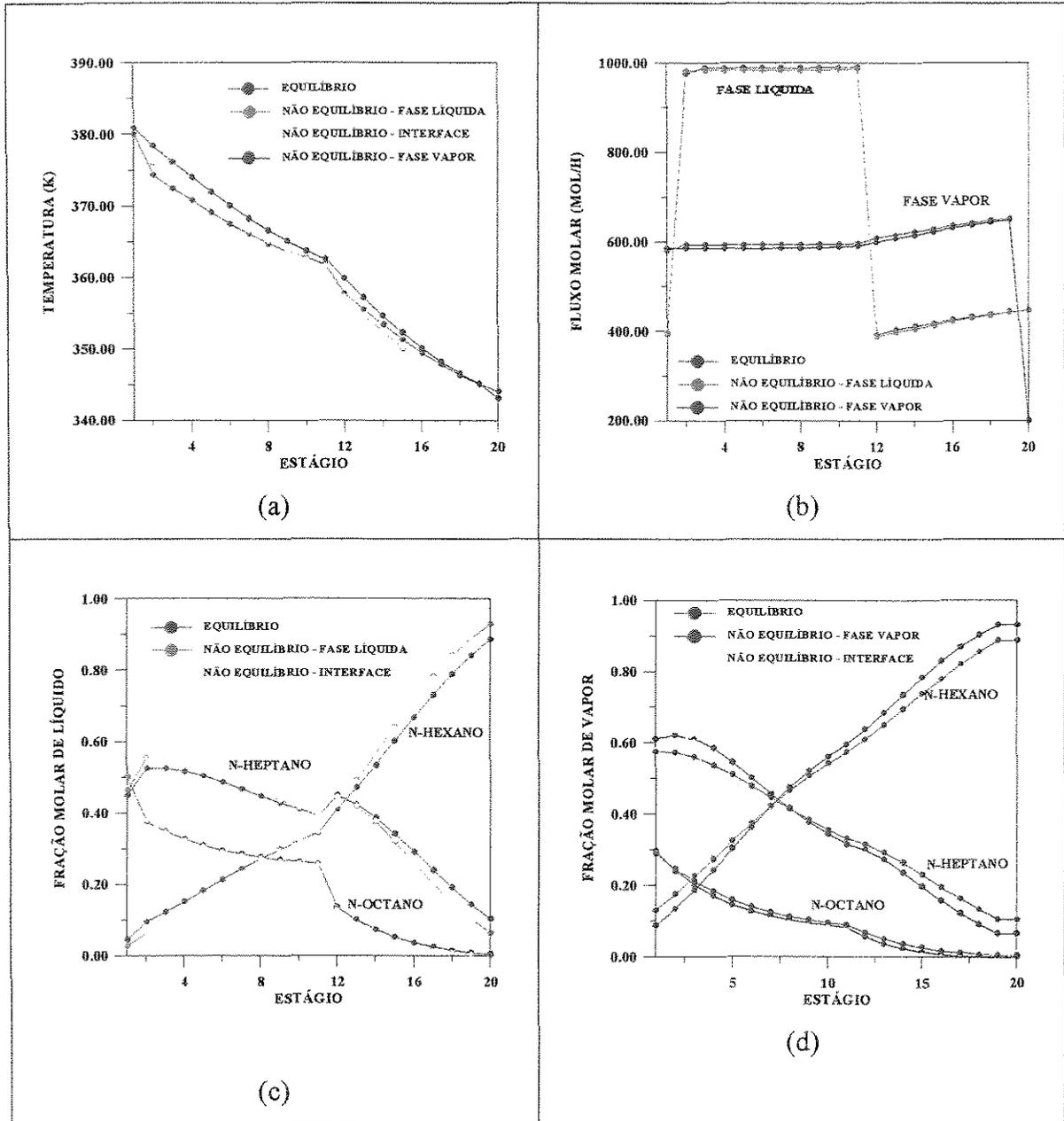


Figura 3-22 – Comparação dos perfis obtidos utilizando a modelagem de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 40% de eficiência no estado estacionário, para especificação de calor no refeedor e vazão de refluxo

Dentre os perfis obtidos nas **figuras 3-19 a 3-22**, os perfis do modelo de estágios de equilíbrio com uma eficiência de 50% são os que mais se aproximam dos perfis da modelagem de estágios de não equilíbrio, entretanto, já pelo gráfico pode-se verificar que apesar de próximos, não coincidem. Essas diferenças nos perfis ficam mais evidentes quando verificamos esses valores na **tabela 3-6**.

Tabela 3-6 - Comparação dos resultados obtidos pelos modelos de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência

Prato	Equilíbrio com 50% eficiência		Não Equilíbrio		
	T (K)		T ^L (K)	T ^I (K)	T ^V (K)
2	374,5		376,232	376,260	378,550
11	361,9		361,765	361,771	362,775
19	345,2		344,097	344,108	345,317
	F ^L (mol/h)	F ^V (mol/h)	F ^L (mol/h)	F ^V (mol/h)	
2	978,148	595,997	985,9156	588,0637	
11	992,31	598,387	989,1552	593,0552	
19	445,26	654,575	444,7948	651,5058	
	x ₁		x ₁	x ₁ ^I	
2	0,097		0,06512	0,06503	
11	0,346		0,34854	0,34841	
19	0,843		0,89215	0,89173	
	y ₁		y ₁	y ₁ ^I	
2	0,177		0,13426	0,17097	
11	0,576		0,59709	0,62558	
19	0,889		0,93213	0,95626	

Pelos gráficos, devido ao fato de se estar graficando todos os dados do estágio 1 ao nst, ou seja, estar se trabalhando com uma faixa muito grande de valores, os resultados

aparentam uma coincidência, que, se analisada estágio a estágio, verificar-se-á não existir. Por exemplo, no estágio 2, segundo a **tabela 3-6**, existe uma diferença de 2K entre a temperatura da interface na modelagem de estágios de não equilíbrio e a temperatura segundo a modelagem de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência. Ainda, nos perfis de fluxos molares de líquido e vapor e nas composições existem diferenças consideráveis entre os resultados das duas modelagens.

Portanto, é importante, deixar bem evidente que, apesar de se ter escolhido os perfis do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência, como os resultados mais próximos dos obtidos pela modelagem de estágios de não equilíbrio, estes estão longe de serem coincidentes quando analisados prato a prato, mesmo para um sistema altamente ideal como o n-hexano, n-heptano e n-octano.

Pelos perfis traçados nas **figuras 3-19 a 3-22**, onde as eficiências variaram de 100% a 40%, fica bem clara a impossibilidade de se encontrar uma única eficiência para a modelagem de estágios de equilíbrio que resulte em perfis coincidentes ao da modelagem de estágios de não equilíbrio em toda a coluna.

3.3.7.1 – Especificação de Vazão de Destilado e Razão de Refluxo

Será simulado no regime transiente (capítulo 5), o sistema ideal descrito na **tabela 3-5**, com especificação de razão de refluxo ($RFLX=1$) e vazão de destilado (100 moles/h). Nesse caso, o estágio de alimentação ótimo é o estágio 6, pois é o que requer uma menor quantidade de energia no refeedor para obter a mesma especificação.

Os perfis resultantes da modelagem de estágios de não equilíbrio foram comparados com os perfis da modelagem de estágios de equilíbrio com eficiências que variam de 100% a 40%, conforme pode-se verificar nas **figuras 3-23 a 3-36**.

Dentre as **figuras 3-23 a 3-26**, pode-se concluir que a modelagem de estágios de

equilíbrio com 50% de eficiência (figura 3-25) é a que apresenta resultados mais próximos dos obtidos pela modelagem de estágios de não equilíbrio.

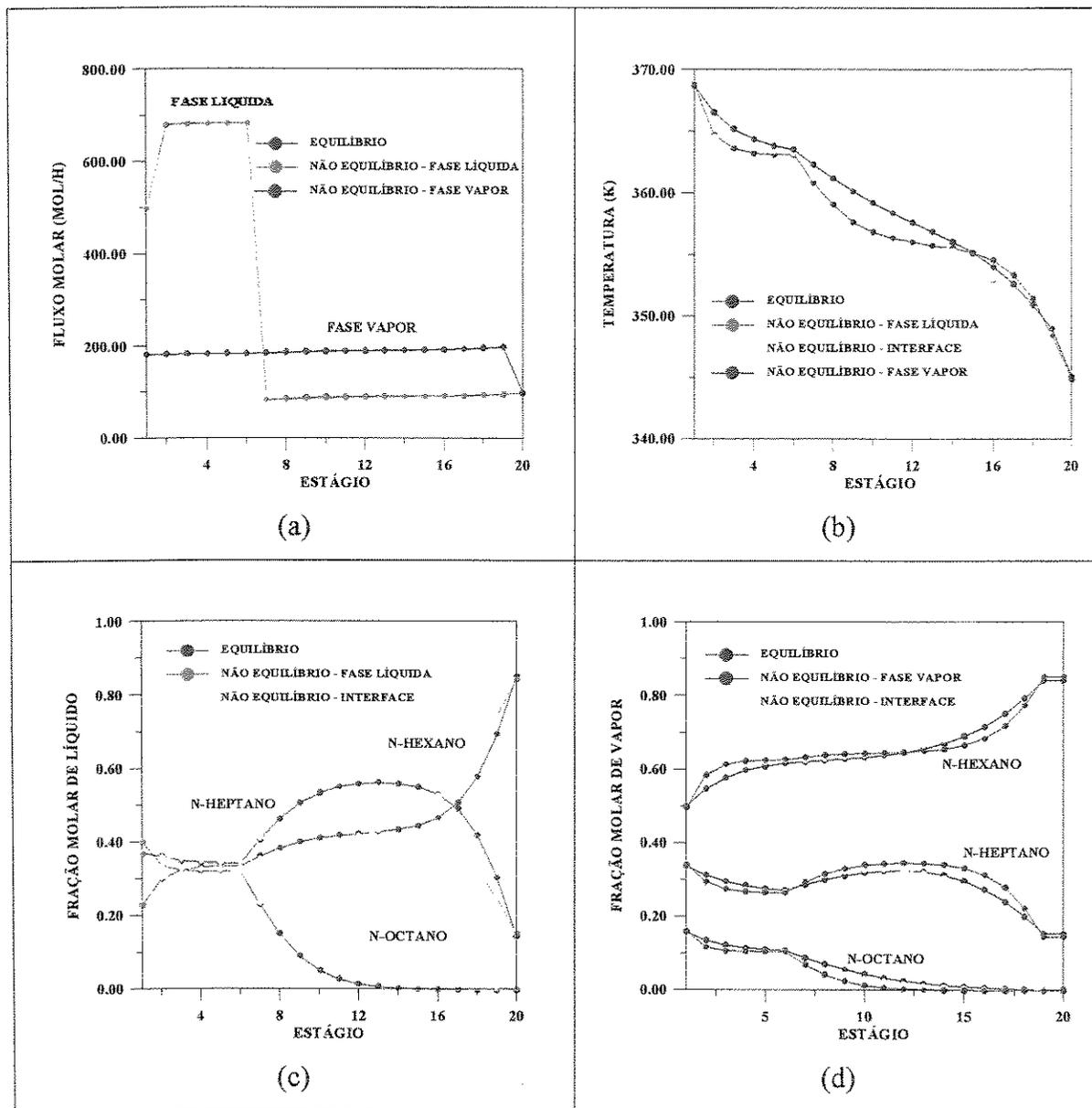


Figura 3-23 – Comparação dos perfis obtidos utilizando as modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 100% de eficiência, para especificação de razão de refluxo e vazão de destilado

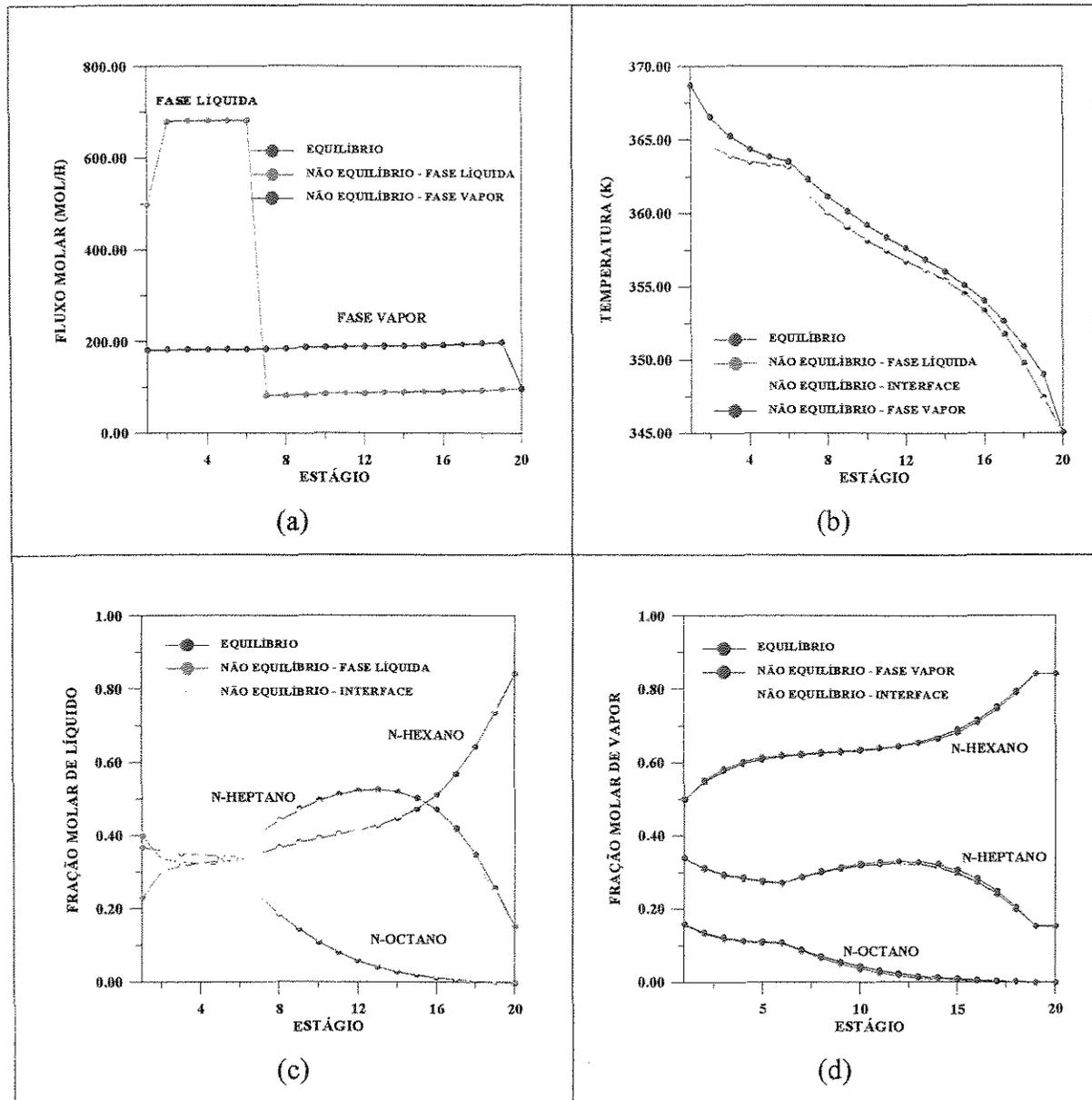


Figura 3-24 – Comparação dos perfis obtidos utilizando as modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência, para especificação de razão de refluxo e vazão de destilado

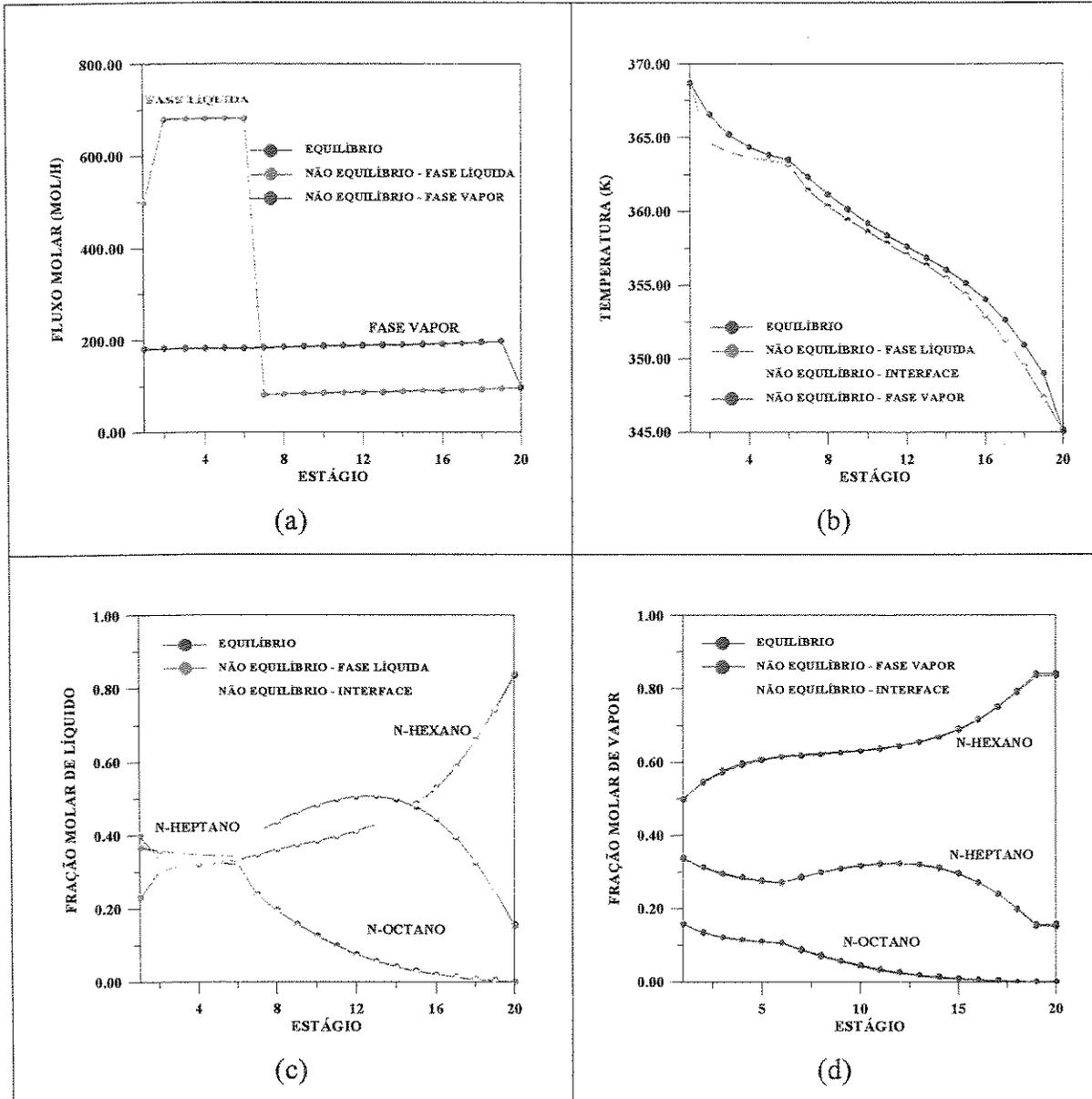


Figura 3-25 – Comparação dos perfis obtidos utilizando as modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência, para especificação de razão de refluxo e vazão de destilado

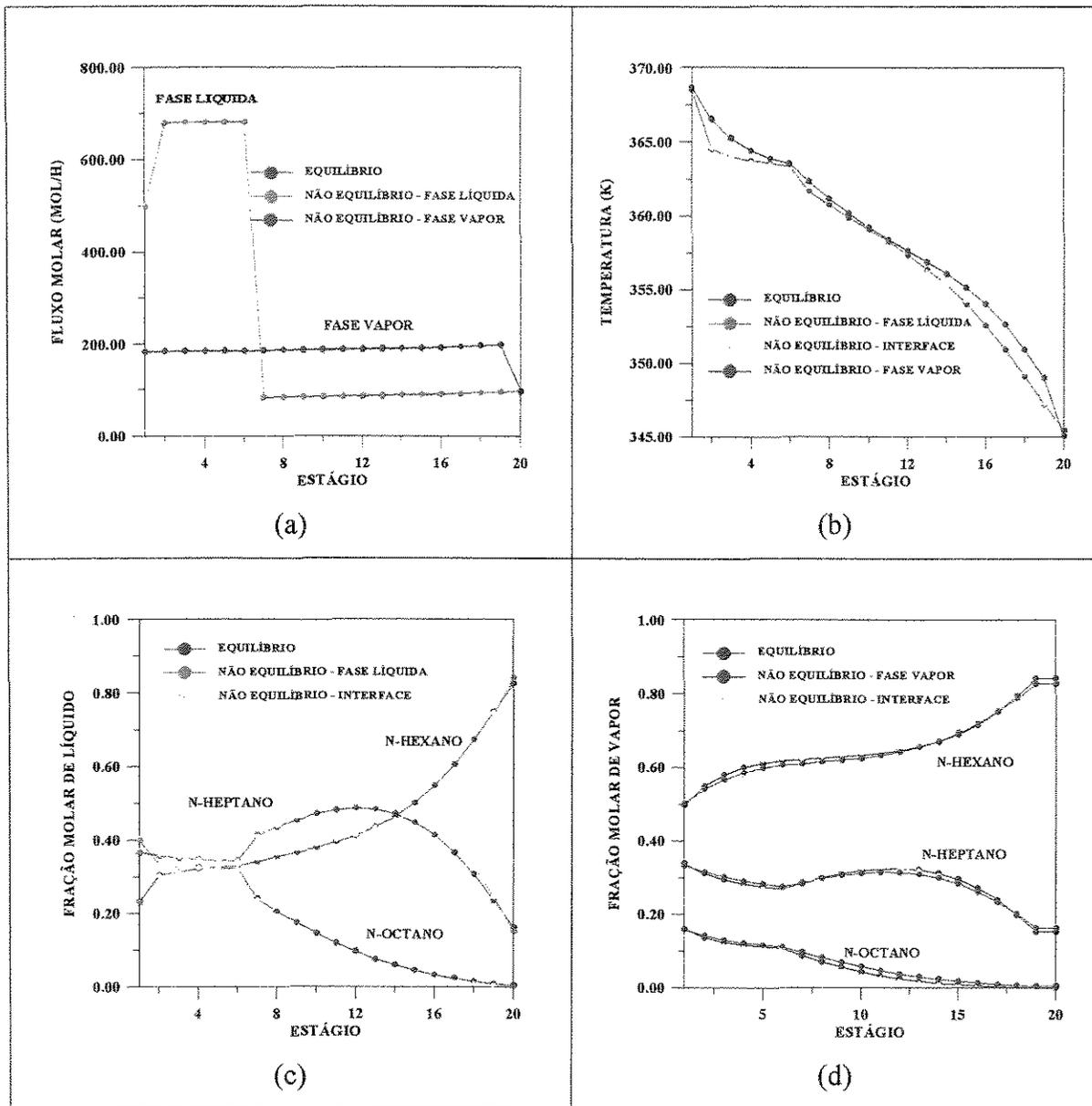


Figura 3-26 – Comparação dos perfis obtidos utilizando as modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 40% de eficiência, para especificação de razão de refluxo e vazão de destilado

A tabela 3-7 mostra com mais detalhes a proximidade dos resultados das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência. Nesse caso, para a especificação de razão de refluxo e vazão de destilado, a proximidade dos perfis resultantes

das modelagens é bem maior que do sistema anterior com especificação de calor no refeedor e vazão de refluxo.

Tabela 3-7 - Comparação dos resultados obtidos pelos modelos de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência

Prato	Equilíbrio com 50% eficiência		Não Equilíbrio		
	T (K)		T ^L (K)	T ^I (K)	T ^V (K)
2	364,7		364,687	364,691	366,621
6	363,3		363,312	363,313	363,599
19	347,4		347,316	347,320	349,051
	F ^L (mol/h)	F ^V (mol/h)	F ^L (mol/h)	F ^V (mol/h)	
2	681,267	184,268	683,2895	184,1773	
6	683,817	183,504	685,2867	185,1838	
19	97,668	200	97,8642	200	
	x ₁		x ₁	x ₁ ^I	
2	0,304		0,30319	0,30315	
6	0,333		0,33354	0,33353	
19	0,746		0,74777	0,74753	
	y ₁		y ₁	y ₁ ^I	
2	0,546		0,54883	0,58944	
6	0,616		0,61821	0,6247	
19	0,838		0,84369	0,88442	

Mesmo assim, não existe uma coincidência absoluta. Pela **tabela 3-7** pode-se constatar uma diferença de 2 moles/h no fluxo molar de líquido do estágio 2 para as modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência.

3.3.7.2 – Especificação de Vazão de Destilado e Fração Molar de n-hexano no Destilado

No caso da simulação do sistema descrito na **tabela 3-5** com especificação de vazão de destilado igual a 100 moles/h e fração molar de n-hexano no destilado igual a 0,99, o estágio de alimentação ótimo é o estágio 6, pois é o que requer uma menor quantidade de energia no refeedor para obter a mesma especificação.

Os resultados obtidos pela modelagem de estágios de não equilíbrio no estado estacionário são comparados com os resultados da modelagem de estágios de equilíbrio com eficiências que variam de 100% a 40%, nas **figuras 3-27 a 3-29**.

Neste caso, também a modelagem de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência fornece perfis mais próximos dos perfis do modelo de estágios de não equilíbrio no estado estacionário (**figura 3-28**).

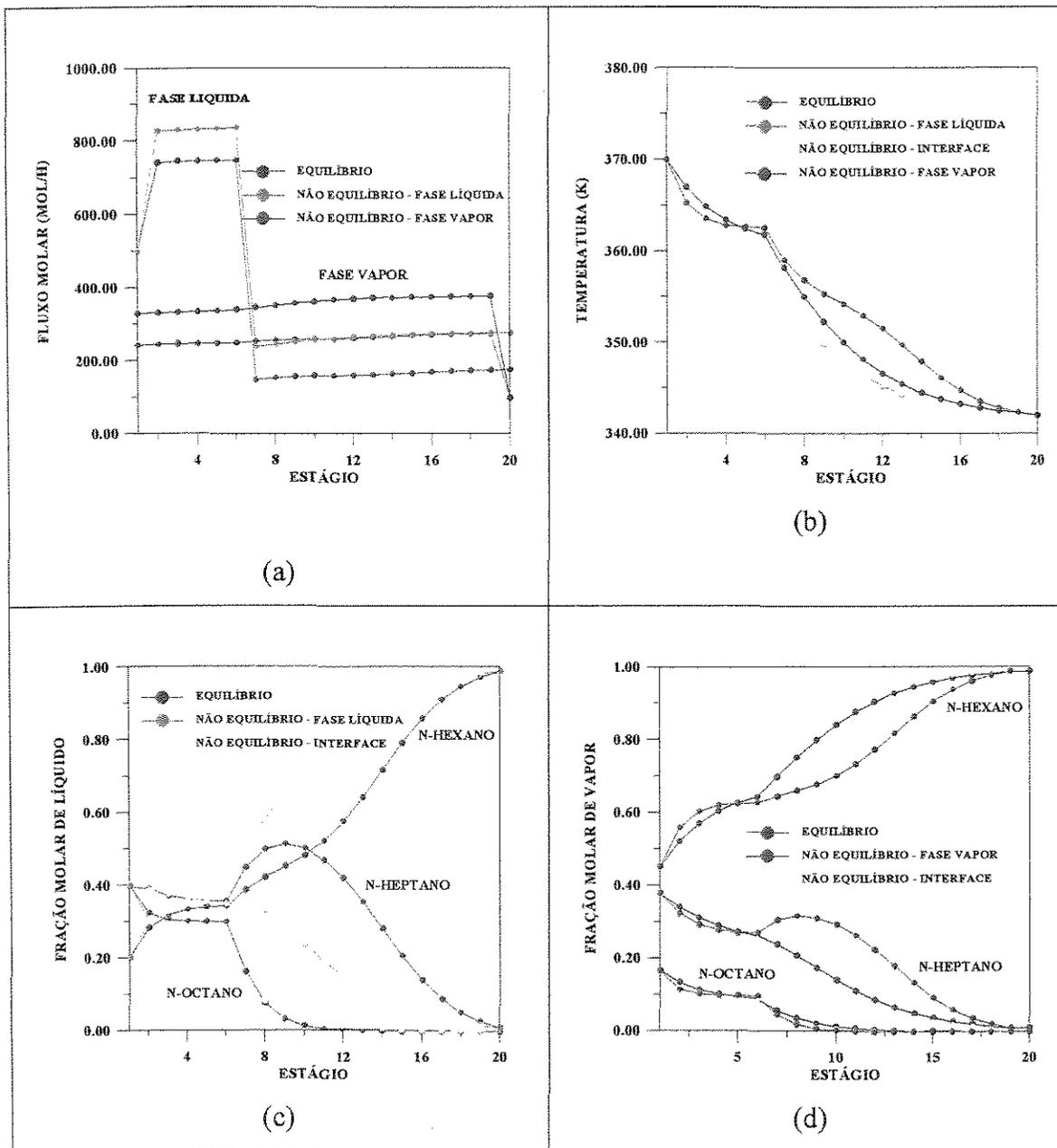


Figura 3-27 – Comparação dos perfis obtidos utilizando as modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 100% de eficiência, para especificação de vazão de destilado e fração molar de n-hexano no destilado

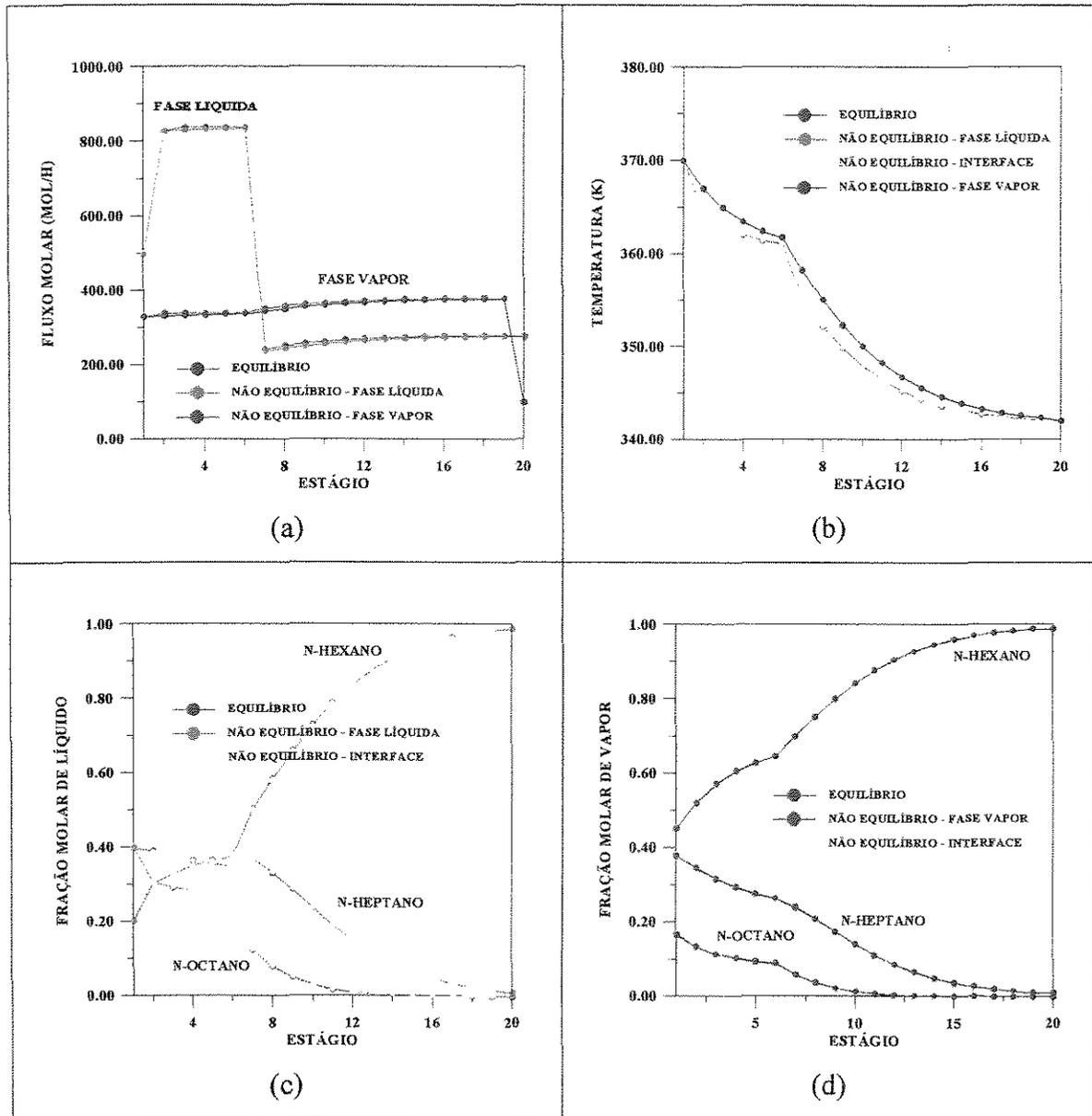


Figura 3-28 – Comparação dos perfis obtidos utilizando as modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência, para especificação de vazão de destilado e fração molar de n-hexano no destilado

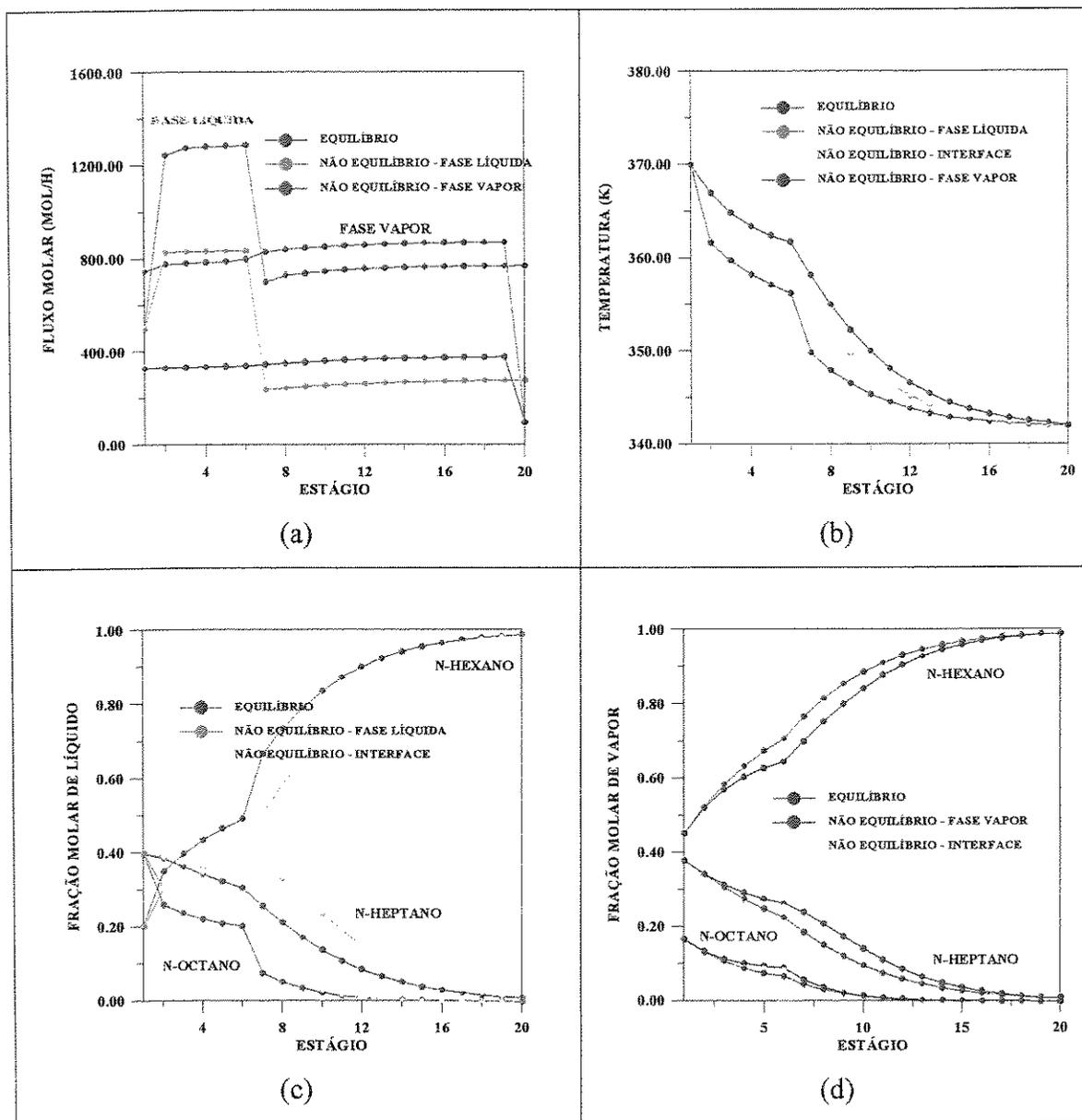


Figura 3-29 – Comparação dos perfis obtidos utilizando as modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 40% de eficiência, para especificação de vazão de destilado e fração molar de n-hexano no destilado

A **tabela 3-8** compara com mais detalhes os resultados obtidos utilizando ambas as modelagens. Pela tabela constata-se que os resultados obtidos pela modelagem de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência são bastante próximos, tanto quanto no caso estudo anterior, com especificação de vazão de destilado e fração molar do n-hexano no destilado. Assim mesmo, os valores não são totalmente coincidentes, pela **tabela 3-8** pode-se verificar uma diferença de até 4 moles/h no fluxo molar de vapor no estágio 6 (estágio de alimentação).

Tabela 3-8 - Comparação dos resultados obtidos pelos modelos de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50 % de eficiência

Prato	Equilíbrio com 50% eficiência		Não Equilíbrio		
	T (K)		T ^L (K)	T ^I (K)	T ^V (K)
2	364,3		364,306	364,315	367,047
6	361,1		361,165	361,165	361,775
19	342,2		342,183	342,184	342,389
	F ^L (mol/h)	F ^V (mol/h)	F ^L (mol/h)	F ^V (mol/h)	
2	831,762	339,734	830,8147	333,3085	
6	840,277	342,146	837,3251	339,6974	
19	280,782	381,157	278,5606	379,0844	
	x ₁		x ₁	x ₁ ^I	
2	0,302		0,30140	0,30127	
6	0,375		0,37398	0,37394	
19	0,984		0,98405	0,98400	
	y ₁		y ₁	y ₁ ^I	
2	0,520		0,52174	0,57988	
6	0,646		0,64617	0,66030	
19	0,990		0,99000	0,99388	

3.3.8 - Comparação dos Perfis Obtidos na Modelagem de Estágios de Equilíbrio e Não Equilíbrio para o Sistema Não Ideal Estudado neste Trabalho

Para que a simulação dinâmica possa ser realizada, é necessário dispor das condições iniciais do sistema. Os resultados das simulações no estado estacionário serão utilizados como ponto de partida das simulações no regime transiente.

O sistema não ideal, etanol-água-etilenoglicol, foi escolhido para ilustrar a simulação extrativa. Este sistema foi estudado no trabalho de Brito (1997), segundo a modelagem de estágios de equilíbrio.

Para a representação do equilíbrio líquido-vapor foi utilizada a abordagem do tipo γ - ϕ , onde o coeficiente de atividade da fase líquida (γ) foi calculado através da equação NRTL. Os parâmetros de interação do sistema etanol-água-etilenoglicol foram considerados como no trabalho de Brito (1997).

A **figura 3-30** mostra as condições operacionais da desidratação do etanol utilizando etileno glicol.

A coluna de recuperação não foi considerada nesta simulação. O solvente entra puro na coluna de separação, admitindo-se, portanto, que a coluna de recuperação está operando de forma eficiente. O diâmetro do prato é de 0,5 m.

A possibilidade da presença de etileno glicol no produto de topo praticamente não existe, devido à grande diferença entre os pontos de ebulição dos componentes presentes.

O azeótropo binário foi alimentado à coluna enquanto o solvente foi alimentado puro a uma temperatura de 80 °C, ou seja, um líquido frio. A temperatura do solvente foi mantida neste patamar para evitar grandes oscilações no perfil da coluna.

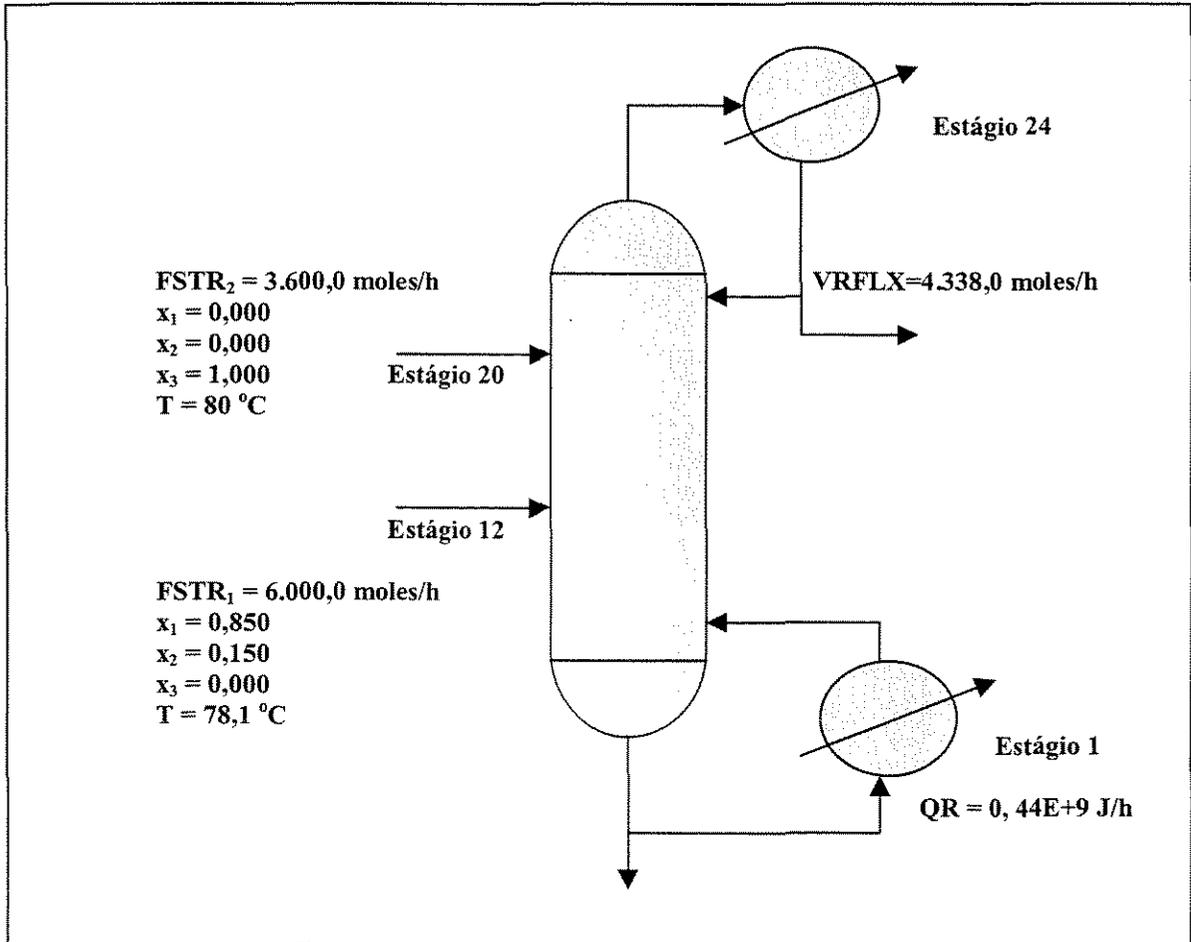


Figura 3-30 - Esquema da coluna de destilação extrativa para o sistema etanol-água-etileno glicol.

Foram traçados os perfis de temperatura e composições na fase líquida, na interface e na fase vapor, bem como os fluxos molares de líquido e vapor utilizando-se a modelagem de estágios de não equilíbrio os quais foram comparados com os perfis resultantes da modelagem de estágios de equilíbrio com diferentes valores de eficiência.

Os perfis do modelo de estágios de não equilíbrio foram comparados com os perfis resultantes do modelo de estágios de equilíbrio com diferentes valores de eficiência, nas **figuras 3-31 (100%), 3-32 (60%) e 3-33 (40%)**. Pelas figuras, verificou-se que o equilíbrio considerando uma eficiência de 60% é que teve seus perfis mais próximos da modelagem de estágios de não equilíbrio (**figura 3-32**).

Pelas **figuras 3-31 a 3-33**, pode-se verificar que, também para a destilação extrativa, os perfis de composição e temperatura na fase líquida e interface são bastante próximos e que a fase vapor é que controla as transferências de massa e energia.

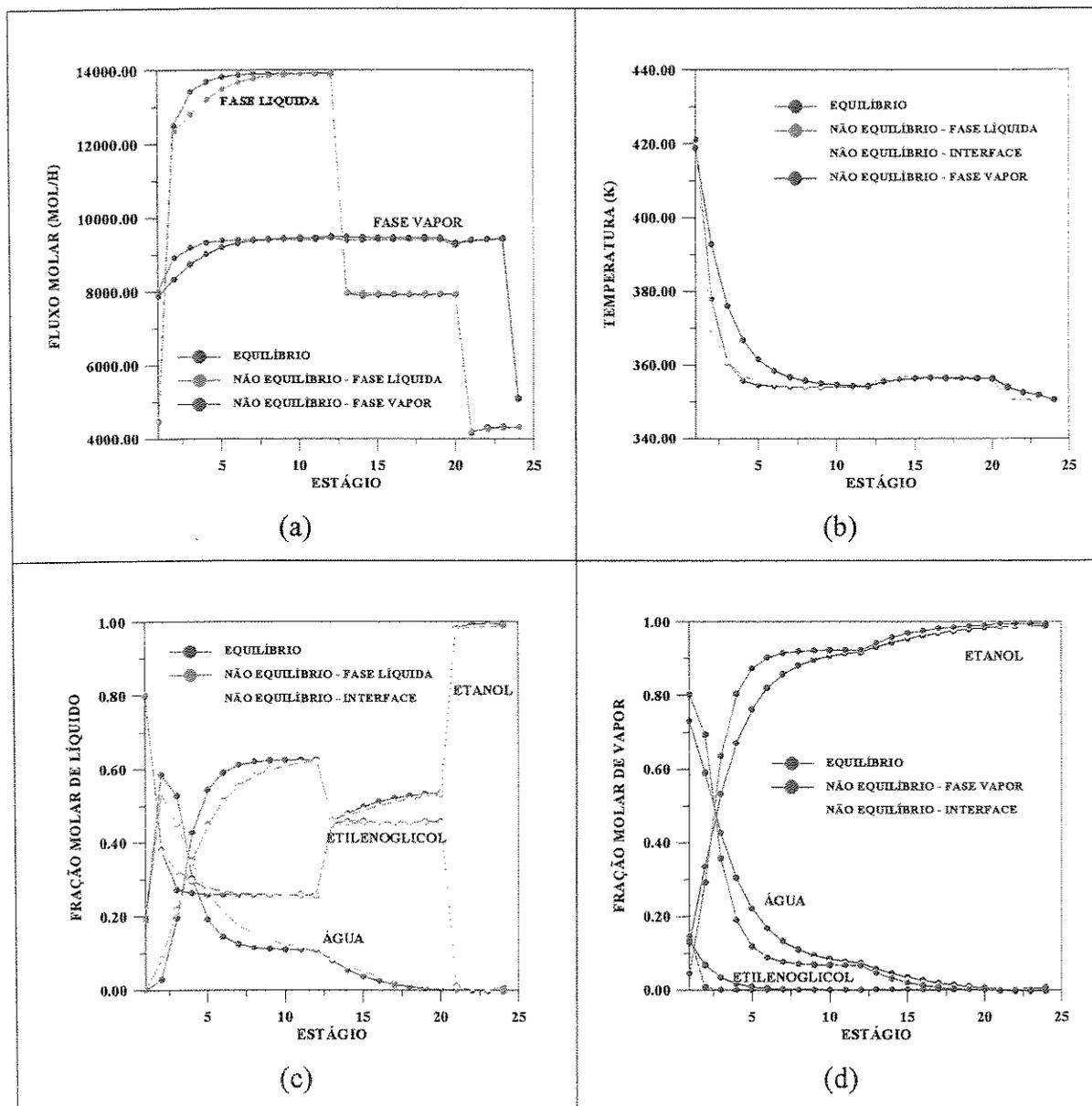


Figura 3-31 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência, para o processo de destilação extrativa

Outro ponto interessante é que a temperatura na fase vapor no estágio de alimentação do binário azeotrópico, estágio 12, é inferior à temperatura na fase líquida e interface. Isso indica que não se pode limitar a temperatura na fase vapor como sendo menor que a temperatura na fase líquida ou na interface.

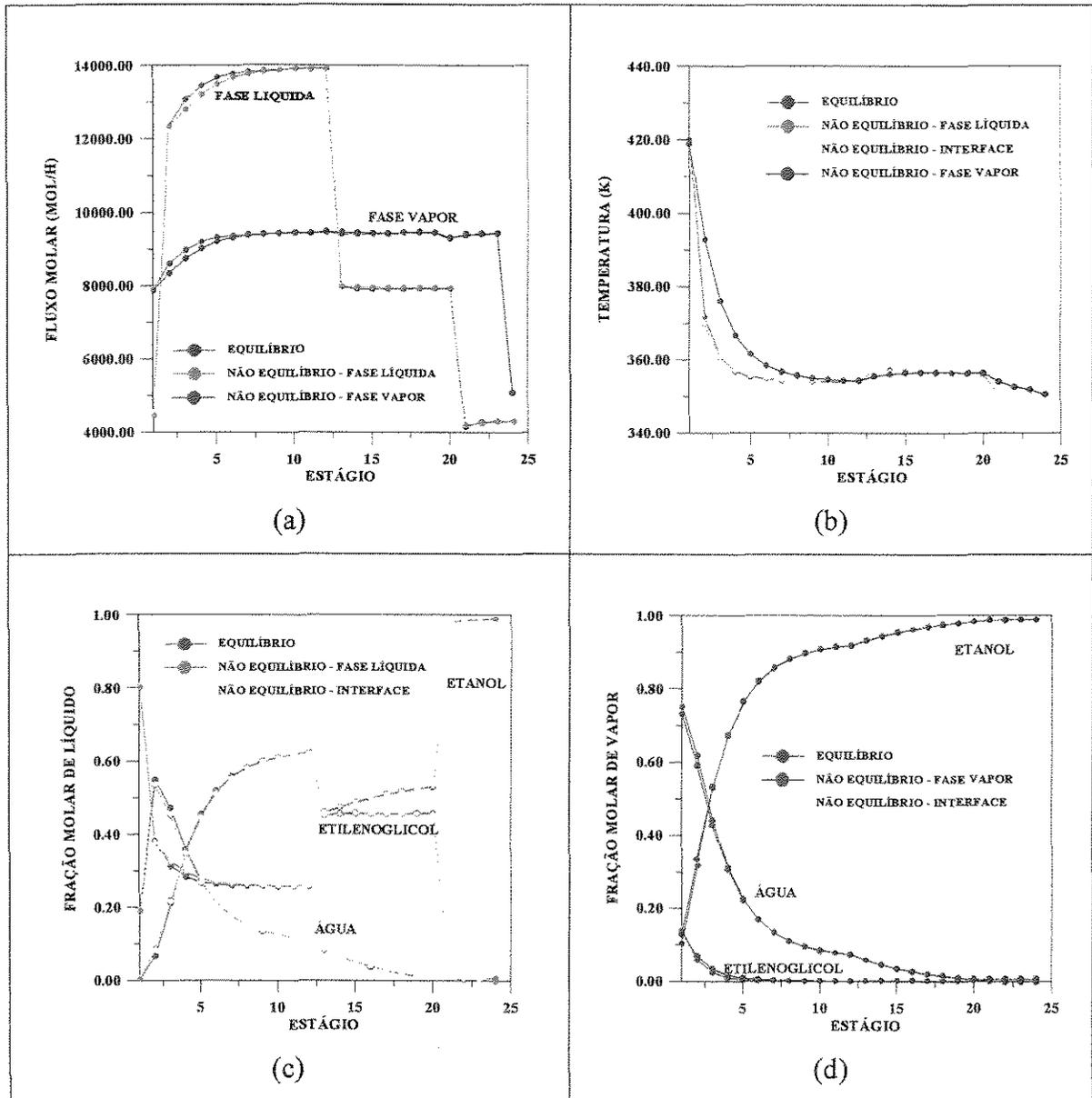


Figura 3-32 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 60% de eficiência, para o processo de destilação extrativa

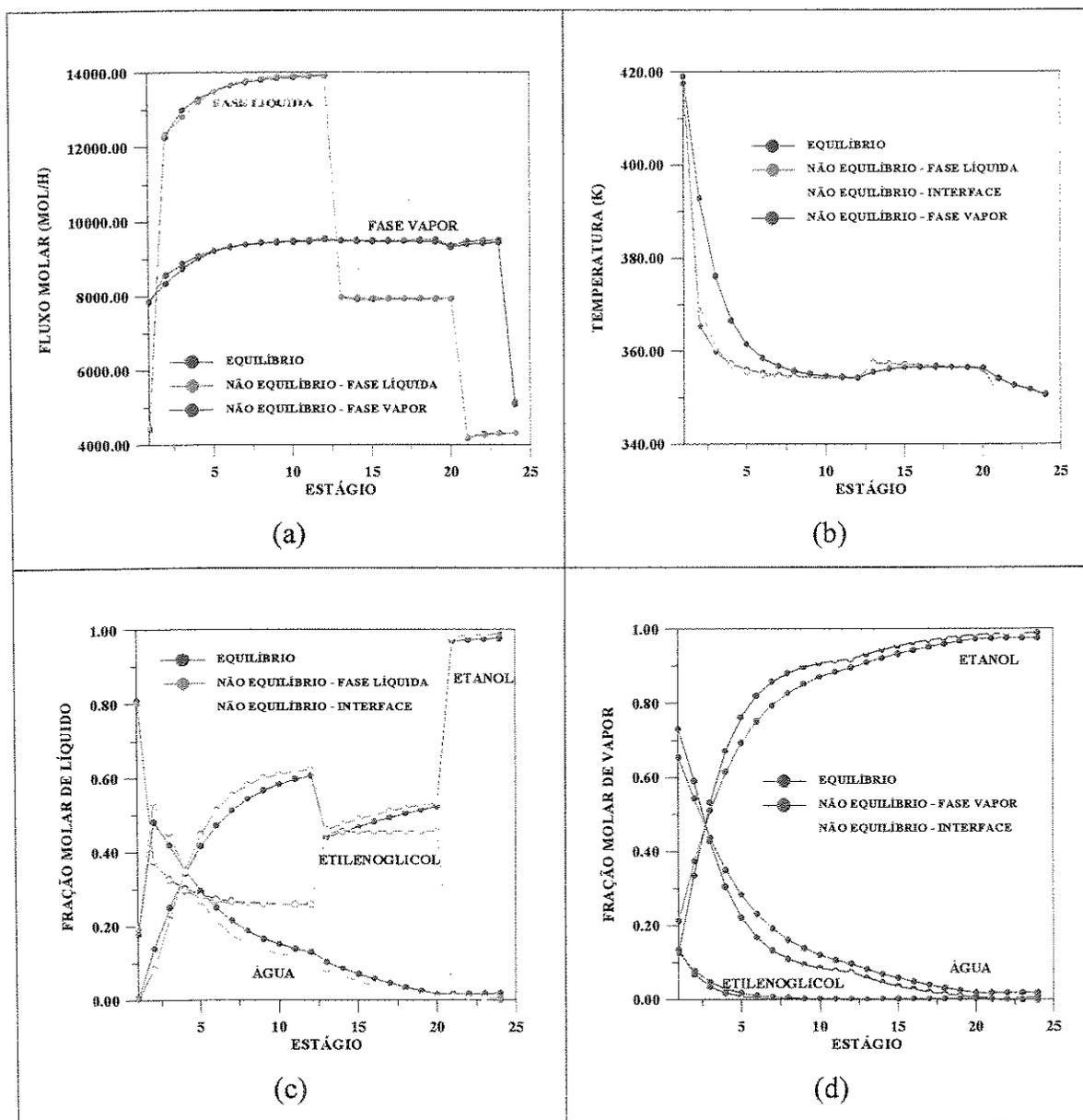


Figura 3-33 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 40% de eficiência, para o processo de destilação extrativa

Nas regiões acima da alimentação do binário, estágio 12, os perfis do modelo de estágio de não equilíbrio e equilíbrio com 100% e 60% de eficiência foram muito próximos. Na realidade, pelos resultados mostrados nos gráficos, a resistência às transferências de

massa e energia é muito pequena nessas regiões, tanto que as frações molares e temperaturas no seio da fase vapor e na interface são muito próximas.

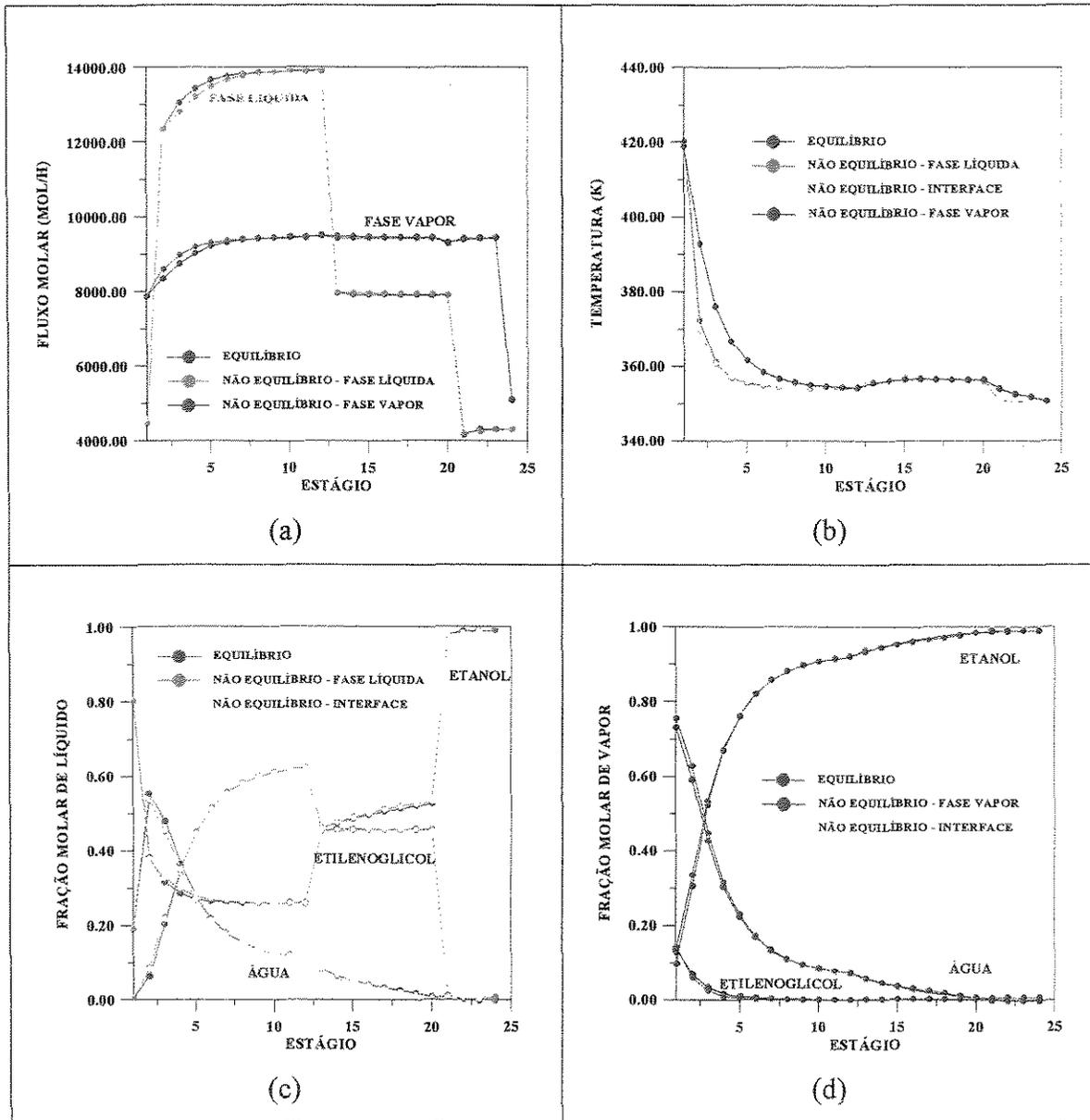


Figura 3-34 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio, com eficiências de 70% nas alimentações, 60% na região de exaustão, 50% na região de extração e 90% na região de retificação, para o processo de destilação extrativa

Utilizando a modelagem de estágios de equilíbrio ou de não equilíbrio, pode-se observar, pelas **figuras 3-31 a 3-33**, que a coluna de destilação extrativa está dividida em três regiões distintas. A região abaixo do prato de alimentação do azeótropo binário, que é a região de exaustão, onde acontece alta transferência de massa, é onde existe a maior diferença entre as composições no seio da fase vapor e na interface. Entre o prato de alimentação do azeótropo binário e o prato de alimentação do solvente, tem-se a região de extração, com média transferência de massa. Acima do prato de alimentação do solvente, tem-se uma região de baixa transferência de massa.

Não foi possível encontrar um valor fixo de eficiência para a modelagem de estágios de equilíbrio que representasse todos os estágios de não equilíbrio. Os perfis com eficiência de 60% (**figura 3-32**) foram os mais adequados, considerando-se uma eficiência fixa.

Considerando-se diferentes eficiências em cada região e também para cada alimentação, pode-se verificar proximidades dos perfis da modelagem de estágios de equilíbrio com os da modelagem de estágios de não equilíbrio, mas, mesmo assim, não houve coincidência entre os perfis de todos os estágios, como se pode verificar na **figura 3-34**, que compara os perfis do modelo de estágios de não equilíbrio com os perfis de equilíbrio com eficiência de 70% nas alimentações, 60% na região de exaustão, 50% na região de extração e 90% na região de retificação.

Mesmo utilizando-se a modelagem de equilíbrio com eficiências diferentes para cada região da coluna, não foi possível se reproduzir os resultados da modelagem de estágios de não equilíbrio, existindo desvios maiores e menores em cada estágio da coluna.

Tabela 3-9 - Comparação dos resultados obtidos pelos modelos de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60 % de eficiência para o processo de destilação extrativa

Prato	Equilíbrio com 60% eficiência		Não Equilíbrio		
	T (K)		T ^L (K)	T ^I (K)	T ^V (K)
2	372,0		369,87	370,147	393,042
12	354,3		354,332	354,294	354,485
20	356,5		356,222	356,436	356,565
23	350,8		350,817	350,819	351,981
	F ^L (mol/h)	F ^V (mol/h)	F ^L (mol/h)	F ^V (mol/h)	
2	12380,31	8628,265	12377,92	8360,217	
12	13943,71	9516,613	13964,63	9535,457	
20	7946,561	9313,611	7959,732	9335,063	
23	4330,749	9463,648	4315,763	9461,441	
	x ₁		x ₁	x ₁ ^I	
2	0,069		0,08592	0,08432	
12	0,624		0,6244	0,62342	
20	0,532		0,53315	0,53563	
23	0,991		0,98994	0,98989	
	y ₁		y ₁	y ₁ ^I	
2	0,32		0,33706	0,5058	
12	0,921		0,92093	0,92383	
20	0,987		0,98684	0,98955	
23	0,991		0,99094	0,99149	

A **tabela 3-9** mostra com mais detalhes as diferenças nos resultados obtidos pela modelagem de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência. Pelos valores mostrados na tabela, fica evidente que apesar de, aparentemente os perfis serem próximos,

quando analisados separadamente, em cada estágio, há diferenças entre os resultados obtidos com a modelagem de estágios de não equilíbrio e com a modelagem de estágios de equilíbrio.

No estágio 2, existe uma diferença de 2K entre a temperatura na interface da modelagem de estágios de não equilíbrio e a temperatura da modelagem de estágios de equilíbrio. Mas, as diferenças maiores estão nos valores dos fluxos molares tanto de líquido como de vapor, para todos os estágios, é claro que especialmente para os estágios 3 a 6, abaixo da alimentação do azeótropo binário, conforme se pode verificar na **figura 3-32**.

Assim sendo, desenvolvimentos como a correlação de Barros e Wolf para cálculos de eficiência na coluna de destilação são extremamente importantes. A correlação não foi testada nesse trabalho.

3.3.9 - Conclusão

Para os sistemas ideais estudados, os perfis do modelo de estágio de não equilíbrio obtidos foram próximos aos perfis do modelo de estágios de equilíbrio com eficiência de Murphree em torno de 50%. Krishnamurthy e Taylor (1985c) também obtiveram perfis de eficiência em torno de 50%, em seus trabalhos.

Entretanto, apesar de aparentemente próximos, os perfis dos modelos de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência, não são idênticos.

Pelos gráficos traçados, devido ao fato de se estar graficando todos os dados, do estágio 1 ao nst, ou seja, estar se trabalhando com uma faixa muito grande de valores, os resultados aparentam uma coincidência, que, se analisada estágio a estágio, verificar-se-á não existir, sendo que, em alguns estágios analisados separadamente, os perfis podem ser, até mesmo, significativamente diferentes.

Portanto, é importante, deixar claro que, apesar de se ter escolhido os perfis do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência, como os resultados mais próximos dos obtidos pela modelagem de estágios de não equilíbrio, estes estão longe de serem coincidentes quando analisados prato a prato, mesmo para um sistema altamente ideal como o n-hexano, n-heptano e n-octano estudado nesse trabalho.

Para o sistema não ideal estudado, etanol, água e etilenoglicol, a eficiência de 60% foi a que resultou em perfis do modelo de estágios de equilíbrio mais próximos do modelo de estágios de não equilíbrio. Apesar disto, não se conseguiu uma boa convergência dos valores em todos os estágios da coluna.

Pelas comparações feitas entre as modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com diferentes eficiências, fica bem clara a impossibilidade de se encontrar uma única eficiência para a modelagem de estágios de equilíbrio que resulte em perfis coincidentes ao da modelagem de estágios de não equilíbrio em toda a coluna, tanto para um sistema altamente não ideal como para um sistema ideal. Esta constatação reforça a importância da modelagem de estágios de não equilíbrio.

No sistema ideal (n-hexano, n-heptano e n-octano) estudado, a especificação de vazão do destilado e razão de refluxo e a especificação de vazão de destilado e fração molar de n-hexano no destilado resultaram em perfis bastante próximos ao da modelagem de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência. Maiores diferenças entre os resultados utilizando a modelagem de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com uma eficiência fixa foram constatadas quando da utilização das especificações de calor no refeedor e vazão de refluxo.

Na modelagem de estágios de não equilíbrio, os perfis de temperaturas na interface e fase líquida foram muito próximos e, em termos gráficos, até mesmo coincidentes, principalmente quando da especificação da razão de refluxo e vazão de destilado. Nos sistemas estudados, a resistência à transferência de energia na fase líquida foi

negligenciável e a fase vapor controlou a transferência de energia.

Mesmo para o processo de destilação extrativa do sistema não ideal, os perfis de composição e temperatura no seio da fase líquida e na interface foram bastante próximos, apesar de que, não foram tão coincidentes como ocorreu na destilação convencional do sistema ideal.

A temperatura na fase vapor foi sempre superior e afastada das demais temperaturas, para os sistemas ideais estudados. Mas no sistema não ideal estudado, em estágios próximos à alimentação do azeótropo binário (estágio 12), a temperatura na fase vapor teve valores inferiores às temperaturas na fase líquida e na interface.

Os perfis de fração molar de líquido na interface e no seio da fase líquida foram sempre coincidentes, as diferenças que aparecem foram insignificantes e a resistência à transferência de massa na fase líquida foi desprezível. Já os perfis de fração molar de vapor na interface e no seio da fase vapor foram diferentes, uma vez que a fase vapor controlou o processo de transferência de massa.

Nos trabalhos de Krishnamurthy e Taylor (1985a,b), a suposição de igualdade das frações molares de líquido na interface e no seio da fase líquida é feita logo de início, diminuindo o número de equações, mas, apesar das transferências de massa e energia na destilação, geralmente, serem controladas pela fase vapor, isto nem sempre é o caso. Quando as forças de transferência de massa são pequenas, como no caso da destilação extrativa e azeotrópica ou para separações com alto grau de pureza, a resistência da fase líquida assume grande importância; por este motivo, não foi feita tal simplificação nesse ponto do trabalho, mas será considerada no capítulo 7 deste trabalho.

Pelos resultados obtidos, concluiu-se que a consideração de equilíbrio térmico praticamente não altera os perfis de composição, mas, altera bastante o perfil de temperatura na fase vapor e, conseqüentemente, a quantidade de energia que deve ser

fornecida ao refulvedor e a que deve ser removida do condensador.

Outra conclusão obtida foi que o modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência parece prever um número menor de estágios para uma dada separação, do que o modelo de estágios de não equilíbrio. Krishnamurthy e Taylor (1985c) chegaram a esse mesmo resultado e concluíram que o modelo de estágios de não equilíbrio é fisicamente mais realista do que o modelo de estágios de equilíbrio. Esta verificação é outra importante constatação das diferenças entre as modelagens.

Pelos estudos feitos, verificou-se que a variação nos coeficientes de transferência de massa nas fases líquida e vapor provocam alterações sensíveis em todos os perfis, enquanto que, a variação dos coeficientes de transferência de energia na fase vapor não altera sensivelmente os perfis de composição e temperatura, com exceção da temperatura na fase vapor e, conseqüentemente, do calor fornecido ao refulvedor.

Nos casos estudados, a ordem de grandeza dos coeficientes de transferência de energia nas fases líquida e vapor são bem diferentes. A influência desses coeficientes depende desta ordem de grandeza. Nos casos testados, a fase vapor é que controla tanto o processo de transferência de massa como o de energia, portanto, tem valores pequenos, enquanto que, a fase líquida tem coeficientes de transferência de massa e energia elevados, o que faz com que a resistência às transferências de massa e energia na fase líquida seja negligenciável.

No caso dos coeficientes de transferência de energia na fase líquida, fica evidente que estes valores são tão altos, que, uma diminuição, a não ser que muito grande, não altera nenhum dos perfis, nem mesmo os perfis de temperatura na fase líquida e na interface que continuam coincidentes.

Os coeficientes de transferência de energia na fase vapor são valores baixos, e portanto, à medida que são aumentados, o perfil de temperatura da fase vapor é modificado,

mas, os perfis de composição não são alterados. A partir de um determinado valor, quando os perfis de temperatura na fase vapor e na interface se igualam, qualquer aumento não proporciona mais alterações nos perfis, uma vez que a resistência à transferência de energia na fase vapor já se tornou negligenciável.

Na ausência de métodos específicos para avaliar individualmente os coeficientes de transferência de calor, utilizou-se a analogia de Chilton Colburn para relacionar os coeficientes de transferência de massa e calor. Esta analogia é geralmente usada para colunas de contato contínuo e não de pratos, mas as incertezas introduzidas através do uso da analogia não invalidam a sua utilização, uma vez que verificou-se que esses coeficientes, somente influenciam os perfis de temperatura na fase vapor.

Em casos em que tanto o coeficiente de transferência de energia na fase líquida como na fase vapor são valores altos, pode-se assumir com segurança o equilíbrio térmico nos pratos.

Quanto à influência do diâmetro do prato no modelo de estágios de não equilíbrio, concluiu-se que quanto maior o diâmetro, maior o tempo de contato para uma mesma vazão, o que aumenta as transferências de massa e energia e, conseqüentemente, melhora a separação. Mas, é importante assegurar que as vazões especificadas e as características do prato ou recheio sejam coerentes, pois, se o diâmetro especificado for muito pequeno ou muito grande, os resultados obtidos nas simulações não terão significado físico, uma vez que na prática a coluna poderá estar inundada.

Com o programa desenvolvido, pode-se simular tanto sistemas ideais como sistemas altamente não ideais. As propriedades físicas, de transporte e termodinâmicas são calculadas no próprio programa a partir de dados de entrada dos componentes tais como as propriedades críticas, peso molecular, constantes para o cálculo da capacidade calorífica, da pressão de vapor e parâmetros do UNIQUAC que podem ser retirados diretamente dos simuladores e outras informações de fácil acesso na literatura.

A grande vantagem do modelo de estágios de não equilíbrio sobre o modelo de estágios de equilíbrio é o fato de nenhum valor ser arbitrado como ocorre geralmente com a eficiência na modelagem de estágios de equilíbrio, o que torna seus resultados mais realísticos. A desvantagem é o fato de requerer um maior tempo computacional, uma vez que tem um maior número de equações a serem resolvidas. Entretanto, tal desvantagem, com os avanços em termos computacionais, não é de importância vital.

Através da utilização do programa é possível se visualizar todos os perfis de composição, temperatura e fluxos molares das fases líquida, vapor e interface, ter uma melhor visualização do que está ocorrendo no prato, da resistência às transferências de massa e energia de cada fase e da separação real obtida diretamente sem necessidade de qualquer correção.

Os resultados obtidos no estado estacionário mostraram o grande potencial da modelagem de estágios de não equilíbrio e sua aplicação na simulação dos processos de separação multicomponentes de forma mais realista que a modelagem de estágios de equilíbrio corrigida pelas eficiências e motivaram a continuação desse trabalho a nível de regime transiente.

CAPÍTULO 4

DESTILAÇÃO MULTICOMPONENTE NO REGIME TRANSIENTE

4.1-MODELAGEM DINÂMICA DE ESTÁGIOS DE EQUILÍBRIO

4.1.1- Introdução

O estudo da dinâmica da destilação tem um longo passado. Embora as formulações matemáticas necessárias para a simulação do processo de destilação sejam conhecidas desde a década de 40, ainda hoje persistem certas dificuldades na obtenção de uma solução suficientemente realística para o sistema de equações que representam o regime transiente de uma coluna de destilação.

Analogamente à simulação em regime estacionário, o primeiro passo no estudo do comportamento dinâmico de colunas de destilação consiste na definição de um modelo de estágios. A **figura 3-1** mostrada no item 3.1.2 representa esquematicamente um estágio genérico de uma coluna de destilação multicomponente.

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

A elaboração prévia dos programas para resolução da destilação multicomponente em regime permanente possibilita agora a obtenção destas condições iniciais, para qualquer situação que se deseja estudar. Dadas as especificações, o programa fornece, para cada estágio, as concentrações dos componentes nas fases líquida e vapor, temperatura, vazões de líquido e vapor que deixam os estágios e cargas térmicas do condensador e refeedor. Estes valores, fornecidos e calculados constituem o estado estacionário inicial da simulação efetuada. Partindo-se deste estado, o comportamento da coluna pode ser simulado sob a ação de uma grande variedade de perturbações, desde variações na vazão, composição ou entalpia da alimentação, razão de refluxo, vazões de produtos de topo ou fundo até variações nas taxas de calor retirado no condensador ou fornecido no refeedor.

4.1.2- Equacionamento

A modelagem dinâmica de uma coluna de destilação consiste basicamente de um conjunto de equações diferenciais ordinárias e um conjunto de equações algébricas não lineares. Um modelo completo de um prato deve apresentar as seguintes equações:

- balanço material para cada componente;
- balanço de energia no prato;
- hidráulica do líquido no prato;
- relação entre a vazão de vapor no prato e a queda de pressão no prato;
- relação de eficiência do prato, mostrando o afastamento do equilíbrio.

Na modelagem, as seguintes considerações foram feitas:

1. O acúmulo molar na fase vapor é negligenciável em comparação com o acúmulo de líquido. Esta é uma consideração razoável uma vez que na maioria dos sistemas a densidade do vapor é consideravelmente menor que a densidade líquida, desde que a pressão seja de moderada à baixa. Para baixas pressões (longe das condições críticas) é razoável considerar-se que a massa de vapor no prato e na região compreendida entre os pratos é desprezível em relação à massa de líquido no prato. Para altas pressões, tal

hipótese pode não ser aceitável, o que implicaria num aumento do número de variáveis e equações do modelo para levar em consideração o acúmulo no espaço vapor.

2. A composição do líquido em cada ponto do prato é considerada a mesma, ou seja existe uma mistura perfeita no prato.
3. O fluxo de líquido é calculado utilizando a equação de Francis baseada no acúmulo molar na fase líquida, hidráulica do prato e propriedades físicas do sistema (Brito, 1997). Gani et al. (1986) afirmam que para pequenas perturbações em torno do estado estacionário, as variáveis hidráulicas são muito pouco sensíveis e atingem rapidamente o novo estado estacionário, mas para grandes perturbações, essas variáveis podem levar a uma instabilidade na coluna. Isso reforça a importância da consideração das condições hidrodinâmicas da coluna na modelagem, uma vez que nem sempre grandes perturbações podem ser evitadas.
4. O condensador (estágio nst) e refeedor (estágio 1) são considerados estágios de equilíbrio com 100% de eficiência e descritos pelas equações MESH.
5. Capacidade térmica da torre desprezível.
6. O acúmulo volumétrico no refeedor e condensador são mantidos constantes. Esta hipótese é bastante realista, visto que controlar nível em uma coluna é bastante simples. A equação de Francis é utilizada somente nos pratos. No condensador e refeedor o volume de líquido é considerado constante. O que é aceito uma vez que os níveis dos tambores de topo e de fundo da coluna são controlados por malhas que agem nas saídas de líquido e, mesmo incluindo a dinâmica das válvulas, bombas e tubulações; a resposta destas malhas é bem mais rápida que a resposta da coluna.
7. As variáveis no modelo de estágios de equilíbrio dinâmico são: fluxo do componente na fase vapor (FV), fluxo total de líquido (F^L), fração molar de líquido no estágio (x),

acúmulo molar de líquido(m), temperatura no estágio (T). São $2.nc+3$ equações e variáveis.

8. O modelo de estágios de equilíbrio dinâmico consiste num conjunto de equações diferenciais ordinárias e algébricas (DAE). As equações diferenciais são: balanços de massa por componente ($nc-1$), balanço de massa global (1). As equações algébricas são: balanço de energia (1), relações de equilíbrio (nc), equações de somatório das frações molares de líquido (1) e equação para o cálculo do fluxo de líquido (1). O balanço de energia pode ser utilizado na forma algébrica ou diferencial, dependendo da consideração, ou não, da variação de pressão. A não consideração da variação da queda de pressão nos pratos com a variação nas vazões de líquido e vapor é uma hipótese bastante razoável para colunas em que a queda de pressão no prato é desprezível em relação à pressão absoluta da coluna.

Balanço de Massa Global

$$BM_{i,T} = FSTR_{i,T} + F_{i+1}^L + F_{i-1}^V - F_i^L - F_i^V - S_i^L - S_i^V - \frac{dm_i}{dt} = 0 \quad (4-1)$$

Balanço de Massa por Componente

$$BM_{i,j} = FSTR_{i,j} + x_{i+1,j} \cdot F_{i+1}^L + FVV_{i-1,j} - FVV_{i,j} \cdot \left(1 + \frac{S_i^V}{F_i^V}\right) - x_{i,j} \cdot (F_i^L + S_i^L) - m_i \cdot \frac{dx_{i,j}}{dt} - x_{i,j} \cdot \frac{dm_i}{dt} = 0$$

$$\text{onde } j = 1 \text{ a } nc-1 \quad (4-2)$$

Somatório de x

$$SX_i = \sum_{j=1}^{nc} x_{i,j} - 1 = 0 \quad (4-3)$$

Balço de Energia

Do balanço de energia global têm-se:

Na forma diferencial:

$$BE_i = HF_i + H_{i+1}^L + H_{i-1}^V - \left(1 + \frac{S_i^L}{F_i^L}\right) \cdot H_i^L - \left(1 + \frac{S_i^V}{F_i^V}\right) \cdot H_i^V - m_i \cdot \frac{dH_i^L}{dt} - H_i^L \cdot \frac{dm_i}{dt} = 0 \quad (4-4)$$

Na forma algébrica:

$$\text{onde } \frac{dH_i^L}{dt} = 0 \quad (4-5)$$

$$BE_i = HF_i + H_{i+1}^L + H_{i-1}^V - \left(1 + \frac{S_i^L}{F_i^L}\right) \cdot H_i^L - \left(1 + \frac{S_i^V}{F_i^V}\right) \cdot H_i^V - H_i^L \cdot \frac{dm_i}{dt} = 0 \quad (4-6)$$

Relação de Equilíbrio por Componente na Interface

$$RE_{i,j} = Ef_{i,j} \cdot Keq_{i,j} \cdot F_i^V \cdot x_{i,j} - FV_{i,j} + (1 - Ef_{i,j}) \cdot F_i^V \cdot \frac{FV_{i-1,j}}{F_{i-1}^V} = 0 \quad (4-7)$$

Considerando-se a utilização do conceito de eficiência de Murphree, substituindo-se

na equação e rearranjando-se, têm-se:

$$E_{f_{i,j}} = \frac{y_{i,j} - y_{i-1,j}}{K_{eq_{i,j}} \cdot x_{i,j} - y_{i-1,j}} \quad (4-8)$$

$$\text{onde } y_{i,j} = \frac{FV_{i,j}}{F_i^V} \quad (4-9)$$

$$\text{onde } K_{eq_{i,j}} = K_{eq_{i,j}}(x_{i,j}, FV_{i,j}, T_i, P_i) \quad (4-10)$$

Cálculo do Fluxo de Líquido

$$CF_i = F_i^L - F_i^{\text{Francis}} \quad (4-11)$$

onde F_i^{Francis} é calculado separadamente

4.1.2.1 – Modelagem no Refervedor e Condensador

As equações de balanço de massa global e por componente são iguais aos demais estágios, as equações de somatório também são iguais, as equações de relações de equilíbrio também são iguais, mas as eficiências são de 100%, portanto:

$$RE_{i,j} = K_{eq_{i,j}} \cdot F_i^V \cdot x_{i,j} - FV_{i,j} = 0 \quad (4-12)$$

Balanço de Energia

As equações de balanços de energia no refervedor e condensador variam de acordo com as especificações.

a) Refervedor

a.1) Vazão de Destilado (DEST):

$$BE_1 = \sum_{i=1}^{nst} \sum_{j=1}^{nc} FSTR_{i,j} - \sum_{i=1}^{nst} (S_i^V + S_i^L) - DEST - BU \quad (4-13)$$

$$BU = F_1^L \quad (4-14)$$

a.2) Calor no Refervedor (QR)

$$BE_i = HF_i + H_{i+1}^L + H_{i-1}^V - \left(1 + \frac{S_i^L}{F_i^L}\right) \cdot H_i^L - \left(1 + \frac{S_i^V}{F_i^V}\right) \cdot H_i^V - m_i \cdot \frac{dH_i^L}{dt} \quad (4-15)$$

$$- H_i^L \cdot \frac{dm_i}{dt} + QR = 0$$

Trabalhando-se com balanço de energia na forma algébrica, têm-se:

$$\frac{dH_i^L}{dt} = 0 \quad (4-16)$$

a.3) Composição do Componente Menos Volátil no Produto de Fundo

$$BE_1 = FM^{nc} - x_{1,nc} \quad (4-17)$$

b) Condensador

b1) Razão de Refluxo (RFLX)

$$BE_{nst} = F_{nst}^L - RFLX \cdot F_{nst}^V \quad (4-18)$$

b.2) Calor no Condensador (QC)

$$BE_{nst} = \left(1 + \frac{S_{nst}^L}{F_{nst}^L}\right) \cdot H_{nst}^L + \left(1 + \frac{S_{nst}^V}{F_{nst}^V}\right) \cdot H_{nst}^V - HF_{nst} - H_{nst1}^V +$$

$$QC + m_{nst}^L \cdot \frac{dH_{nst}^L}{dt} + H_{nst}^L \cdot \frac{dm_{nst}^L}{dt} = 0 \quad (4-19)$$

Quando se estiver trabalhando com balanço de energia na forma algébrica, têm-se:

$$\frac{dH_i^L}{dt} = 0 \quad (4-20)$$

b.3) Produto de Fundo (BU)

$$BE_1 = \sum_{i=1}^{nst} \sum_{j=1}^{nc} FSTR_{ij} - \sum_{i=1}^{nst} (S_i^V + S_i^L) - DEST - BU \quad (4-21)$$

$$DEST = F_{nst}^V \quad (4-22)$$

b.4) Composição do Componente Mais Volátil no Destilado FM^1

$$BE_{nst} = FM^1 - \frac{FV_{nst,1}^V}{F_{nst}^V} \quad (4-23)$$

b.5) Vazão de Refluxo (VRFLX)

$$BE_{nst} = F_{nst}^L - VRFLX \quad (4-24)$$

4.1.3 – Funções e Variáveis

No modelo dinâmico de estágios de equilíbrio, o número de equações e variáveis por estágio é $2.nc+3$.

Equações (j):

Balço de massa por componente - BM (1 a $nc-1$)

Somatório de x - SX (nc)

Balço de massa global - BM_T ($nc+1$)

Relações de equilíbrio - RE ($nc+2$ a $2nc+1$)

Balço de energia - BE ($2nc+2$)

Cálculo do fluxo de líquido - CF ($2nc+3$)

Variáveis (k):

Fração molar de líquido - x (1 a nc)

Acúmulo molar de líquido - m ($nc+1$)

Fluxo molar do componente na fase vapor - FVV ($nc+2$ a $2nc+1$)

Temperatura - T ($2nc+2$)

Fluxo molar total de líquido - F^L ($2nc+3$)

4.1.4 - Métodos de Resolução do Sistema de Equações

O modelo matemático que descreve o comportamento dinâmico de uma coluna de destilação é composto de equações diferenciais ordinárias e equações algébricas não lineares (DAE). O sistema de equações DAE pode ser resolvido por dois métodos:

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

Segundo Ranzi et al. (1988), que trabalharam com o regime transiente, porém com o modelo de equilíbrio, a estratégia de se resolver primeiramente o sistema algébrico e, em seguida, o sistema de equações diferenciais ordinárias é menos eficiente do que a estratégia de se resolverem as equações diferenciais e algébricas simultaneamente, em termos de tempo computacional. Segundo Gani e Cameron (1989), o tempo computacional depende principalmente da rotina usada na resolução do sistema algébrico.

Na modelagem de estágios de equilíbrio, dependendo das especificações, as variáveis algébricas podem ser calculadas diretamente, enquanto que na modelagem de estágios de não equilíbrio, não há como evitar a utilização de um procedimento iterativo para a obtenção das variáveis algébricas.

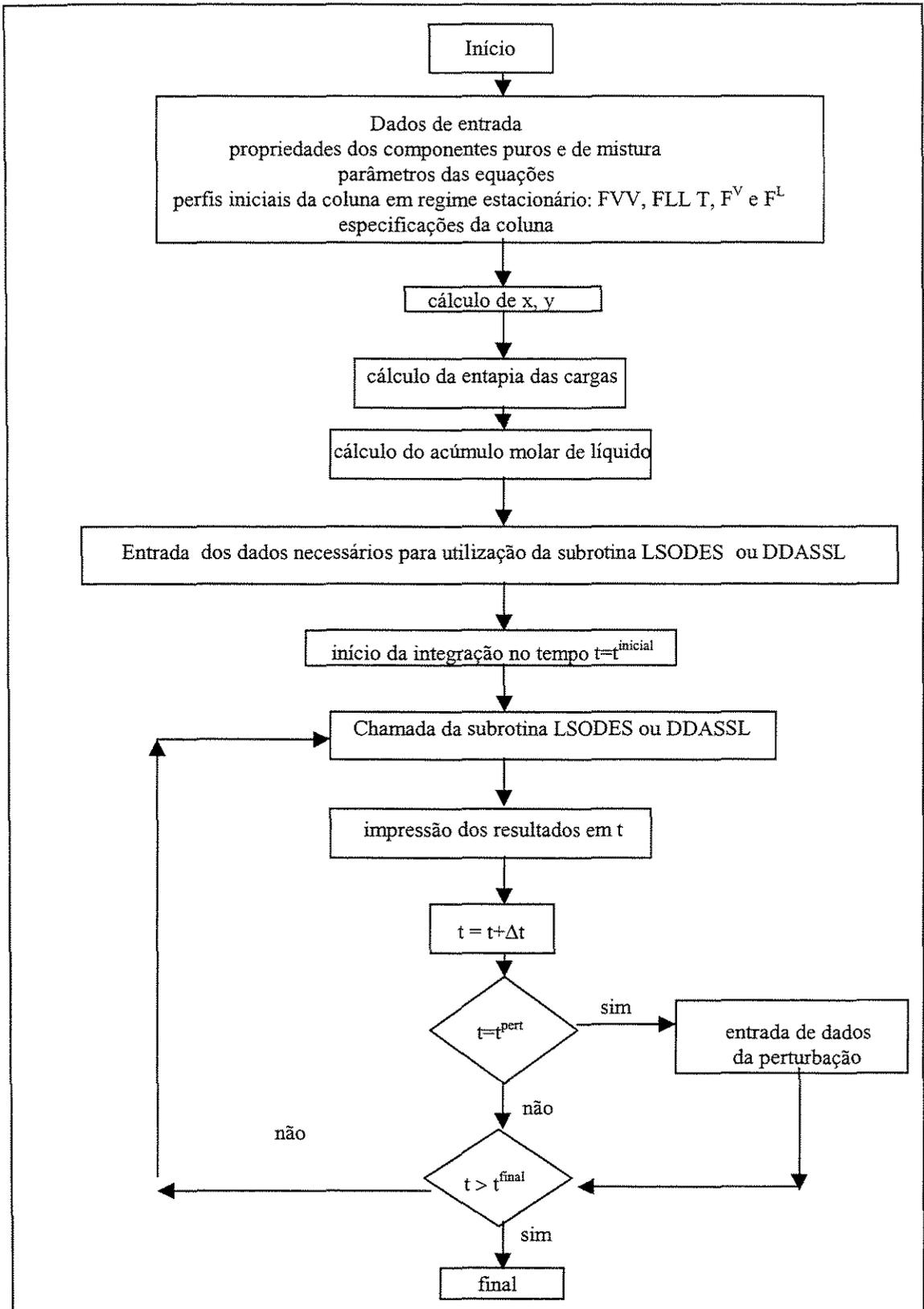
Para Ranzi et al. (1988) e Gani e Cameron (1989), a estratégia de resolver as equações separadamente é mais robusta, podendo ser utilizada em estudos de “start-up”, onde a variação do valor das variáveis é muito significativa.

No caso de se resolver o sistema de equações (DAE) seqüencialmente, pode-se utilizar a subrotina LSODES. No caso de se resolver o sistema de equações (DAE) simultaneamente, pode-se utilizar a subrotina DDASSL.

Segundo Luyben (1990), a resposta dinâmica das variáveis hidráulicas é da ordem de segundos, sendo muito mais rápida que a resposta dinâmica das composições, que é da ordem de minutos ou horas. A mistura de equações diferenciais rápidas (relacionadas ao fluxo de líquido na coluna) e lentas (relacionadas à composição) dá origem a um sistema de equações denominado rígido, caracterizado pela dificuldade na escolha do passo de integração. Esse tipo de sistema é, normalmente, dominado pelas equações mais lentas, e as precisões das variáveis que reagem lentamente são pouco afetadas pelas precisões das variáveis que reagem rapidamente. Nesse caso, é recomendado um passo para o qual as equações mais rápidas sejam ainda estáveis e as equações mais lentas sejam bastante precisas.

Tanto na modelagem de equilíbrio quanto na modelagem de não equilíbrio, devido à presença de equações rápidas e lentas, a utilização de um método completamente implícito para a resolução das equações diferenciais é extremamente recomendada.

Algoritmo 4-1 – Resolução do Sistema de Equações DAE na Destilação no Regime Transiente



Para se escolher a melhor forma de resolução do sistema de equações DAE, foram desenvolvidos e comparados três métodos diferentes de resolução:

- Método 1 - Resolução seqüencial, com a resolução explícita das variáveis algébricas, enquanto as equações diferenciais são resolvidas pela subrotina LSODES.
- Método 2 - Resolução seqüencial, com a resolução implícita das variáveis algébricas separadamente das equações diferenciais através do método de Newton Raphson. As equações diferenciais são resolvidas pela subrotina LSODES.
- Método 3 - Resolução simultânea das equações algébricas e diferenciais através da utilização da subrotina DDASSL.

As equações que descrevem o sistema a serem resolvidas são as mesmas nos três métodos, somente a forma de resolução delas é que será diferenciada.

O **algoritmo 4-1** mostra a solução do sistema de equações DAE, seja pelo método de resolução seqüencial ou simultânea utilizando a subrotina LSODES ou DDASSL.

Para comparação do desempenho dos métodos de resolução do sistema DAE será considerada uma coluna de destilação com condensador total, balanço de energia na forma algébrica e a seguinte especificação: vazão de refluxo e calor fornecido ao refeedor.

Essa comparação é importante para verificação da melhor forma de resolução para a modelagem de estágios de não equilíbrio. A primeira forma de resolução é inviável para a modelagem de estágios de não equilíbrio, uma vez que o sistema de equações algébricas é sempre não linear e, portanto, somente pode ser resolvido por um método implícito. Resta saber qual a melhor forma de resolução, simultânea ou sequencial.

4.1.4.1 Resolução Seqüencial

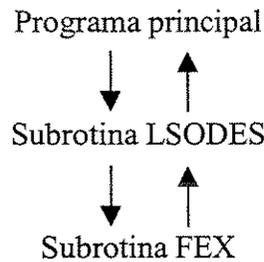
As equações algébricas e diferenciais ordinárias podem ser resolvidas de forma seqüencial, ou seja, primeiramente resolve-se o sistema de equações algébricas e posteriormente o sistema de equações diferenciais ordinárias. Nesse caso, utiliza-se a subrotina LSODES para se resolver as equações diferenciais ordinárias. O **algoritmo 4-2** descreve a resolução do sistema de equações seqüencialmente.

Algoritmo 4-2 - Resolução seqüencial do sistema de equações DAE.

- 1- Perfil inicial das variáveis dependentes (algébricas e diferenciais) a um dado t .
- 2- Determinação dos valores de entalpia das fases líquida e vapor, constante de equilíbrio e fluxos de transferência de massa e energia nas fases vapor e líquida e o fluxo de líquido que deixa o prato.
- 3- Resolução do sistema de equações algébricas. Cálculo das variáveis algébricas dependentes do tempo t .
- 4- Resolução do sistema de equações diferenciais ordinárias. Processo de integração (cálculo das variáveis diferenciais dependentes no tempo $t=t+\Delta t$). A solução são os novos valores iniciais que retornam ao item 3.

4.1.4.1.1 - Sistema de Equações Algébricas

Pelo método 1, o sistema de equações algébricas é resolvido de forma explícita e pelo método 2, o sistema de equações algébricas é resolvido de forma implícita. A diferença na resolução dos métodos 1 e 2 está somente na subrotina FEX que é chamada pela subrotina LSODES.



A subrotina FEX, onde os valores das variáveis algébricas são calculados de formas explícita e implícita é descrita nos **algoritmos 4-3 e 4-4**, respectivamente.

Algoritmo 4-3 - Subrotina FEX para o Método 1

- 1- entrada na subrotina FEX.
- 2- perfil inicial é fornecido (x , m , T , P , F^{VV} , F^L).
- 3- cálculo de F^V = somatória de F^{VV} e cálculo de y pela equação $y = F^{VV}/F^V$
- 4- cálculo da temperatura e y (composição na fase vapor), utilizando a subrotina BOLHA que calcula o ponto de bolha dados x e P .
- 5- correção de y utilizando a eficiência de Murphree :

$$y(i,j) = E_f(i) * (y(i,j) - y(i-1,j)) + y(i-1,j)$$

- 6- cálculo das entalpias de líquido e vapor em função de T , P , x , y .
- 7- considerando condensador total, $y(nst,j) = x(nst,j)$.
- 8- considerando a especificação de QR (calor no refeedor) e Vazão de Refluxo ($VRFLX$), são calculados os fluxos de líquido e vapor.

- 8.1- $F^L(nst) = VRFLX$

- 8.2- $F^L(2$ a $nst-1)$ são calculados utilizando a equação de FRANCIS, descrita anteriormente, como função de m , T , diâmetro do prato, altura e comprimento do vertedor, densidade da mistura (x , T) e peso molecular.

- 8.3- $F^V(1$ a $nst-1)$ é calculado utilizando o balanço de energia algébrico.

-
- 8.4- $F^L(1)$ é calculado utilizando a equação de Francis descrita para o refulvedor, utilizando os valores de F^L e F^V já calculados.
 - 8.5- $F^V(nst)$ é calculado utilizando a equação de Francis já descrita para o condensador que utiliza os valores de fluxo já calculados.
 - 8.6- $FVV(i,j)$ é calculado $FVV(i,j)=y(i,j) * F^V(i)$
- 9- é formado o sistema de equações diferenciais na forma dm/dt e dx/dt e armazenadas em YDOT.
- 10- saída da subrotina FEX.
-

No método 2, as equações algébricas são resolvidas simultaneamente segundo o método descrito por Naphtali e Sandholm (1971) e utilizando o método de convergência de Newton-Raphson.

Algoritmo 4-4 - Subrotina FEX para o Método 2

- 1- entrada na subrotina FEX.
- 2- perfil inicial é fornecido (x, m, T, P, FVV, F^L).
- 3- cálculo de $F^V =$ somatória de FVV e cálculo de y pela equação $y = FVV/F^V$
- 4- chamada da subrotina Newton.
 - 4.1- é fornecida a subrotina FUNCV onde o sistema de equações algébricas não lineares é descrito.
 - 4.2- determinar os valores de entalpia das fases líquida e vapor, constante de equilíbrio e fluxos de transferência de massa e energia nas fases vapor e líquida e o fluxo de líquido que deixa o prato.
 - 4.3- cálculo das funções discrepância (definição das matrizes D), determinar os elementos da matriz Jacobiana (definição das matrizes A, B, C) e resolver o sistema de bloco tridiagonal.
 - 4.4- determinar as correções das variáveis algébricas dependentes (método de

Newton-Raphson).

4.5- verificar a tolerância. Quando a tolerância for atingida, voltar à subrotina FEX com os resultados das variáveis algébricas dependentes a um dado t .

5- é formado o sistema de equações diferenciais na forma dm/dt e dx/dt e armazenadas em YDOT.

6- saída da subrotina FEX.

4.1.4.1.2 - Sistema de Equações Diferenciais

O modelo matemático resultante no sistema de equações diferenciais ordinárias é resolvido pelo método de Gear (Maciel e Brito, 1995b), utilizando a subrotina LSODES.

Formado o vetor contendo os valores iniciais, o programa principal chama a subrotina de integração (LSODES). A subrotina LSODES chama a subrotina onde são formados o lado direito das equações diferenciais (FEX).

4.1.4.1.2.1- Subrotina LSODES

A subrotina LSODES (Hindmarsh, 1987) resolve equações diferenciais ordinárias de 1^a ordem para sistemas rígidos (stiff) ou não, na forma: $dY/dt=f(t,Y)$, ou, na forma de componente: $dY(i)/dt=f(i)=f(i,t,Y(1),Y(2),\dots,Y(neq))$ ($i=1,\dots,neq$).

A subrotina utiliza técnicas de matriz jacobiana com estrutura esparsa e dispõe de dois métodos de integração: Adams e “Backward Differentiation Formulas” (BDF). O método de Adams, apesar de ser um método implícito, é indicado para sistemas onde a rigidez é menor, ou seja, para aqueles sistemas onde a diferença entre as taxas de variação das variáveis não é grande. Quanto mais rígido o sistema, maiores as diferenças entre as taxas de variação das variáveis. Numa simulação de colunas de destilação, a taxa de

variação da entalpia é muito maior do que a da fração molar. Para situações como essa, o método de Gear (BDF) é mais indicado. A utilização do método de Gear permite que a variação do passo de integração seja maior, tendo como consequência direta, menor tempo computacional gasto na simulação.

Uma descrição detalhada da utilização e funcionamento da subrotina LSODES se encontra no anexo 10.1 deste trabalho.

4.1.4.2 - Resolução Simultânea

As equações algébricas e diferenciais podem ser resolvidas de forma simultânea. Nesse caso, utiliza-se a subrotina DDASSL. O **algoritmo 4-5** ilustra a resolução simultânea das equações diferenciais e algébricas.

Algoritmo 4-5 - Resolução simultânea do sistema de equações DAE.

- 1- Perfil inicial das variáveis dependentes (algébricas e diferenciais) a um dado t .
- 2- Determinar os valores de entalpia das fases líquida e vapor, constante de equilíbrio e fluxos de transferência de massa e energia nas fases vapor e líquida e o fluxo de líquido que deixa o prato.
- 3- Resolução simultânea do sistema de equações algébricas e diferenciais.

4.1.4.2.1 - Subrotina DDASSL

A subrotina DDASSL resolve sistema de equações algébricas e diferenciais de 1ª ordem na forma $F(t, Y, Y') = 0$ utilizando o método Pezold-Gear (BDF - “backward

differentiation formula”).

Os valores de Y e Y' devem ser fornecidos no tempo inicial. Estes valores devem ser consistentes, o que significa que t , Y , Y' dados como valores iniciais devem satisfazer a equação 4-27.

$$F(t, Y, Y') = 0. \quad (4-25)$$

Os seguintes argumentos devem ser fornecidos na chamada da subrotina DDASSL: uma subrotina FEX para definir o sistema de equações algébricas/diferenciais (calcular o resíduo das equações), o número de equações (algébricas e diferenciais) a serem resolvidas, o tempo inicial e os valores de Y e Y' nesse dado tempo e o tempo final desejado. A função básica do pacote é resolver o sistema de t_0 a t_{final} e retornar a resposta em t_{final} .

No pacote deve-se especificar detalhes de como se quer o problema resolvido. Como por exemplo, qual a precisão que se deseja na solução. A tolerância absoluta e relativa podem ser especificadas para todo o sistema ou para cada variável separadamente (o que dá uma maior flexibilidade). Pode-se obter os resultados num dado tempo desejado ou verificar os resultados a cada passo (pontos intermediários) em direção ao tempo final. Pode-se também limitar o passo máximo que pode ser utilizado.

Deve-se especificar se o problema é rígido (“stiff”) ou não. A matriz jacobiana pode ser fornecida ou calculada numericamente pelo próprio pacote.

O sistema de equações algébricas/diferenciais (DAE) pode ser representado por um sistema de n equações como segue (Byrne e Ponzi, 1988):

$$\left. \begin{array}{l} F(t, Y, Y')=0 \\ Y(t_0) = Y_0 \end{array} \right\} \text{ para } t_0 \leq t \leq t_{\text{final}} \quad (4-26)$$

Em (4-26), $F = [F_1, F_2, \dots, F_n]^T$, onde o subscrito numérico indica o número de componentes de F e o sobrescrito T denota o vetor transposto. A variável dependente é $Y = [Y_1, Y_2, \dots, Y_{neq}]^T$, e t é o tempo, variável independente. Y' é a derivada em relação ao tempo (d/dt) de Y . O valor inicial Y_0 é fornecido.

Algumas das equações de (4-26) não tem um componente correspondente de Y' , conseqüentemente, a matriz (4-27) é singular.

$$\frac{\partial F}{\partial Y'} = \left[\frac{\partial F_i}{\partial Y'} \right] \quad (4-27)$$

No método numérico implementado em DDASSL (Petzold, 1982) e utilizado para resolver o sistema de equações na forma (4-26), Y_{neq} é computado como uma aproximação em t_{neq} .

$$t_{neq} = t_0 + \sum_{j=1}^{neq} \Delta t_j \quad (4-28)$$

$$\Delta t_j = t_j - t_{j-1} \quad (4-29)$$

A idéia básica do método numérico (Gear, 1971) é que a equação $F(t, Y, Y')=0$ como está, precisa ser resolvida para ambos Y e Y' . Suponha que se substitua Y' por uma aproximação como:

$$Y' = \frac{Y_{neq} - Y_{neq-1}}{\Delta t_{neq}} \quad (4-30)$$

Isto leva a um sistema de equações algébricas (4-31) que pode ser resolvido utilizando um método do tipo Newton Raphson.

$$F[t_{\text{neq}}, Y_{\text{neq}}, (Y_{\text{neq}} - Y_{\text{neq-1}})/\Delta t_{\text{neq}}] = 0 \quad (4-31)$$

Na prática, uma aproximação de 1ª ordem de Y' do tipo indicado acima é ineficiente. O método de BDF popularizado por Gear (1971) pode ser utilizado para esta aproximação:

$$Y' = \frac{1}{\Delta t_{\text{neq}} \cdot \beta_0} \left[Y_{\text{neq}} - \sum_{i=1}^q \alpha_i Y_{\text{neq-i}} \right] \quad (4-32)$$

O q denota a ordem do BDF e é limitado entre 1 a 5. Os coeficientes são conhecidos para um Δt_n e q e podem ser facilmente calculados por passos de tamanhos variáveis Δt_n . As funções são calculadas em $(t_{\text{neq}}, Y_{\text{neq}}, Y'_{\text{neq}})$ com Y'_{neq} substituído pela aproximação BDF (equação 4-32).

A matriz Newton não é recalculada em cada iteração, é computada em alguns pontos e retida até que a convergência é avaliada como sendo muito lenta. O passo é selecionado automaticamente de acordo com a precisão especificada. No caso dos métodos BDF, a ordem q (varia de 1 a 5) é também automática e dinamicamente escolhida.

Uma descrição detalhada do funcionamento da subrotina DDASSL se encontra no anexo 10.2 deste trabalho.

4.1.4.3 - Comparação dos Métodos de Resolução da Modelagem Dinâmica de Equilíbrio

O sistema mostrado na **tabela 4-1** foi escolhido para a comparação dos 3 métodos de resolução do sistema de equações descritos para a modelagem de estágios de equilíbrio no regime transiente. O software DINAMICO foi desenvolvido utilizando os três métodos descritos.

Tabela 4-1 - Dados para a Simulação do Sistema: n-Pentano, n-Hexano e n-Heptano

Sistema : n-Pentano (1) / n-Hexano (2) / n-Heptano (3)	
Número de pratos	20
Prato de alimentação - otimizado	8
Temperatura de alimentação (° C)	40
Vazão de alimentação (moles/h)	600
Fração molar na alimentação	
n-Pentano	0,333
n-Hexano	0,333
n-Heptano	0,334
Pressão (atm)	1,0
Tipo de Condensador	total
Diâmetro do Prato (m)	0,3
Altura do Vertedor (m)	0,01
Comprimento do Vertedor (m)	0,2
Acúmulo volumétrico no refeedor (m ³)	0,1
Acúmulo volumétrico no condensador (m ³)	0,1
Eficiência	50%
Especificações:	
Calor no Refeedor (10 ⁷ . J/h)	0,79037482
Vazão de Refluxo (moles/h)	100,0

Foram traçados os perfis dinâmicos obtidos utilizando o sistema descrito na **tabela 4-1** após um aumento de 10% na vazão de alimentação. Os perfis foram traçados até ser atingido o novo estado estacionário. As **figuras 4-1, 4-2 e 4-3** mostram os perfis no prato 8 (prato de alimentação) e como nesse estágio, em todos os demais, os perfis foram coincidentes.

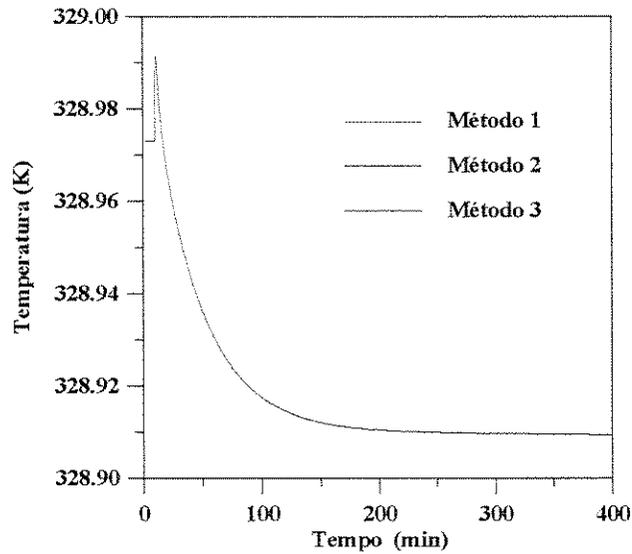


Figura 4-1 – Comparação dos perfis de temperatura após um aumento de 10% na vazão no estágio de alimentação para os três métodos estudados.

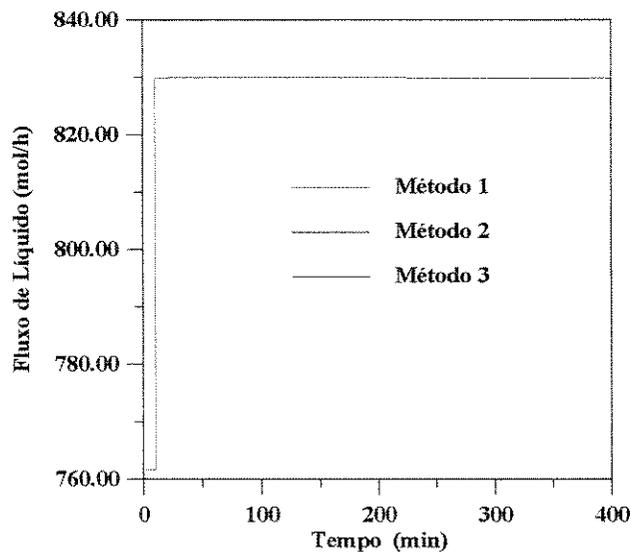


Figura 4-2 – Comparação dos perfis de fluxo de líquido após um aumento de 10% na vazão no estágio de alimentação para os três métodos estudados.

Entre os resultados obtidos para os três métodos, houve diferenças somente na terceira casa depois da vírgula para os resultados de fluxo e temperatura e na quarta casa para resultados de fração molar, diferenças essas que, quando os resultados são plotados em

gráficos, são imperceptíveis.

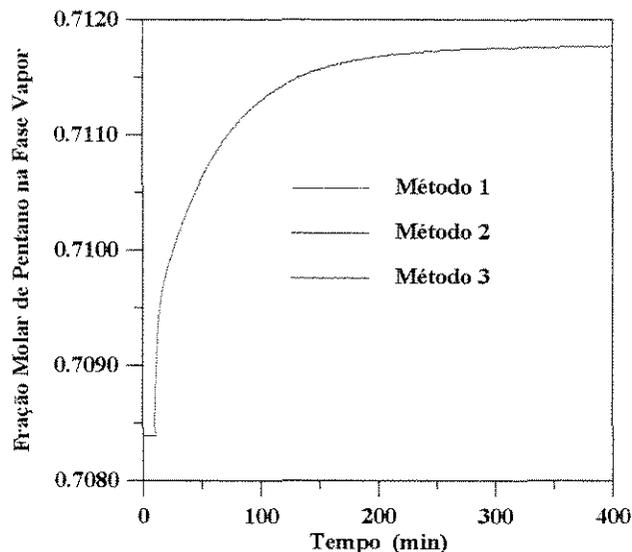


Figura 4-3– Comparação dos perfis de fração molar de pentano na fase vapor após um aumento de 10% na vazão no estágio de alimentação para os três métodos estudados.

Todos os métodos tiveram os mesmos perfis dinâmicos e convergiram para um mesmo novo estado estacionário. O novo estado estacionário atingido é o mesmo fornecido pelo programa EQUILIBR que simula colunas de destilação no estado estacionário.

Portanto, os três métodos fornecem os mesmos resultados. Mas com tempos computacionais totalmente diferentes. Para simular o primeiro minuto após uma perturbação de 10% na vazão de alimentação, foram gastos 8 segundos para o método 1, 1.135 segundos para o método 2 e 243 segundos para o método 3. É importante ressaltar, que tanto no método 2 como no método 3, o jacobiano é calculado através de diferenciação numérica pela própria subrotina.

Para se ter uma melhor noção da influência do método no tempo computacional, foram comparados o tempo computacional na simulação da modelagem de estágios de equilíbrio utilizando os 3 métodos de solução descritos anteriormente com relação ao número de estágios.

Partindo-se do estado estacionário do sistema descrito na **tabela 4-1** e aumentando-se o número de estágios, foi dado um aumento de 10% na vazão de alimentação.

Foi considerado o tempo de 10 horas de simulação. O intervalo de tempo fixado, ou seja, o passo, foi de 1 minuto.

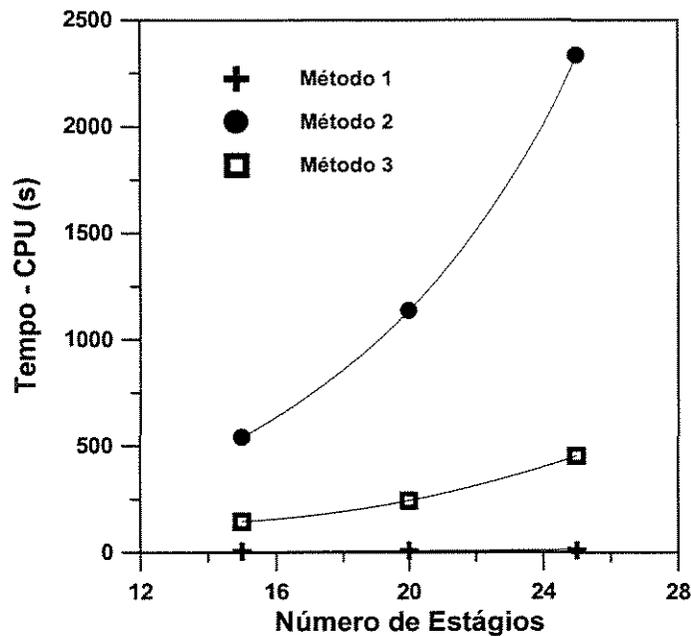


Figura 4-4 - Comparação do tempo computacional gasto nos 3 métodos de resolução do sistema de equações DAE na modelagem de estágios de equilíbrio

A **figura 4-4** mostra o crescimento do tempo computacional dos 3 métodos de resolução em função do número de estágios. É claro que esse tempo computacional varia de acordo com as características do sistema. O CPU depende da vazão, número de estágios, especificação, tipo de perturbação, grandeza da perturbação, entre outros. Pela **figura 4-4**, pode-se visualizar a equação que escreve o tempo em relação ao número de estágios.

Além disso, verificou-se que aumentando o número de estágios, o método 2 tem problemas de convergência muito maiores que o método 3. Somente conseguiu-se a convergência do método 2, quando modificou-se a posição da alimentação.

Pelos resultados obtidos, conclui-se que no método 1, o aumento do tempo computacional gasto em relação ao número de estágios é irrelevante. Já era esperado que o método 1 fornecesse o menor tempo computacional, pois calcula as equações algébricas de maneira explícita. Mas com relação aos métodos 2 e 3, o método 3 se mostrou mais rápido que o 2. O ganho de tempo computacional é considerável.

Como na modelagem de estágios de não equilíbrio o sistema de equações algébricas é não linear, exclui-se completamente das possibilidades o uso do primeiro método de resolução. Portanto, o método 3, ou seja, da resolução simultânea é o mais indicado pois é o que resulta num menor gasto de CPU (tempo computacional). Este será, portanto, o método de resolução adotado na modelagem de estágios de não equilíbrio dinâmica.

4.1.5 - Redução do Tempo Computacional Gasto

Uma vez decidido que o método de resolução simultânea será o utilizado, verificou-se meios de se reduzir o tempo computacional gasto.

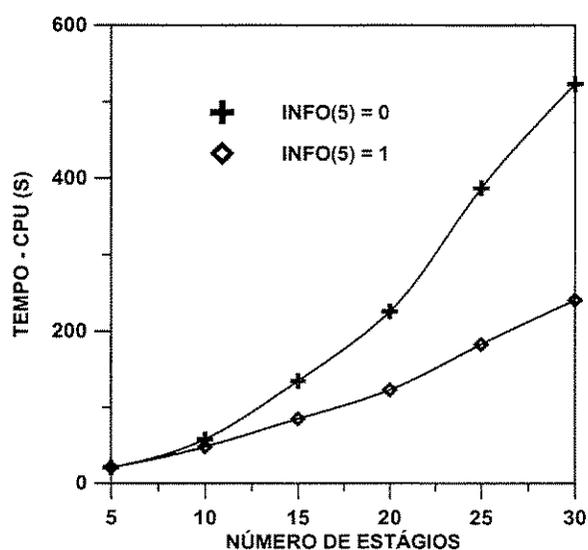
a) Comparação do tempo fornecendo ou não a matriz jacobiana

Utilizando-se o método 3, pode-se introduzir ou não a matriz do jacobiano conforme já explicado no item 4.1.4.2.1 que descreve a subrotina DDASSL. A **tabela 4-2** mostra o ganho no tempo computacional com essa alteração na subrotina, em função do número de estágios. Verifica-se pela tabela que quanto maior o número de estágios maior é a diferença no tempo computacional.

Tabela 4-2 – Comparação do tempo computacional gasto fornecendo a subrotina JAC

Número de estágios	tempo (s) – INFO(5) = 0	tempo (s) - INFO(5) = 1
5	21	21
10	58	48
15	135	85
20	226	123
25	387	183
30	523	241

Para informar ao programa que está sendo fornecida a matriz do jacobiano deve se informar $\text{INFO}(5) = 1$. Fornecendo a subrotina JAC que calcula o jacobiano, não é preciso calcular todos os termos da matriz, somente os diferentes de zero enquanto que a subrotina DDASSL calcula o jacobiano numericamente para toda a matriz.

**Figura 4-5 – Comparação do tempo computacional para $\text{info}(5) = 1$ e $\text{info}(5) = 0$**

A **figura 4-5** mostra os resultados da **tabela 4-2** plotados, ou seja, o tempo computacional gasto quando do fornecimento ou não da matriz do jacobiano em função do número de estágios.

O comportamento dinâmico, ou seja, os perfis resultantes, são idênticos, fornecendo ou não JAC, e nem poderia ser diferente a não ser que a subrotina desenvolvida estivesse incorreta (JAC), mas como se pode visualizar na **tabela 4-2** e **figura 4-5** o tempo computacional consumido é bem diferente.

Portanto, o software desenvolvido irá trabalhar com $INFO(5)=1$, ou seja, fornecendo a subrotina JAC que calcula a matriz do jacobiano.

b) Comparação dos resultados calculando-se o jacobiano a cada iteração

Pode-se trabalhar com a subrotina, de maneira que o jacobiano seja calculado a cada iteração, informando $INFO(1)=0$ a cada passo. Verificou-se que os resultados não se alteram, mas o tempo computacional é bem diferente.

O sistema simulado foi o descrito na **tabela 4-1** mas, nesse caso, com 15 estágios, alimentação no estágio 3 e o tempo total de simulação foi 32.000 segundos. A **tabela 4-3** mostra a diferença no tempo computacional gasto quando se altera $INFO(1)$ a cada iteração.

Tabela 4-3 – Tempo computacional gasto em função da alteração de $INFO(1)$ a cada iteração

	Tempo (s)
Sem alteração em $INFO(1)$	113
Com alteração em $INFO(1)$	838

Conclui-se, com relação à necessidade de se recalcular a matriz do jacobiano a cada iteração, definindo no programa principal $INFO(1)=0$, a cada vez que se chama a subrotina DDASSLL, que não é preciso, pois o próprio programa faz as correções, os resultados obtidos são idênticos e o ganho de CPU é muito grande.

Portanto, no modelo de não equilíbrio, será utilizado o método 3 (resolução simultânea) com $INFO(5)=1$ ou seja, sendo fornecida a matriz do jacobiano e sem $INFO(1)=0$ a cada iteração, por se tratar do método de resolução mais rápido e sem qualquer perda nos resultados.

4.1.6 – Verificação do Passo de Integração

Nesse ponto do trabalho, foram comparados os perfis resultantes com diferentes passos de integração, para determinação do melhor passo a ser utilizado na integração. Um passo muito grande, pode acarretar perdas nos resultados e um passo muito pequeno pode acarretar perdas em termos de tempo computacional. Verificou-se o passo a partir do qual, qualquer diminuição neste, não alteraria os resultados convergidos.

Como o programa foi desenvolvido com a variável tempo em segundos, foram considerados passos de 600s, 60s, 6s e 0,1s. Os perfis do sistema mostrado na **tabela 4-1** foram traçados após uma determinada perturbação, utilizando os 4 passos testados.

Verificou-se que os perfis obtidos a partir de 2 minutos de simulação são idênticos para todos esses passos. Entretanto, nos instantes iniciais, existem diferenças nos perfis resultantes para os passos maiores de 6 segundos. A **figura 4-6** mostra os perfis de fluxo molar total de vapor no estágio de alimentação. Os passos de 60s e 600s, apesar de também mostrarem a existência de uma resposta inversa, não mostram sua verdadeira amplitude, como os passos de 6 s e 0,1 s. A partir desses resultados, escolheu-se trabalhar com o passo de 6 segundos.

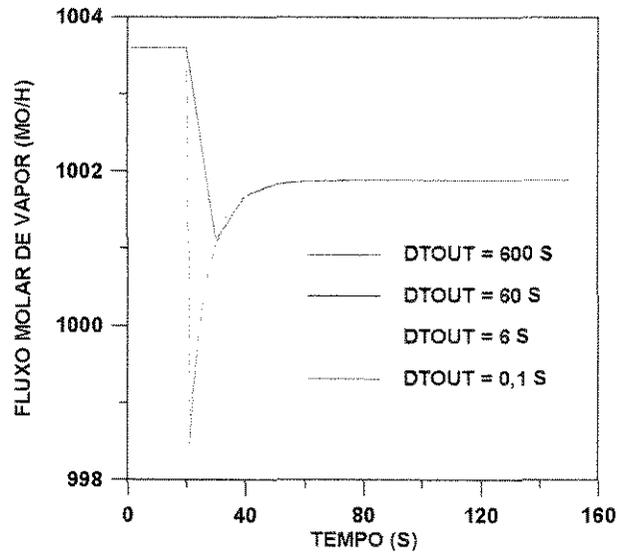


Figura 4-6 – comparação dos perfis resultantes com diferentes passos de integração (DTOUT é o passo utilizado)

4.1.7 – Resposta Inversa

Em muitos perfis obtidos, houve o aparecimento da chamada resposta inversa, que são mudanças bruscas nas respostas dinâmicas logo após a perturbação. Neste item, tentou-se justificar matematicamente e fisicamente a existência desses perfis.

Matematicamente está correta a existência da resposta inversa, pois para diferentes passos utilizados, esta sempre aparece, independentemente de se trabalhar com passos de 0,1 segundos ou 60 segundos ou até mesmo passos menores que 10^{-3} segundos.

Para explicar fisicamente a causa do aparecimento da resposta inversa, considerou-se um sistema ideal, descrito na **tabela 4-4** e perturbou-se a vazão (aumento e diminuição de 5%) da alimentação, juntamente com a temperatura (aumento e diminuição), deixando como especificação fixa nesse caso: calor no refeedor e vazão de refluxo.

Tabela 4-4 – Dados para o sistema n-hexano/n-heptano/n-octano

Sistema : n-Hexano(1)/ n-Heptano(2)/ n-Octano(3)	
Número de pratos	20
Prato de alimentação - otimizado	11
Temperatura de alimentação ($^{\circ}$ C)	90,3
Vazão de alimentação (moles/h)	600
Fração molar na alimentação	
n-Hexano	0,333
n-Heptano	0,333
n-Octano	0,334
Pressão (atm)	1,0
Tipo de Condensador	total
Diâmetro do Prato (m)	0,5
Acúmulo volumétrico no refeedor (m^3)	0,1
Acúmulo volumétrico no condensador (m^3)	0,1
Eficiência	50%
Especificações:	
Calor no Refeedor ($10^8 \cdot J/h$)	0,20
Vazão de Refluxo (moles/h)	450,0

Convém ressaltar, inicialmente, que a temperatura do estágio de alimentação no estado estacionário, antes da perturbação era de 362,10 K (89 $^{\circ}$ C) e a alimentação estava inicialmente a 90,3 $^{\circ}$ C.

As **figuras 4-7 e 4-8** mostram os perfis no estágio 11 (estágio de alimentação) resultantes do aumento e da diminuição de 5% na vazão de alimentação, com diferentes temperaturas.

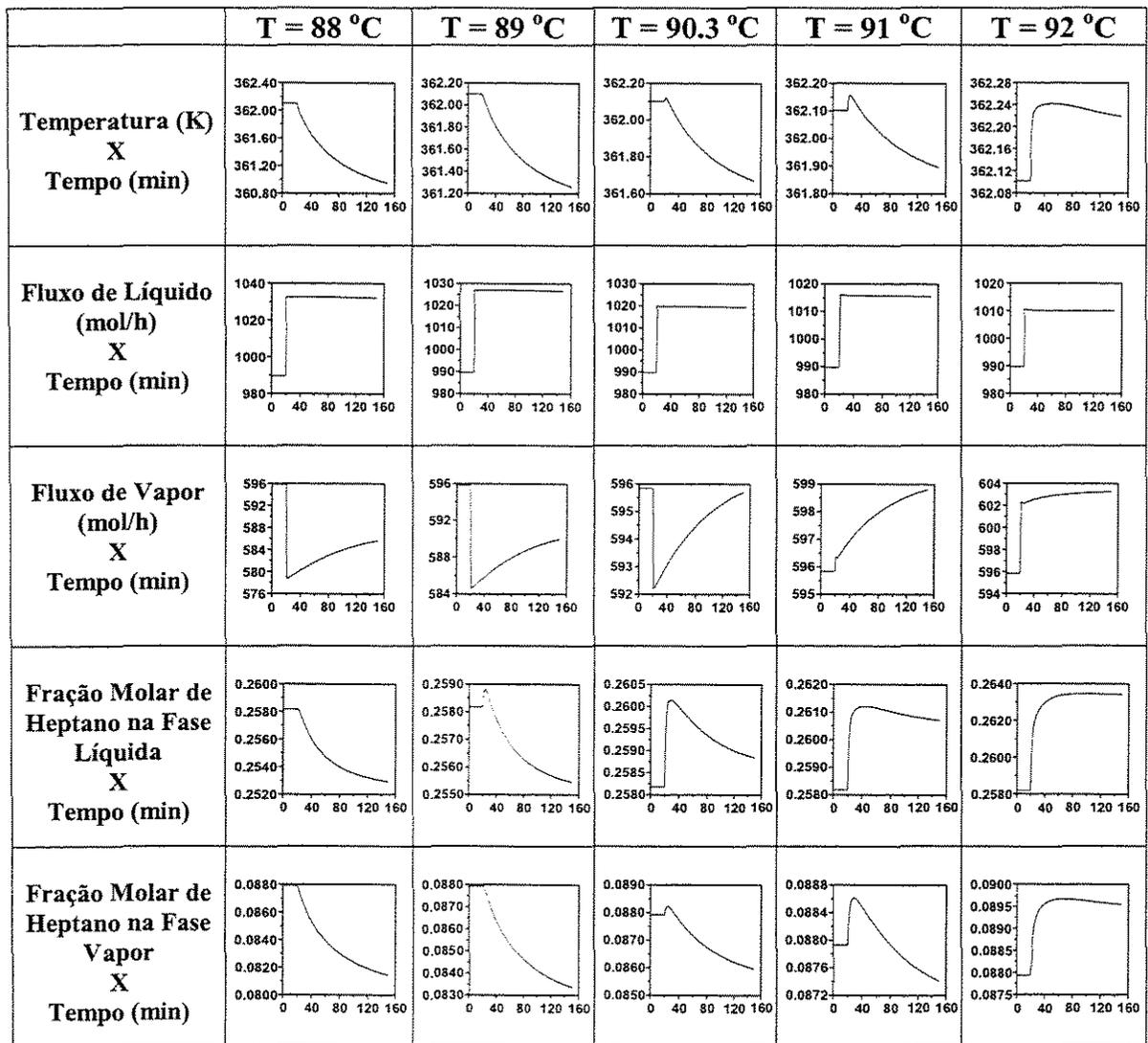


Figura 4-7 - Perfis no estágio de alimentação após aumento de 5% na vazão de alimentação com diferentes temperaturas

De maneira geral, se a vazão de líquido sendo alimentado aumenta, a tendência é que a temperatura no estágio caia. O mesmo ocorre se a temperatura da alimentação diminui, pois a energia que entra é menor do que a que era alimentada antes.

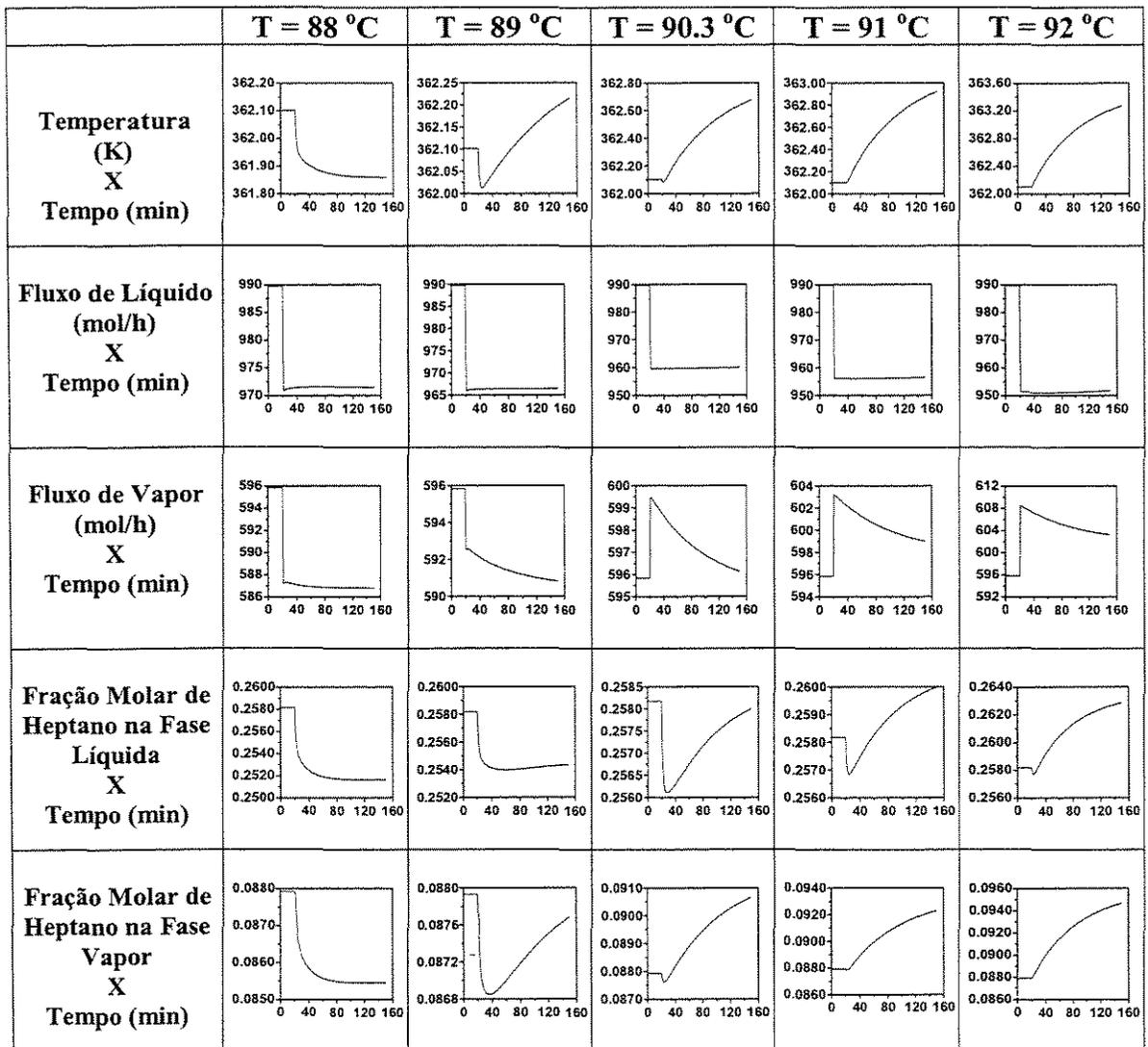


Figura 4-8 - Perfis no estágio de alimentação após diminuição de 5% na vazão de alimentação com diferentes temperaturas

O oposto ocorre se a vazão de líquido alimentado diminui ou a temperatura da alimentação aumenta, ou seja, a temperatura do estágio deve aumentar.

Entretanto, pelos resultados obtidos, conforme a **figura 4-7**, no estágio de alimentação, se este for alimentado com uma quantidade maior de líquido, a temperatura deste estágio pode aumentar ou diminuir. Isto dependerá da temperatura da alimentação.

A princípio, se a vazão de líquido que entra na coluna aumenta e o calor que está sendo fornecido pelo refeedor não se altera, haverá uma quantidade de líquido maior para evaporar e uma maior quantidade de energia será consumida e, conseqüentemente, a temperatura no estágio irá diminuir. Entretanto, num primeiro momento, a temperatura apresenta uma resposta inversa, ou seja, aumenta; esta resposta inversa tem uma explicação física que está relacionada com a quantidade de energia que está entrando no estágio.

De acordo com a temperatura da alimentação, pode ser, que a energia que esteja entrando (entalpia do líquido alimentado) seja maior pois a quantidade de líquido é maior e essa quantidade de energia pode acarretar um aumento na temperatura. Tanto isso é verdade que pelos gráficos mostrados na **figura 4-7** em função do aumento de temperatura, pode-se visualizar o aparecimento da resposta inversa que surge com esse aumento de energia que é fornecida ao estágio.

A quantidade de calor fornecida à coluna é a mesma (calor no refeedor é uma especificação), entretanto a energia que está sendo alimentada foi alterada. Esta energia adicional que entra na alimentação é a causa do surgimento da resposta inversa. As **figuras 4-7 e 4-8** ilustram o aparecimento da resposta inversa com a alteração da carga térmica da alimentação, tanto nos perfis de temperatura, como de fluxo molar de vapor e frações molares de líquido e vapor.

O raciocínio inverso ao do aumento da carga térmica da alimentação deve ser feito, quando há a diminuição da vazão de alimentação (**figura 4-8**).

4.1.8 - Comparação dos Perfis Obtidos Considerando os Balanços de Energia na Forma Algébrica e na Forma Diferencial

A justificativa de se trabalhar com o balanço de energia na forma algébrica, está no fato de que a taxa de transferência de energia nos pratos é muito mais rápida que a taxa de

transferência de massa e, portanto, a variação de entalpia da fase líquida com o tempo é desprezível. Porém, segundo Fuentes e Luyben (1982), isso pode levar a oscilações indesejadas nos perfis de composição e vazão numa simulação em regime transiente, e o ganho de tempo computacional não compensa a perda da qualidade dos resultados.

Apesar de estar trabalhando com o balanço de energia na forma diferencial, considerou-se, nessas simulações, a pressão constante.

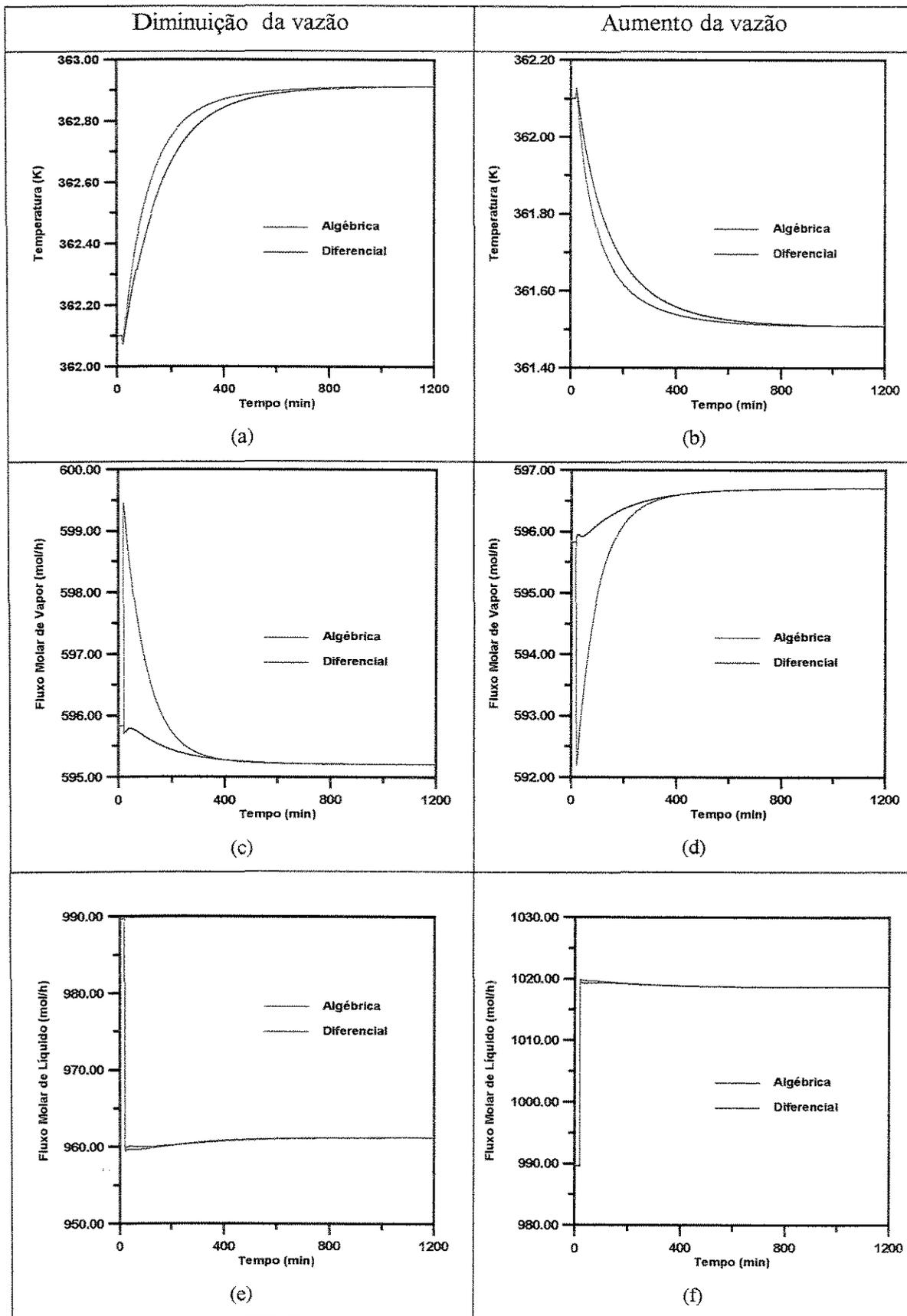
Ao se trabalhar com o balanço de energia na forma diferencial, há a introdução de uma nova variável (HL) e uma nova equação (4-33) no sistema de equações que descrevem o modelo de estágios de equilíbrio no regime transiente, no item 4.1.2 deste trabalho.

$$HL-HLC=0 \quad (4-33)$$

onde HLC é a entalpia calculada em função da temperatura e frações molares de líquido.

Foram traçados os perfis dinâmicos após a perturbação, aumento e diminuição da vazão de alimentação, considerando-se as resoluções algébrica e diferencial do balanço de energia.

Os dados do sistema simulado estão na **tabela 4-1**. Segundo os resultados obtidos (**figura 4-9**), os perfis do modelo de estágios de equilíbrio utilizando a equação na forma diferencial tem um tempo de resposta mais lento, demora mais para atingir o novo estado estacionário. Apesar de chegarem aos mesmos resultados, ou seja, mesmo estado estacionário final após a perturbação.



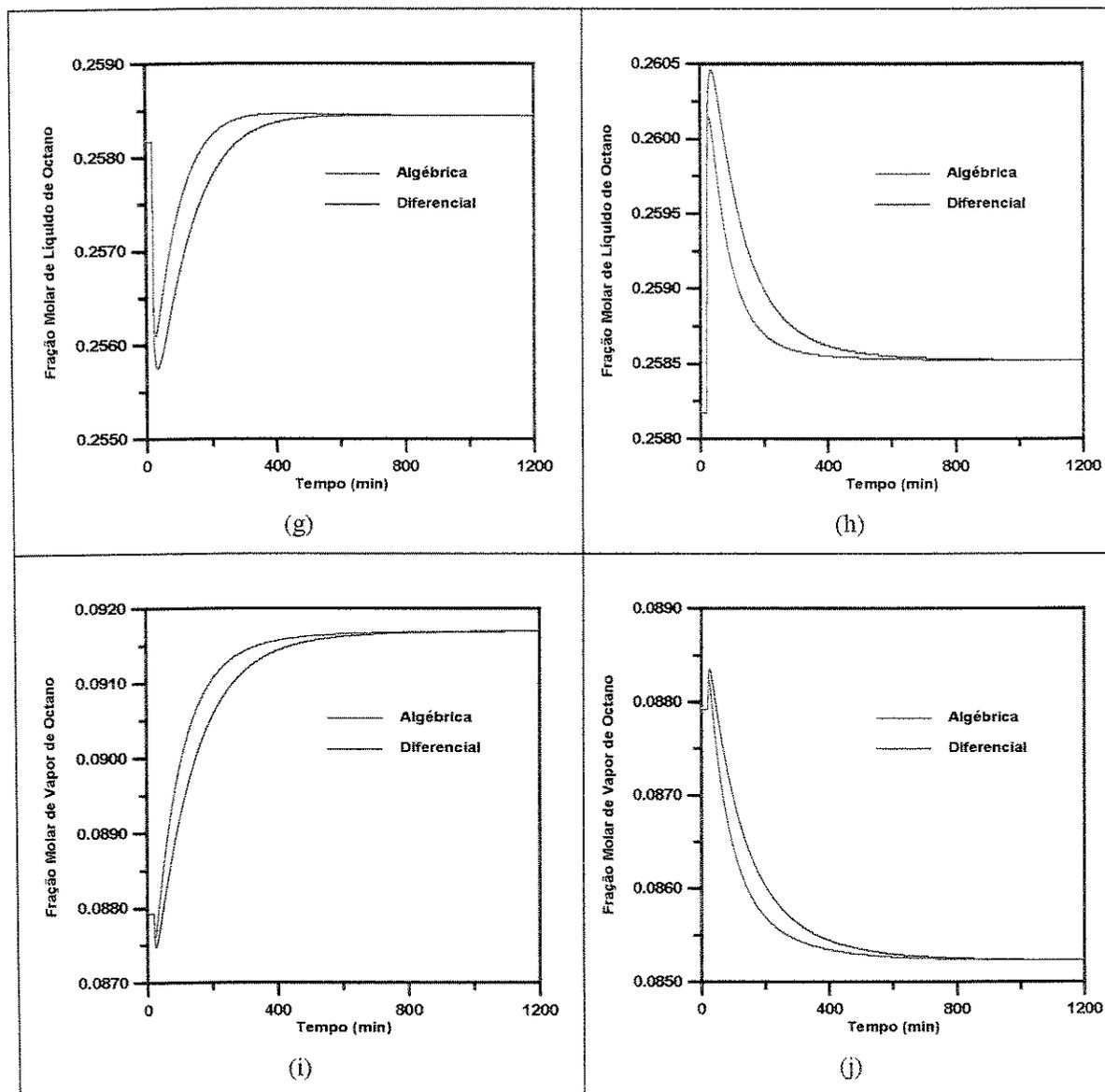


Figura 4-9 – Comparação dos perfis utilizando o balanço de energia na forma diferencial e algébrica para aumento e diminuição da vazão de alimentação

A figura 4-9 mostra os perfis do prato de alimentação, após uma perturbação de 5% na vazão de alimentação. Pelos resultados obtidos, o tempo de estabilização do modelo dinâmico com balanço de energia na forma algébrica é menor. A modelagem dinâmica com balanço de energia na forma diferencial, por considerar a existência de acúmulo de energia, tem como resultado uma resposta mais lenta. A diferença é pequena, mas poderia não ser, se fosse considerada a variação da pressão dentro da coluna.

4.1.9 - Verificação da Influência do Diâmetro no Tempo de Estabilização

A **tabela 4-5** mostra que quanto menor o diâmetro da coluna, menor o tempo para se atingir um novo estado estacionário. Isto foi verificado considerando-se três diferentes diâmetros (0,2 m, 0,5 m e 1,0 m), sendo que o acúmulo volumétrico no condensador e refeedor são mantidos constantes.

Tabela 4-5 – Tempo para estabilização em função do diâmetro do prato

Diâmetro (m)	0,2	0,5	1,0
Tempo gasto para atingir um novo estado estacionário(min)	400	800	3.300

Pelas **figuras 4-10 e 4-11**, pode-se verificar que o novo estado estacionário atingido é o mesmo, isto porque no estado estacionário, as características da hidráulica da coluna são irrelevantes, como dito anteriormente. Entretanto, no comportamento dinâmico estes valores são fundamentais, tanto que os caminhos percorridos para diferentes diâmetros são diferentes.

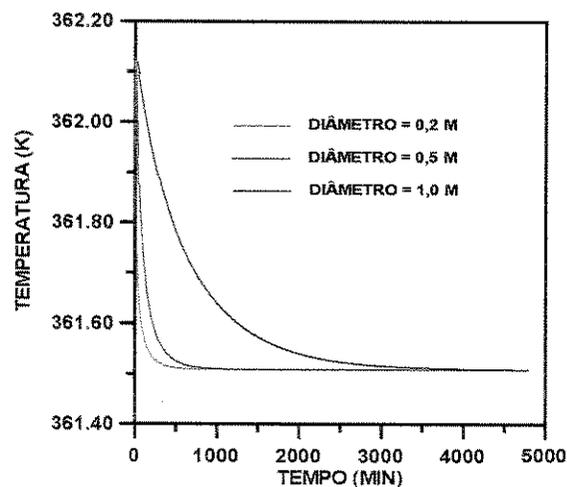


Figura 4-10 – Perfis de temperatura para diferentes diâmetros

Na realidade, o tipo de resposta é o mesmo, entretanto quando o diâmetro é menor a resposta é mais rápida, por isso há um pico bem fino de temperatura antes do início da queda (**figura 4-11**), entretanto com o diâmetro maior, o aumento de temperatura é mais lento, para atingir um valor máximo e cair a temperatura até o novo estado estacionário. De qualquer forma, é possível, através da **figura 4-11**, visualizar que a temperatura máxima atingida para ambos os diâmetros é a mesma.

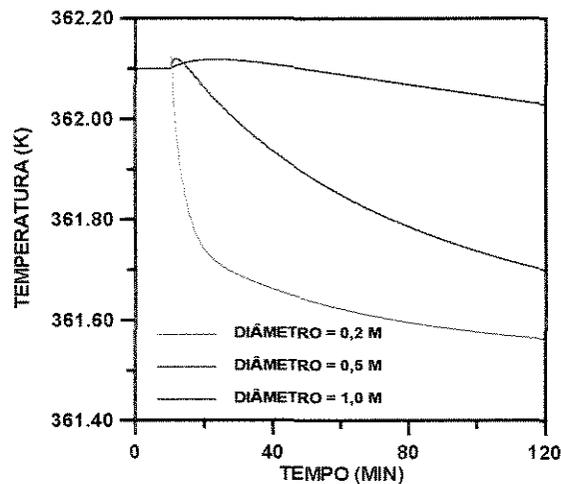


Figura 4-11 – Perfis de temperatura para diferentes diâmetros

4.1.10 - Comparação dos Perfis Obtidos pelos Softwares EQUILIBR e DINAMICO

Pelas **figuras 4-12, 4-13, 4-14, 4-15 e 4-16** pode-se visualizar que o novo estado estacionário obtido pelo software DINAMICO desenvolvido para simulação de colunas de destilação multicomponente no regime transiente é idêntico ao perfil obtido pelo software EQUILIBR desenvolvido para simulação de colunas de destilação multicomponente no estado estacionário.

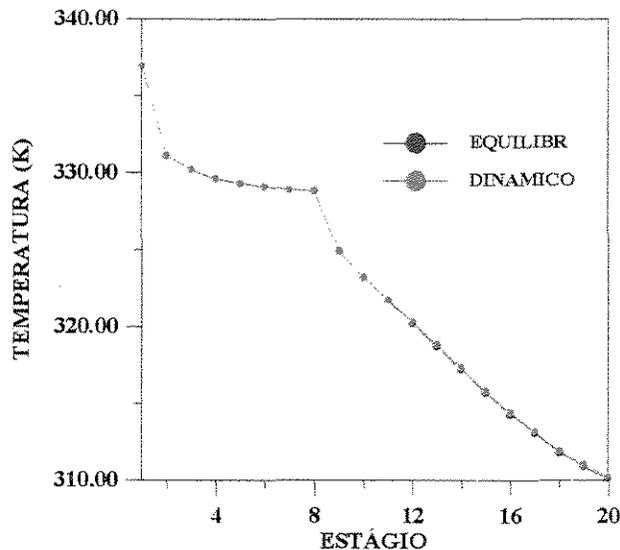


Figura 4-12 - Comparação dos Perfis de Temperatura obtidos pelos softwares EQUILIBR e DINAMICO

Os perfis de composição nas fases líquida e vapor, temperatura, fluxo molar de líquido e vapor do novo estado estacionário obtido pelo programa DINAMICO, foram coincidentes com os perfis resultantes do programa de EQUILIBR quando é fixado o novo valor da vazão de alimentação.

Portanto, o programa DINAMICO pode ser utilizado também para simulações no estado estacionário, entretanto, para que haja a convergência é preciso que os valores iniciais sejam consistentes e próximos dos valores que se quer obter. Devido a essa limitação, a simulação no estado estacionário utilizando o software EQUILIBR é mais robusta e mais rápida.

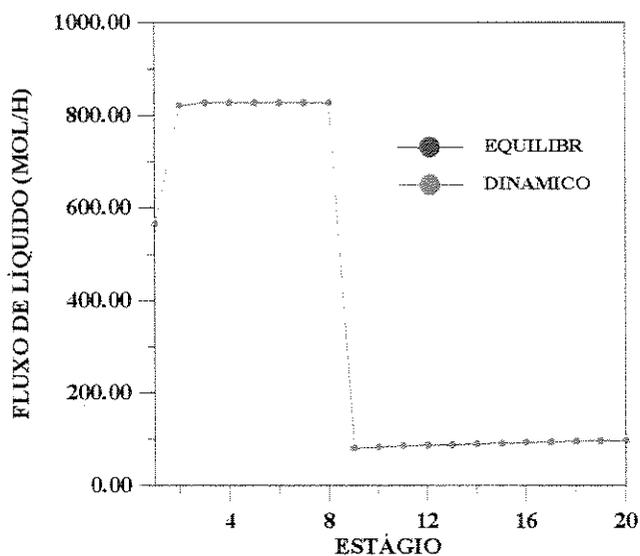


Figura 4-13 - Comparação dos Perfis de Fração Molar de Líquido obtidos pelos softwares EQUILIBR e DINAMICO

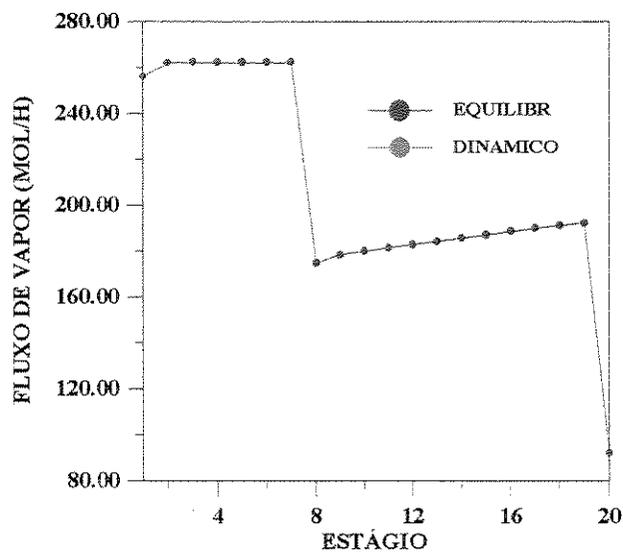


Figura 4-14 - Comparação dos Perfis de Fluxo de Vapor obtidos pelos softwares EQUILIBR e DINAMICO

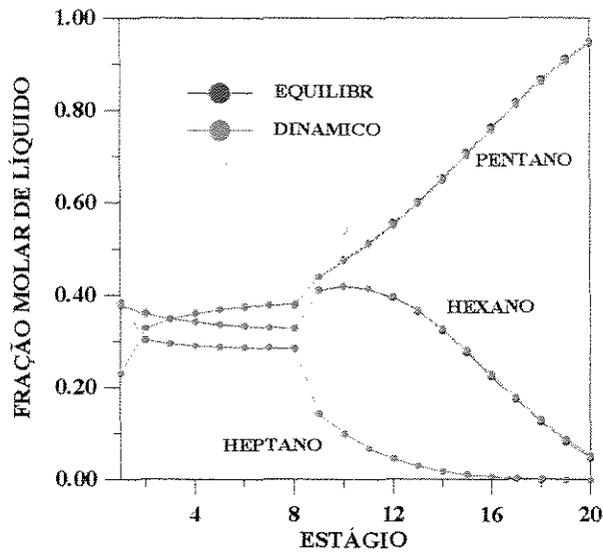


Figura 4-15 - Comparação dos Perfis de Fração Molar de Líquido obtidos pelos softwares EQUILIBR e DINAMICO

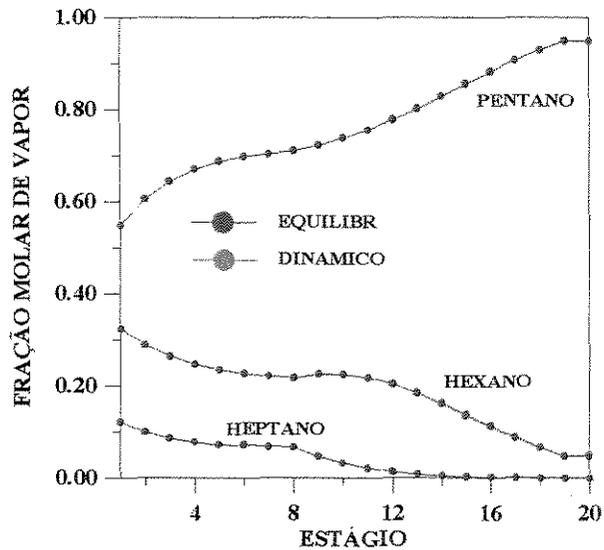


Figura 4-16 - Comparação dos Perfis de Fração Molar de Vapor obtidos pelos softwares EQUILIBR e DINAMICO

4.1.11 - Conclusão

Com relação ao método de resolução mais indicado para a solução do sistema de equações diferenciais ordinárias e algébricas não lineares, resultantes na modelagem de estágios de não equilíbrio, conclui-se pelo método de resolução simultânea por ser mais robusto e consumir menor tempo computacional quando comparado com o método de resolução sequencial (método 2).

Pelos resultados obtidos, optou-se por desenvolver um software utilizando a subrotina DDASSL, considerando o método 3 (resolução simultânea) com INFO(5)=1 ou seja, sendo fornecida a matriz do jacobiano e sem INFO(1)=0 a cada iteração, por se tratar do método de resolução mais rápido e sem qualquer perda nos resultados.

Verificou-se que o passo de 6 segundos é adequado para as simulações que serão realizadas e que a existência da resposta inversa na simulação dinâmica é perfeitamente aceitável e resultante da alteração na carga térmica alimentada.

Foi constatado que quanto maior o diâmetro maior o tempo para se atingir um novo estado estacionário.

A utilização do balanço de energia na forma algébrica ao invés da forma diferencial acarreta alterações nos perfis dinâmicos obtidos.

Conclui-se, também, que, uma vez que os perfis do software DINAMICO e EQUILBR são coincidentes, que o programa DINAMICO desenvolvido, serve tanto para simulação dinâmica como para o estado estacionário desde que se tenha perfis iniciais consistentes.

4.2- MODELAGEM DINÂMICA DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO

4.2.1 - Introdução

Um dos principais objetivos deste trabalho é descrever uma modelagem de estágios de não equilíbrio dinâmica, para posteriormente desenvolver um software e estudar o comportamento dinâmico de uma coluna de destilação convencional e extrativa.

O modelo de estágios de não equilíbrio no estado estacionário descrito anteriormente, foi tomado como base para o desenvolvimento do modelo de estágios de não equilíbrio dinâmico.

4.2.2 - Equacionamento

As considerações feitas no modelo dinâmico de estágios de não equilíbrio desenvolvido são:

1. O equilíbrio termodinâmico existe somente na interface. Entre as fases líquida e vapor existe somente o equilíbrio mecânico ($P_i^V = P_i^L = P_i^I$).
2. A transferência de massa e energia da fase vapor para a líquida é considerada positiva.
3. A área interfacial para a transferência de massa e de energia é a mesma.
4. A interface é considerada uniforme, não há resistência ao transporte de massa e energia, ou seja, não existe acúmulo de massa e energia.
5. A transferência de massa em misturas multicomponentes na fase vapor é descrita pelas equações de Maxwell-Stefan (Krishnamurthy e Taylor, 1985b) baseadas no modelo do filme. A transferência de massa em misturas multicomponentes na fase líquida é

representada por uma solução analítica aproximada das equações generalizadas de Maxwell-Stefan.

6. Os coeficientes de transferência de massa binário na fase vapor e na fase líquida são calculados através do método da AIChE para ‘Número de Unidades de Transferência’ (King, 1980), como função das propriedades física, de transporte e da geometria do sistema.
7. Os coeficientes de transferência de massa multicomponente nas fases líquida e vapor são calculados utilizando o método de Krishna e Standart (1976) baseado na solução exata das equações de Maxwell Stefan.
8. Os coeficientes de transferência de energia na fase vapor e na fase líquida são calculados como função dos coeficientes de transferência de massa pela analogia de Chilton-Colburn (Welty et al., 1984) e analogia da Penetração (Bird et al., 1960 e Sherwood et al., 1975) respectivamente.
9. O acúmulo molar na fase vapor é negligenciável em comparação com o acúmulo de líquido. Esta é uma consideração razoável uma vez que na maioria dos sistemas, a densidade do vapor é consideravelmente menor que a densidade líquida, desde que a pressão seja de moderada a baixa.
10. O fluxo de líquido é calculado utilizando a equação de Francis baseada no acúmulo molar na fase líquida, hidráulica do prato e propriedades físicas do sistema (Maciel e Brito, 1995a).
11. O condensador (estágio 1) e refeedor (estágio nst) são considerados estágios de equilíbrio com 100% de eficiência e descritos pelas equações MESH.
12. O acúmulo volumétrico no refeedor e condensador são mantidos constantes. Esta hipótese é bastante realista, visto que controlar nível em uma coluna é bastante simples.

13. As variáveis no modelo de não equilíbrio dinâmico são: fluxo do componente na fase vapor, fluxo total de líquido, fração molar de líquido no seio da fase líquida, acúmulo molar de líquido, temperatura na fase líquida, temperatura na fase vapor, temperatura na interface, fração molar de líquido na interface, fração molar de vapor na interface e fluxo de transferência de massa.
14. O modelo de estágios de não equilíbrio dinâmico consiste num conjunto de equações diferenciais ordinárias e algébricas (DAE). As equações diferenciais são: balanços de massa por componente na fase líquida, balanço de massa global na fase líquida. As equações algébricas são: balanço de massa por componente na fase vapor, balanço de energia na fase vapor, balanço de energia na interface, relações de equilíbrio na interface, equações de somatório das frações molares de líquido e vapor na interface e das frações molares de líquido no seio da fase líquida, balanço de massa por componente na interface e equação para o cálculo do fluxo de líquido. O balanço de energia na fase líquida pode ser utilizado na forma algébrica ou diferencial.

O estágio de não equilíbrio de uma coluna de destilação contracorrente multicomponente foi esquematizado na **figura 3-2**. São dadas as saídas e alimentações laterais de vapor e líquido e adição ou remoção de energia em cada estágio. E as equações que descrevem o sistema são:

Balanço de Massa Global na Fase Líquida

$$BM_{i,T}^L = F_{i+1}^L + FSTR_{i,T}^L + N_{i,T} - F_i^L - S_i^L - \frac{dm_i}{dt} = 0 \quad (4-34)$$

$$N_{i,T} = \sum_{j=1}^{nc} N_{i,j} \quad (4-35)$$

Balço de Massa por Componente na Fase Líquida

$$BM_{i,j}^L = -m_i \cdot \frac{dx_{i,j}}{dt} - x_{i,j} \cdot \frac{dm_i}{dt} + x_{i+1,j} \cdot F_{i+1}^L + FSTR_{i,j}^L + N_{i,j} - x_{i,j} \cdot (F_i^L + S_i^L) = 0$$

onde $j = 1$ a $nc-1$ (4-36)

$$FSTR_{i,j}^L = FSTR_{i,j} \cdot (1 - FKV_i) \quad (4-37)$$

Somatório de x na Fase Líquida

$$SX_i^L = \sum_{j=1}^{nc} x_{i,j} - 1 = 0 \quad (4-38)$$

Balço de Massa por Componente na Fase Vapor

$$BM_{i,j}^V = FVV_{i,j} \cdot \left(1 + \frac{S_i^V}{F_i^V}\right) - FVV_{i-1,j} - FSTR_{i,j}^V + N_{i,j} = 0 \quad (4-39)$$

$$FSTR_{i,j}^V = FSTR_{i,j} \cdot FKV_i \quad (4-40)$$

$N_{i,j} \rightarrow$ fluxo molar da espécie j entre as fases no prato i .

Balço de Energia na Fase Vapor

$$BE_i^V = \left(1 + \frac{S_i^V}{F_i^V}\right) \cdot H_i^V - HF_i^V - H_{i-1}^V + Q_i^V + \varepsilon_i^V = 0 \quad (4-41)$$

Balanço de Energia na Fase Líquida

a) Forma Algébrica

$$BE_i^L = \left(1 + \frac{S_i^L}{F_i^L}\right) \cdot H_i^L - HF_i^L - H_{i+1}^L + Q_i^L - \varepsilon_i^L + H_i^L \cdot \frac{dm_i}{dt} = 0 \quad (4-42)$$

b) Forma Diferencial

$$BE_i^L = \left(1 + \frac{S_i^L}{F_i^L}\right) \cdot H_i^L - HF_i^L - H_{i+1}^L + Q_i^L - \varepsilon_i^L + m_i \cdot \frac{dH_i^L}{dt} + H_i^L \cdot \frac{dm_i}{dt} = 0 \quad (4-43)$$

$\varepsilon_i \rightarrow$ fluxo de energia entre as fases no prato i . Convencionou-se que a transferência de massa e energia que se dá da fase vapor para a fase líquida é positiva.

No caso do balanço de energia na forma diferencial, a entalpia na fase líquida é uma variável e é introduzida a equação de cálculo da entalpia entre as equações a serem resolvidas.

Balanços de Massa por Componente na Interface

$$BM_{i,j} = BM_{i,j}^L + BM_{i,j}^V \quad (4-44)$$

$$N_{i,j}^L - N_{i,j}^V = 0 \quad (4-45)$$

$$N_{i,j} = N_{i,j}^L = N_{i,j}^V \quad (4-46)$$

A partir da equação (4-46):

$$RF_{i,j}^V = N_{i,j} - N_{i,j}^V = 0 \quad \text{onde } j=1 \text{ a } nc-1 \quad (4-47)$$

$$RF_{i,j}^L = N_{i,j} - N_{i,j}^L = 0 \quad \text{onde } j=1 \text{ a } nc-1 \quad (4-48)$$

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

Balço de Energia na Interface

Do balanço de energia global têm-se:

$$BE_i = \left(1 + \frac{S_i^V}{F_i^V}\right) \cdot H_i^V + \left(1 + \frac{S_i^L}{F_i^L}\right) \cdot H_i^L - HF_i - H_{i-1}^V - H_{i+1}^L + Q_i^V + Q_i^L = 0 \quad (4-49)$$

$$HF_i = HF_i^V + HF_i^L \quad (4-50)$$

$$BE_i^I = \varepsilon_i^V - \varepsilon_i^L = 0 \quad (4-51)$$

Relação de Equilíbrio por Componente na Interface

$$RE_{i,j} = Keq_{i,j} \cdot x_{i,j}^I - y_{i,j}^I = 0 \quad (4-52)$$

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

Somatórios na Interface

$$SY_i^I = \sum_{j=1}^{nc} y_{i,j}^I - 1 = 0 \quad (4-53)$$

$$SX_i^I = \sum_{j=1}^{nc} x_{i,j}^I - 1 = 0 \quad (4-54)$$

Cálculo do Fluxo de Líquido

$$CF_i = F_i^L - F_i^{\text{Francis}} \quad (4-55)$$

onde F_i^{Francis} é calculado separadamente

4.2.2.1 - Modelagem Dinâmica no Refervedor e no Condensador

Balanço de Massa Global

$$BM_{i,T} = F_{i+1}^L + F_{i-1}^V + FSTR_{i,T} - F_i^L - F_i^V - S_i^L - S_i^V - \frac{dm_i}{dt} = 0 \quad (4-56)$$

Balanço de Massa por Componente

$$BM_{i,j} = -m_i \cdot \frac{dx_{i,j}}{dt} - x_{i,j} \cdot \frac{dm_i}{dt} + x_{i+1,j} \cdot F_{i+1}^L + FVV_{i-1,j} + FSTR_{i,j} - x_{i,j} \cdot (F_i^L + S_i^L) - FVV_{i,j} \cdot \left(1 + \frac{S_i^V}{F_i^V}\right) = 0$$

$$\text{onde } j = 1 \text{ a } nc-1 \quad (4-57)$$

Somatório de x

$$SX_i = \sum_{j=1}^{nc} x_{i,j} - 1 = 0 \quad (4-58)$$

Relações de Equilíbrio

As relações de equilíbrio para o refeedor parcial e condensador parcial ou total foram descritas no item 3.2.3.1 deste trabalho.

Balanco de Energia

A equação de balanço de energia depende das especificações como descrito no item 4.1.2.1, tanto para o refeedor como para o condensador.

Cálculo do Fluxo de Líquido

$$CF_i = F_i^L - F_i^{\text{Francis}} \quad (4-59)$$

Onde F_i^{Francis} é calculado separadamente. A equação de Francis está descrita no item 4.2.2.2.5.

4.2.2.2 – Relações de Transporte

4.2.2.2.1 - Fluxo de Transferência de Massa

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

$$N_{i,j}^V = \int n_{i,j}^V \cdot da_i = n_{i,j}^V \cdot a_i \quad (4-60)$$

$$N_{i,j}^L = \int n_{i,j}^L \cdot da_i = n_{i,j}^L \cdot a_i \quad (4-61)$$

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

$$n_{i,j}^V = \sum_{k=1}^{nc-1} K_{i,j,k}^V \cdot (y_{i,k} - y_{i,k}^I) + y_{i,j} \cdot n_i^T \quad \text{para } j = 1 \text{ a } nc-1 \quad (4-62)$$

$$n_{i,j}^L = \sum_{k=1}^{nc-1} K_{i,j,k}^L \cdot (x_{i,k}^I - x_{i,k}) + x_{i,j} \cdot n_i^T \quad \text{para } j = 1 \text{ a } nc-1 \quad (4-63)$$

$$n_i^T = \sum_{j=1}^{nc} n_{i,j} \quad (4-64)$$

Portanto,

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

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

Substituindo as equações (4-62) e (4-63) nas equações (4-60) e (4-61) respectivamente:

$$N_{i,j}^V = \sum_{k=1}^{nc-1} K_{i,j,k}^V \cdot a_i \cdot (y_{i,k} - y_{i,k}^I) + y_{i,j} \cdot N_i^T \quad \text{para } j = 1 \text{ a } nc-1 \quad (4-65)$$

$$N_{i,j}^L = \sum_{k=1}^{nc-1} K_{i,j,k}^L \cdot a_i \cdot (x_{i,k}^I - x_{i,k}) + x_{i,j} \cdot N_i^T \quad \text{para } j = 1 \text{ a } nc-1 \quad (4-66)$$

$$N_i^T = \sum_{j=1}^{nc} N_{i,j} \quad (4-67)$$

Portanto,

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

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

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

A transferência de massa multicomponente pode ser descrita pelos coeficientes de transferência de massa multicomponente e área interfacial, onde o conhecimento do projeto da coluna, do tipo de prato e das propriedades físicas do sistema é fundamental para a determinação desses valores.

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

4.2.2.2.1.1 - Coeficientes de Transferência de Massa na Fase Vapor

A equação (4-65) para o cálculo do fluxo de transferência de massa multicomponente na fase vapor é escrita na forma matricial:

$$[N^V]_i = [K^V]_{i,a_i} \cdot [y - y^I]_i + N_i^T \cdot [y]_i \quad (4-68)$$

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

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

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

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

$$[K^V]_{i,a_i} = [G^B]_i^{-1} \cdot a_i \cdot [G^A]_i \cdot \{ \exp[G^A]_i - [I] \}^{-1} \quad (4-69)$$

$$[G^B]_i / a_i = [G]_i \quad \text{onde } g_{i,j} = y_{i,j} \quad (4-70)$$

$$[G^A]_i = [G]_i \quad \text{onde } g_{i,j} = N_{i,j} \quad (4-71)$$

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

$$G_{i,j,j} = \frac{g_{i,j}}{kb_{i,j,nc}^V \cdot a_i} + \sum_{k=1}^{nc} \frac{g_{i,k}}{kb_{i,j,k}^V \cdot a_i} \quad k \neq j \quad e \quad j = 1 \text{ a } nc-1 \quad (4-72)$$

$$G_{i,j,k} = -g_{i,j} \cdot \left(\frac{1}{kb_{i,j,k}^V \cdot a_i} - \frac{1}{kb_{i,j,nc}^V \cdot a_i} \right) \quad k \neq j \quad e \quad j = 1 \text{ a } nc-1 \quad (4-73)$$

Pelas equações (4-72) e (4-73) verifica-se que para se calcular os coeficientes de transferência de massa multicomponente é necessário o conhecimento dos coeficientes de transferência de massa binários na fase vapor e área interfacial.

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

Para uma coluna de pratos:

$$kb_{i,j,k}^V \cdot a_i = \frac{\left(0,776 + 0,04567 \cdot HW - 0,2377 \cdot 10^{-1/2} \cdot F_i^F + 87,319 \cdot 10^{-6} \cdot L_i^F\right) F_i^V}{\left(\frac{10^{-2} \cdot \mu_i^{mist,V}}{\rho_i^{mist,V} \cdot DIF_{i,j,k}^V}\right)^{0,5}} \quad (4-74)$$

$$F_i^F = \frac{F_i^V \cdot PM_i^{mist,V} \cdot \sqrt{\rho_i^{mist,V}}}{\rho_i^{mist,V} \cdot AREA} \quad (4-75)$$

$$L_i^F = \frac{F_i^L \cdot PM_i^{mist,L}}{\rho_i^{mist,L} \cdot EM} \quad (4-76)$$

$$PM_i^{mist,V} = \sum_{j=1}^{nc} y_{i,j} \cdot PM_j \quad (4-77)$$

$$PM_i^{mist,L} = \sum_{j=1}^{nc} x_{i,j} \cdot PM_j \quad (4-78)$$

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

4.2.2.2.1.2 - Coeficientes de Transferência de Massa na Fase Líquida

A equação (4-66) descreve o fluxo de transferência de massa multicomponente na fase líquida escrita na forma matricial:

$$[N^L]_i = [K^L]_i \cdot a_i \cdot [x^I - x]_i + N_i^T [x]_i \quad (4-79)$$

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

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

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

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

$$[K^L]_i \cdot a_i = [G^B]_i^{-1} \cdot a_i \cdot [G^C]_i \cdot [G^D]_i \quad (4-80)$$

$$[G^D]_i = [G^E]_i \cdot \{\exp[G^E]_i\} \cdot \{\exp[G^E]_i - [I]\}^{-1} \quad (4-81)$$

$$[G^E]_i = [G^C]_i^{-1} \cdot [G^A]_i \quad (4-82)$$

$$[G^B]_i / a_i = [G]_i \quad \text{onde } g_{i,j} = x_{i,j} \quad (4-83)$$

$$[G^A]_i = [G]_i \quad \text{onde } g_{i,j} = N_{i,j} \quad (4-84)$$

Os elementos $[G]_i$ são dados por:

$$G_{i,j,j} = \frac{g_{i,j}}{kb_{i,j,nc}^L \cdot a_i} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^{nc} \frac{g_{i,k}}{kb_{i,j,k}^L \cdot a_i} \quad k \neq j \text{ e } j = 1 \text{ a } nc-1 \quad (4-85)$$

$$G_{i,j,k} = -g_{i,j} \cdot \left(\frac{1}{kb_{i,j,k}^L \cdot a_i} - \frac{1}{kb_{i,j,nc}^L \cdot a_i} \right) \quad k \neq j \text{ e } j = 1 \text{ a } nc-1 \quad (4-86)$$

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

$$G_{i,j,k}^C = \frac{x_{i,j}}{x_{i,k}} \cdot \frac{\partial \ln \gamma_{i,j}}{\partial \ln x_{i,k}} \quad j = 1 \text{ a } nc-1 \text{ e } k = 1 \text{ a } nc-1 \quad (4-87)$$

Onde a derivada do coeficiente de atividade é determinada numericamente.

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

O produto coeficiente de transferência de massa binário e área interfacial é calculado, utilizando o método descrito na AIChE (King, 1980), para colunas de pratos:

$$kb_{i,j,k}^L \cdot a_i = \left(4,124 \cdot 10^4 \cdot DIF_{i,j,k}^L \right)^{0,5} \cdot \left(0,21313 \cdot 10^{-1/2} \cdot F_i^F + 0,15 \right) \cdot t_i^L \cdot F_i^L \quad (4-88)$$

O tempo de contato médio do líquido é dado por:

$$t_i^L = 1,2002 \cdot HU_i \cdot \frac{Z_L}{L_i^F} \quad (4-89)$$

Z_L é a distância percorrida pelo líquido e HU é o hold up do líquido no prato que é dado por:

$$HU_i = 0,0254.(1,65 + 7,4803.HW + 80,478.L_i^F - 0,5328.F_i^F) \quad (4-90)$$

Onde F_i^F é calculado através da equação (4-75) e L_i^F é calculado através da equação (4-76).

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

4.2.2.2.2 - Fluxo de Transferência de Energia

Da mesma maneira que no cálculo do fluxo molar, o fluxo de energia (ε_i) é igual à integração das taxas pontuais (e_i) (Krishnamurthy e Taylor, 1985a):

$$\varepsilon_i^V = \int e_i^V . da_i = e_i^V . a_i \quad (4-91)$$

$$\varepsilon_i^L = \int e_i^L . da_i = e_i^L . a_i \quad (4-92)$$

A taxa pontual de energia é função do gradiente de temperatura e do transporte de entalpia na interface.

Fase Vapor :

$$e_i^V = q_i^V + \sum_{j=1}^{nc} n_{i,j} . \bar{H}_{i,j}^V \quad (4-93)$$

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

$$q_i^V = hc_i^V \cdot (T_i^V - T_i^L) \quad (4-94)$$

Introduzindo as equações (4-93) e (4-94) na equação(4-91):

$$\varepsilon_i^V = hc_i^V \cdot a_i \cdot (T_i^V - T_i^L) + \sum_{j=1}^{nc} N_{i,j} \cdot \bar{H}_{i,j}^V \quad (4-95)$$

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

$$\varepsilon_i^V = hc_i^V \cdot a_i \cdot \left(\frac{\beta_i^V}{e^{\beta_i^V} - 1} \right) \cdot (T_i^V - T_i^L) + \sum_{j=1}^{nc} N_{i,j} \cdot \bar{H}_{i,j}^V \quad (4-96)$$

$$\beta_i^V = \sum_{i=1}^{nc} \left(\frac{N_{i,j} \cdot Cp_{i,j}^V}{hc_i^V \cdot a_i} \right) \quad (4-97)$$

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

Fase Líquida:

$$e_i^L = q_i^L + \sum_{j=1}^{nc} n_{i,j} \cdot \bar{H}_{i,j}^L \quad (4-98)$$

$$q_i^L = hc_i^L \cdot (T_i^L - T_i^V) \quad (4-99)$$

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

Introduzindo-se as equações (4-98) e (4-99) na equação(4-92), têm-se:

$$\varepsilon_i^L = hc_i^L \cdot a_i \cdot (T_i^I - T_i^L) + \sum_{j=1}^{nc} N_{i,j} \cdot \bar{H}_{i,j}^L \quad (4-100)$$

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

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

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

4.2.2.2.1 - Coeficientes de Transferência de Energia na Fase Vapor

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

$$hc_i^V = \left(kb_{i,j,k}^V \right)^{\text{medio}} \cdot Cp_i^{\text{mist,V}} \cdot \left(Le_i^V \right)^{2/3} \quad (4-101)$$

Introduzindo a área interfacial (a_i) na equação:

$$hc_i^V \cdot a_i = \left(kb_{i,j,k}^V \cdot a_i \right)^{\text{medio}} \cdot Cp_i^{\text{mist,V}} \cdot \left(Le_i^V \right)^{2/3} \quad (4-102)$$

$$Le_i^V = \frac{ct_i^{\text{mist,V}} \cdot PM_i^{\text{mist,V}}}{\rho_i^{\text{mist,V}} \cdot Cp_i^{\text{mist,V}} \cdot \left(DIF_{i,j,k}^V \right)^{\text{medio}}} \quad (4-103)$$

$$\left(kb_{i,j,k}^V \cdot a_i \right)_{\text{medio}} = \frac{\sum_{j=1}^{nc} \sum_{k=1}^{nc} kb_{i,j,k}^V \cdot a_i \cdot y_{i,j} \cdot y_{i,k}}{\sum_{j=1}^{nc} \sum_{k=1}^{nc} y_{i,j} \cdot y_{i,k}} \quad \text{onde } k \neq j \quad (4-104)$$

$$\left(DIF_{i,j,k}^V \right)_{\text{medio}} = \frac{\sum_{j=1}^{nc} \sum_{k=1}^{nc} DIF_{i,j,k}^V \cdot y_{i,j} \cdot y_{i,k}}{\sum_{j=1}^{nc} \sum_{k=1}^{nc} y_{i,j} \cdot y_{i,k}} \quad \text{onde } k \neq j \quad (4-105)$$

$$Cp_i^{\text{mist,V}} = \sum_{j=1}^{nc} y_{i,j} \cdot Cp_{i,j}^V \quad (4-106)$$

$$ct_{i,j}^{\text{mist,V}} = \frac{\sum_{j=1}^{nc} y_{i,j} \cdot ct_{i,j}^V \cdot (PM_j)^{1/3}}{\sum_{j=1}^{nc} y_{i,j} \cdot (PM_j)^{1/3}} \quad (4-107)$$

4.2.2.2.2 - Coeficientes de Transferência de Energia na Fase Líquida

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

$$hc_i^L = \left(kb_{i,j,k}^L \right)_{\text{medio}} \cdot Cp_i^{\text{mist,L}} \cdot \sqrt{\frac{\alpha_i}{\left(DIF_{i,j,k}^L \right)_{\text{medio}}}} \quad (4-108)$$

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

$$hc_i^L \cdot a_i = \left(kb_{i,j,k}^L \cdot a_i \right)^{\text{medio}} \cdot Cp_i^{\text{mist,L}} \cdot \sqrt{\frac{\alpha_i}{\left(DIF_{i,j,k}^L \right)^{\text{medio}}}} \quad (4-109)$$

$$\alpha_i = \frac{ct_i^{\text{mist,L}} \cdot PM_i^{\text{mist,L}}}{\rho_i^{\text{mist,L}} \cdot Cp_i^{\text{mist,L}}} \quad (4-110)$$

$$\left(kb_{i,j,k}^L \cdot a_i \right)^{\text{medio}} = \frac{\sum_{j=1}^{nc} \sum_{k=1}^{nc} kb_{i,j,k}^L \cdot a_i \cdot X_{i,j} \cdot X_{i,k}}{\sum_{j=1}^{nc} \sum_{k=1}^{nc} X_{i,j} \cdot X_{i,k}} \quad (4-111)$$

$$\left(DIF_{i,j,k}^L \right)^{\text{medio}} = \frac{\sum_{j=1}^{nc} \sum_{k=1}^{nc} DIF_{i,j,k}^L \cdot X_{i,j} \cdot X_{i,k}}{\sum_{j=1}^{nc} \sum_{k=1}^{nc} X_{i,j} \cdot X_{i,k}} \quad (4-112)$$

4.2.2.2.3 – Cálculo das Propriedades Físicas, de Transporte e Termodinâmicas

As propriedades físicas, de transporte e termodinâmicas nas fases líquida e vapor necessárias na modelagem de estágios de não equilíbrio no estado estacionário e transiente são calculadas através de equações, correlações ou métodos adequados, como mostra a **tabela 4-6**.

Tabela 4-6 – Equações, correlações e métodos utilizados no cálculo das propriedades físicas, de transporte e termodinâmicas

Propriedade	Equação/correlação/método
Densidade na fase vapor	Equação dos gases ideais corrigida pelo fator de compressibilidade para gases reais, calculado pela equação virial (Reid et al., 1987).
Densidade na fase líquida	Correlação de Goyal et al. (Perry e Chilton, 1973)
Viscosidade na fase vapor	Fórmula de Bromley e Wilke (Perry e Chilton, 1973)
Viscosidade na fase líquida	Método de Orrick e Erbar (Reid et al., 1987)
Difusividade na fase vapor	Equação semiempírica apresentada no McCabe et al., 1985, função somente do peso molecular, temperatura, pressão e propriedades críticas dos componentes.
Difusividade na fase líquida	Para soluções líquidas diluídas é utilizada a equação de Wilke e Change onde o efeito da composição é considerado pela equação de Vignes (Reid et al., 1987)
Capacidade calorífica na fase vapor	É utilizada a equação descrita no apêndice do Reid et al., 1977.
Capacidade calorífica na fase líquida	É calculada através do método de Rowlinson e Bondi (Reid et al., 1987) para todos os compostos diferentes de álcoois e pelo método de contribuição de grupo de Missenard para álcoois.
Condutividade térmica na fase vapor	Método de Chung et al. (Reid et al., 1987).

Condutividade térmica na fase líquida	Equação de Sato e Riedel (Reid et al., 1987)
Pressão de vapor	Equação de Antoine (Reid et al., 1977)
Coefficiente de fugacidade	Equação virial (Reid et al., 1987)
Coefficiente de atividade	Modelo do Uniquac ou NRTL (Reid et al., 1987)
Entalpia na fase vapor	A entalpia do vapor real é o somatório da entalpia do gás ideal e uma correção calculada utilizando a equação virial (Prausnitz, 1980)
Entalpia na fase líquida	A entalpia na fase líquida é igual a entalpia do vapor ideal adicionado o calor latente de vaporização (calculado pela equação de Riedel (Reid et al., 1987) para a temperatura normal de ebulição e corrigido para outra temperatura pela fórmula de Watson (Reid et al., 1987)) mais a entalpia de excesso calculada utilizando o modelo UNIQUAC (Prausnitz et al., 1980).

A **tabela 4-6** mostra as propriedades e as respectivas equações utilizadas nos softwares desenvolvidos. Para o cálculo de cada uma das propriedades existe uma subrotina e, portanto de fácil alteração para utilização de outro método ou correlação desejado. Maiores detalhes sobre todas as propriedades estão no trabalho de Pescarini (1996).

4.2.2.2.4 – Características do Prato

Os valores da altura e comprimento do vertedor, distância percorrida pelo líquido no

prato, espaçamento médio para o fluxo do líquido e área de borbulhamento necessários nos cálculos dos fluxos de transferência de massa e energia, são valores que podem ser medidos em uma coluna existente. A área de borbulhamento é, basicamente, a área compreendida entre os vertedores de entrada e saída.

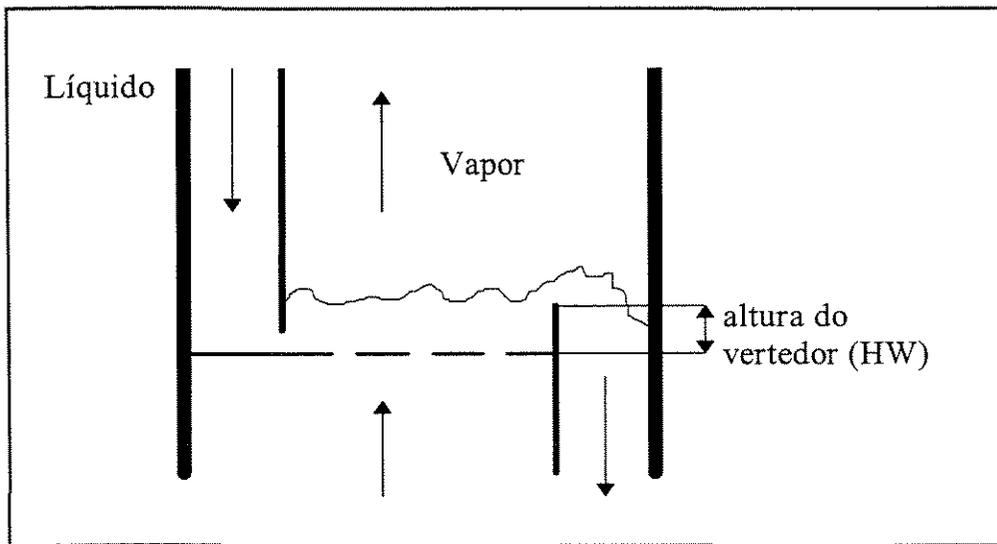


Figura 4-17 - Representação de um prato

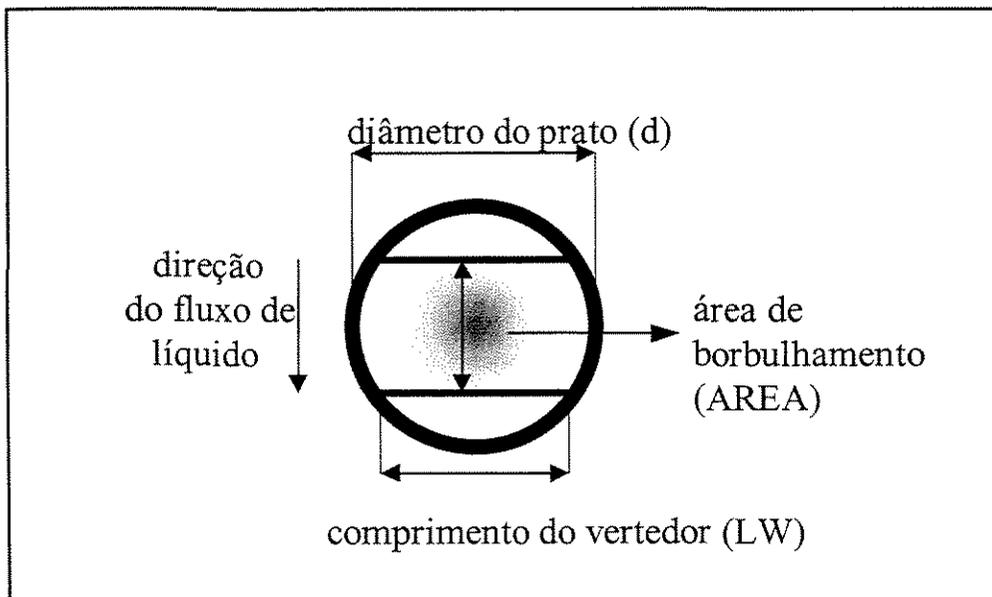


Figura 4-18 - Representação de um prato

As **figuras (4-17) e (4-18)** servem para se ter uma melhor visualização do significado de algumas das variáveis de projeto da coluna. A distância percorrida pelo líquido (Z_L) é a própria distância entre os vertedores de entrada e saída. O espaçamento máximo para o fluxo do líquido é o diâmetro do prato e o mínimo é o comprimento do vertedor, logo, o espaçamento médio para o fluxo do líquido (EM) deve ser um valor entre d e LW .

Nesse trabalho, no caso de uma simulação em que esses dados não são conhecidos, esses valores foram fixados através das seguintes relações deduzidas a partir de detalhes de construção de pratos verificados em várias referências (Coates e Pressburg (1961), Smith, 1963, Treybal (1964), Holland, 1981; Gardner e McLean, 1969; Gani e Ruiz, 1987; Yu e Luyben, 1987; Ranzi et al., 1987; Gorak, 1987; Kister e Haas, 1987; Kalbassi et al., 1987; Porter et al, 1987):

diâmetro do prato $\rightarrow d$

$$\text{altura do vertedor} \rightarrow HW = 0,05.d \quad (4-113)$$

$$\text{distância média percorrida pelo líquido} \rightarrow Z_L = 0,70.d \quad (4-114)$$

$$\text{espaçamento médio para fluxo de líquido} \rightarrow EM = 0,70.d \quad (4-115)$$

$$\text{área de borbulhamento} \rightarrow AREA = 0,75. \pi. d^2 / 4 \quad (4-116)$$

4.2.2.2.5 – Equação de Francis

A vazão de líquido que deixa o prato é relacionada com o acúmulo de líquido no prato através da equação de Francis (Smith, 1963).

Na equação de Francis são necessários o diâmetro do prato (d), altura do vertedouro (HW) e comprimento do vertedouro (LW) e área de borbulhamento ($AREA$).

a) Nos estágios de não equilíbrio, a equação de Francis é dada por

$$F_i^{\text{Francis}} = LW. 1,839.(mv_i/AREA - HW)^{1,5} . \rho_i^{\text{mist,L}} . PM_i^{\text{mist,L}} \quad (4-117)$$

O acúmulo volumétrico (mv) é dado pela equação (4-118) onde m_i é o acúmulo molar de líquido no estágio i .

$$mv_i = \frac{m_i}{\rho_i^{mist,L}} \cdot PM_i^{mist,L} \quad (4-118)$$

O peso molecular da mistura líquida é dado por

$$PM_i^{mist,L} = \sum_{j=1}^{nc} x_{i,j} \cdot PM_j \quad (4-119)$$

A área de borbulhamento é dada por:

$$AREA = 0,75 \cdot \pi \cdot d^2 / 4 \quad (4-120)$$

b) No refervedor a equação de Francis é dada por

$$F^{Francis} = F_2^L - F_1^V - VB \cdot DR_1 \quad (4-121)$$

$$DR_1 = (\rho_1^{mist,L} \cdot 100^3 / PM_1^{mist,L}) \cdot (DX_1 / \rho_{1,nc}^L - DX_2) \quad (4-122)$$

$$DX_1 = \sum_{j=1}^{nc-1} DX_j \quad (4-123)$$

$$DX_2 = \sum_{j=1}^{nc-1} \frac{DX_j}{\rho_{1,j}^L} \quad (4-124)$$

$$DX_j = (F_2^L \cdot (x_{2,j} - x_{1,j}) + F_1^V \cdot (x_{1,j} - y_{1,j})) / m_1 \quad (4-125)$$

$$y_{1,j} = FVV_{1,j} / F_1^V \quad (4-126)$$

onde VB é o acúmulo volumétrico no refeedor. O valor de VB é fornecido e mantido constante.

c) No condensador a equação de Francis é dada por:

$$F^{\text{Francis}} = F_{\text{nst-1}}^{\text{V}} - F_{\text{nst}}^{\text{V}} - \text{VD} \cdot \text{DR}_{\text{nst}} \quad (4-127)$$

$$\text{DR}_{\text{nst}} = (\rho_{\text{nst}}^{\text{mist,L}} \cdot 100^3 / \text{PM}_{\text{nst}}^{\text{mist,L}})^2 \cdot (\text{DX}_1 / \rho_{1,\text{nc}}^{\text{L}} - \text{DX}_2) \quad (4-128)$$

Onde DX_1 é dado pela equação (4-123) e DX_2 é dado pela equação (4-124).

$$\text{DX}_j = (F_{\text{nst-1}}^{\text{V}} \cdot (y_{\text{nst-1,j}} - x_{\text{nst,j}}) + F_{\text{nst}}^{\text{V}} \cdot (x_{\text{nst,j}} - y_{\text{nst,j}})) / m_{\text{nst}} \quad (4-129)$$

$$y_{\text{nst,j}} = \text{FVV}_{\text{nst,j}} / F_{\text{nst}}^{\text{V}} \quad (4-130)$$

$$y_{\text{nst-1,j}} = \text{FVV}_{\text{nst-1,j}} / F_{\text{nst-1}}^{\text{V}} \quad (4-131)$$

onde VD é o acúmulo volumétrico no condensador. O valor de VD é fornecido e mantido constante.

A equação de Francis é utilizada, também, para calcular o acúmulo de líquido no início da simulação dinâmica, em função da vazão de líquido fornecida.

4.2.3 – Variáveis e Funções

No modelo dinâmico de estágios de não equilíbrio o número de equações e variáveis por estágio são:

a) Para o condensador e refeedor são $2n_c + 3$.

Equações (j):

Balanço de massa por componente - BM (1 a $nc-1$)

Somatório de x - SX (nc)

Balanço de massa global - BM_T ($nc+1$)

Relações de equilíbrio - RE ($nc+2$ a $2nc+1$)

Balanço de energia - BE ($2nc+2$)

Cálculo do fluxo de líquido - CF ($2nc+3$)

Variáveis (k):

Fração molar de líquido no seio da fase líquida - x (1 a nc)

Acúmulo molar de líquido - m ($nc+1$)

Fluxo do componente na fase vapor - FVV ($nc+2$ a $2nc+1$)

Temperatura - T ($2nc+2$)

Fluxo de líquido - F^L ($2nc+3$)

b) Para os pratos 2 a $nst-1$ são $5nc+5$.

Equações (j):

Balanço de massa por componente na fase líquida - BM^L (1 a $nc-1$)

Somatório de x - SX^L (nc)

Balanço de massa global na fase líquida - BM_T ($nc+1$)

Balanço de massa na fase vapor - BM^V ($nc+2$ a $2nc+1$)

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

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

Somatório de y na Interface - SY^I ($4nc+1$)

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

Somatório de x na Interface - SX^I ($5nc+1$)

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

Balanço de Energia na Fase Líquida - BE^L ($5nc+3$)

Balanço de Energia na Interface - BE^I ($5nc+4$)

Cálculo do fluxo de líquido - CF ($5nc+5$)

Variáveis (k):

Fração molar de líquido no seio da fase líquida - x (1 a nc)

Acúmulo molar de líquido - m ($nc+1$)

Fluxo por componente de vapor - FV ($nc+2$ a $2nc+1$)

Fluxo de Transferência de massa - N ($2nc+2$ a $3nc+1$)

Fração molar de vapor na interface - y^I ($3nc+2$ a $4nc+1$)

Fração molar de líquido na interface - x^I ($4nc+2$ a $5nc+1$)

Temperatura na fase vapor - T^V ($5nc+2$)

Temperatura na fase líquida - T^L ($5nc+3$)

Temperatura na interface - T^I ($5nc+4$)

Fluxo de Líquido - F^L ($5nc+5$)

4.2.4 – Método de Resolução do Sistema de Equações

O modelo matemático que descreve o comportamento dinâmico de uma coluna de destilação é composto de equações diferenciais ordinárias e equações algébricas não lineares (DAE). O sistema de equações DAE pode ser resolvido por dois métodos:

- Método de convergência sequencial - onde as equações algébricas e diferenciais são resolvidas em seqüência.
- Método de convergência simultânea - onde as equações algébricas e diferenciais são resolvidas simultaneamente.

Na modelagem de estágios de equilíbrio, as variáveis algébricas podem ser calculadas diretamente, enquanto que na modelagem de estágios de não equilíbrio, não há como se fugir da utilização de um procedimento iterativo para a obtenção das variáveis algébricas.

Tanto na modelagem de equilíbrio quanto na modelagem de não equilíbrio, devido à presença de equações rápidas e lentas, a utilização de um método completamente implícito para resolução das equações diferenciais é extremamente recomendada.

De acordo com as conclusões da modelagem dinâmica de estágios de equilíbrio, o melhor método para resolução do sistema de equações resultantes na modelagem de estágios de não equilíbrio é a resolução simultânea do sistema de equações DAE utilizando a subrotina DDASSL descrita no item 4.1.4.2.1

4.2.5 – Desenvolvimento do Algoritmo e Software DISNOD

O **algoritmo 4-6** foi desenvolvido para a simulação de uma coluna de destilação utilizando a modelagem de estágios de não equilíbrio dinâmica descrita.

Algoritmo 4-6 - Simulação dinâmica de uma coluna de destilação utilizando o modelo de estágios de não equilíbrio

- 1- Ler os dados de entrada (valores necessários para o cálculo das propriedades físicas e termodinâmicas, especificações da coluna (número de pratos, prato de alimentação, razão de refluxo, vazão de destilado, vazão de alimentação, produto de fundo, calores fornecidos, tipo de condensador, pressão da coluna, diâmetro do prato, altura da represa, entre outros) e sistema a ser separado (componentes)).
- 2- Entrar com os perfis de composição, fluxo de transferência de massa e temperatura (ou entalpia na fase líquida) dados pelo programa DISNON, como perfis iniciais para a simulação dinâmica em um dado tempo (t_0). Cálculo do acúmulo de líquido inicial.
- 3- Chamar a subrotina para resolver o sistema de equações algébricas e diferenciais (DDASSL).
- 4- Saída dos resultados.
- 5- Acréscimo no tempo ($t=t_0+\Delta t$).
- 6- Se o t_{final} foi atingido ir para o item 7 caso contrário retornar para o item 3.
- 7- Saída dos resultados finais.

O **algoritmo 4-6** pode ser utilizado na simulação de uma coluna de destilação convencional ou extrativa em regime transiente.

a) Entrada de Dados

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

Apesar do número de equações na modelagem de não equilíbrio ser maior do que na modelagem de equilíbrio, o número de graus de liberdade é o mesmo e, portanto, todos os dados fornecidos normalmente numa simulação de estágios de equilíbrio (número de estágios, localização do estágio de alimentação, vazão de alimentação, composição e temperatura da alimentação, razão de refluxo, vazão de destilado ou produto de fundo, entre outras) devem ser especificadas para uma simulação de estágios de não equilíbrio equivalente. Dependendo das variáveis especificadas, o sistema torna-se mais ou menos não linear. O sistema é muito mais não linear (stiff) se forem especificadas as composições de topo e base do que quando são especificadas a vazão de destilado e a razão de refluxo. O aumento na não linearidade dificulta a solução do sistema.

Características do equipamento também devem ser especificadas (diâmetro da coluna, altura do vertedor, comprimento do vertedor, área de borbulhamento, etc). São também fornecidos o acúmulo volumétrico do refeedor e condensador.

b) Perfis Iniciais

Os perfis de composição, fluxos molares totais de líquido e vapor, fluxos de transferência de massa e temperaturas, obtidos simulando o sistema com a modelagem de estágios de não equilíbrio no estado estacionário (software DISNON), são utilizados como perfis iniciais para a simulação com o modelo de estágios de não equilíbrio dinâmico. A partir dos perfis de composição e temperatura fornecidos, é calculado o acúmulo de líquido utilizando a equação de Francis.

No caso do balanço de energia na fase líquida ser utilizado na forma diferencial, deve-se fornecer os valores da entalpia na fase líquida em cada prato.

Com as equações e o algoritmo descritos, foi desenvolvido o software DISNOD, para a simulação dinâmica de colunas de destilação convencional e extrativa utilizando a modelagem de estágios de não equilíbrio, que resolve o sistema de equações (DAE) simultaneamente utilizando a subrotina DDASSL e fornecendo a matriz jacobiana já calculada.

O ganho em termos de tempo computacional, considerando-se o fornecimento da matriz do jacobiano é maior ainda, quando se está trabalhando com a modelagem de estágios de não equilíbrio, conforme se pode verificar na **tabela 4-7**. Os resultados foram obtidos após uma perturbação de 5% na vazão de alimentação.

Tabela 4-7 – Tempo computacional gasto em função do valor fixado para INFO(5)

	INFO (5) = 0	INFO (5) = 1
Tempo para simular o primeiro passo	97s	5 min e 50s
Tempo para a simulação total	9 min e 40s	23 min e 7 s

4.2.6 – Conclusão

A partir da modelagem de estágios de não equilíbrio no estado estacionário, foi possível o desenvolvimento de uma modelagem de estágios de não equilíbrio no regime transiente, considerando-se apenas o acúmulo de massa e energia.

Como no estado estacionário, no estado dinâmico também a modelagem de estágios de não equilíbrio é mais complexa. Entretanto, na simulação dinâmica, também para a modelagem de estágios de equilíbrio, a hidráulica da coluna é fundamental.

Com a modelagem de estágios de não equilíbrio descrita detalhadamente nesse capítulo e o algoritmo para a resolução do sistema de equações resultantes, que no caso da simulação dinâmica, é formado por equações diferenciais e algébricas não lineares, foi desenvolvido o software DISNOD.

O programa DISNOD foi desenvolvido com a finalidade de se obter os perfis dinâmicos gerados na simulação de colunas de destilação convencional e extrativa após diferentes perturbações em diferentes sistemas, para se estudar as respostas dinâmicas.

Com o software DISNOD é possível a comparação do comportamento dinâmico do modelo de estágios de não equilíbrio com o do modelo de estágios de equilíbrio utilizando o software DINAMICO, para verificar se a resposta dinâmica, ou seja, se o caminho percorrido de um estado estacionário ao outro é o mesmo para ambas as modelagens.

CAPÍTULO 5

SIMULAÇÃO E RESULTADOS

5.1 - INTRODUÇÃO

Um dos principais objetivos deste trabalho, além da descrição da modelagem de estágios de não equilíbrio dinâmica e desenvolvimento do algoritmo utilizado no software DISNOD, mostrados no capítulo 4, é a comparação das respostas dinâmicas obtidas com a utilização do software DISNOD e do software DINAMICO, para verificação da coincidência ou não do caminho dinâmico percorrido pelas modelagens de estágios de não equilíbrio e de equilíbrio.

Para comparação das respostas dinâmicas de ambas as modelagens, é simulada uma mistura ideal, justamente para garantir que haja uma maior proximidade dos perfis de não equilíbrio e equilíbrio com uma eficiência arbitrada para todos os componentes em todos os estágios. Um sistema altamente não ideal será testado no capítulo 6, que trata do processo de destilação extrativa.

Pelos resultados obtidos, pretende-se conhecer um pouco mais detalhadamente o comportamento dinâmico do processo de destilação, observando os perfis obtidos para todas as fases (líquida, vapor e interface) em cada estágio da coluna multicomponente.

Nesse capítulo, também são comparados os resultados obtidos com o software DISNON, desenvolvido para simular uma coluna de destilação multicomponente no estado

estacionário, com os do software DISNOD, desenvolvido para simulações no regime transiente. Isto, para se assegurar que os perfis do novo estado estacionário obtidos na simulação dinâmica sejam coincidentes com os perfis obtidos na simulação em estado estacionário.

5.2 – COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PELOS SOFTWARES DISNON E DISNOD

Considerando o sistema descrito na **tabela 5-1**, é feita uma perturbação na vazão de alimentação, aumentando-a em 5% e são comparados os perfis do novo estado estacionário obtidos com o software DISNOD com os resultantes do software DISNON utilizando essa nova vazão de alimentação.

Tabela 5-1 – Especificações do sistema estudado

Sistema : n-Hexano(1)/ n-Heptano(2)/ n-Octano(3)	
Número de pratos	20
Prato de alimentação	11
Temperatura de alimentação (° C)	90,3
Vazão de alimentação (moles/h)	600
Fração molar na alimentação	
n-Hexano	0,333
n-Heptano	0,333
n-Octano	0,334
Pressão (atm)	1,0
Tipo de Condensador	total
Diâmetro do Prato (m)	0,5
Acúmulo volumétrico no refeedor (m ³)	0,1
Acúmulo volumétrico no condensador (m ³)	0,1
Eficiência	50%
Especificações:	
Calor no Refeedor (10 ⁸ . J/h)	0,20
Vazão de Refluxo (moles/h)	450,0

O objetivo é verificar se o novo estado estacionário obtido pelo software DISNOD, que trabalha com a modelagem dinâmica de não equilíbrio, é o mesmo gerado pelo software DISNON, que trabalha com o modelo de estágios de não equilíbrio no estado estacionário.

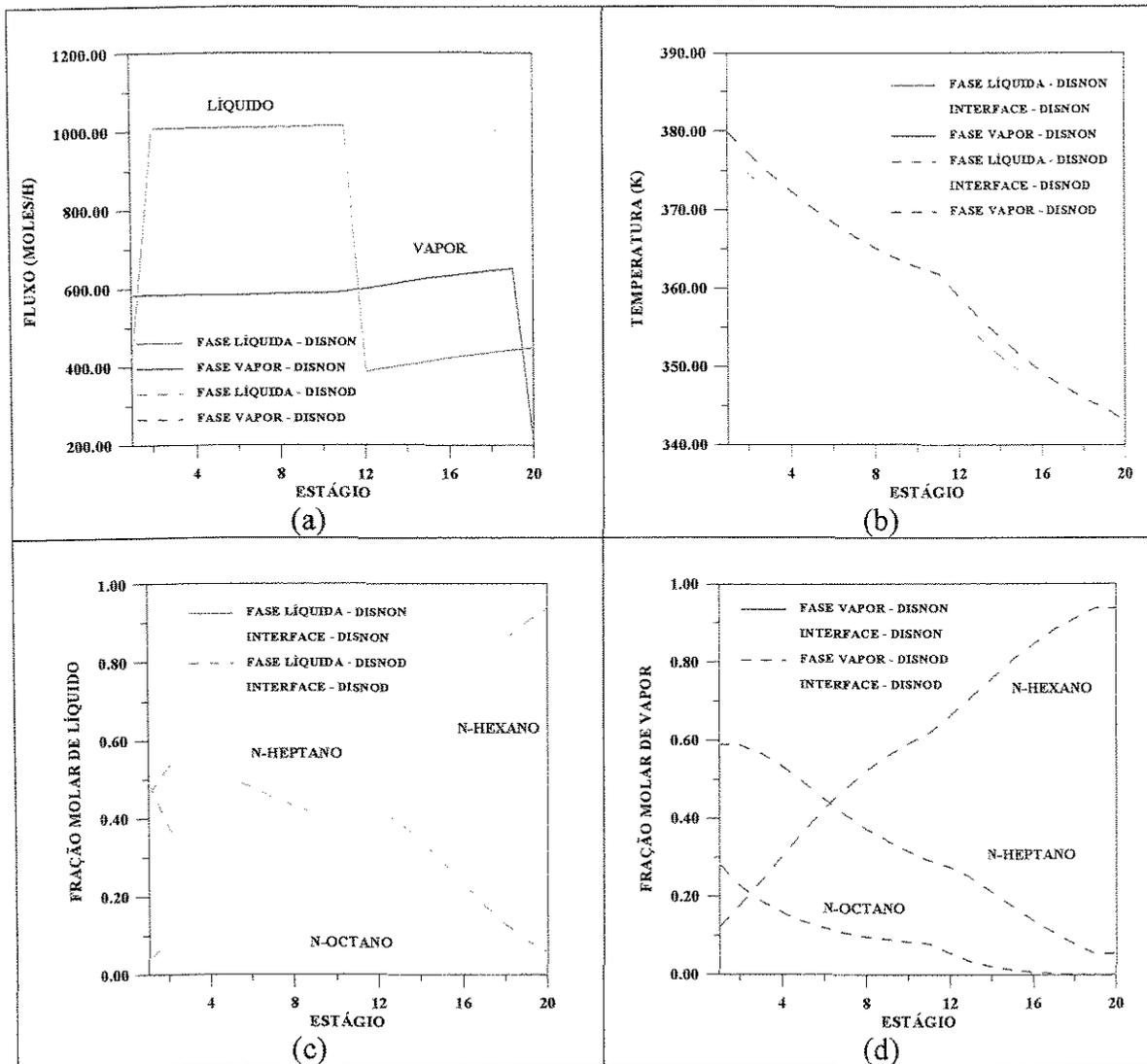


Figura 5-1 – Comparação dos perfis obtidos pelos softwares DISNON e DISNOD

A alimentação foi otimizada de forma que a posição de alimentação fosse a que resultasse em um componente mais puro no topo.

Pela **figura 5-1** e pelos resultados descritos na **tabela 5-2**, é possível se visualizar que os perfis obtidos pelo software DISNON utilizando a nova vazão de alimentação e os perfis obtidos pelo software DISNOD, para o novo estado estacionário, após a alteração na vazão de alimentação, são coincidentes. Portanto, é viável a utilização do software DISNOD para a simulação também no estado estacionário.

Tabela 5-2 - Comparação dos resultados obtidos pelos softwares DISNON e DISNOD

Prato	DISNON			DISNOD		
	T^L	T^I	T^V	T^L	T^I	T^V
2	374,745	374,775	377,301	374,75	374,78	377,30
11	361,201	361,205	362,004	361,20	361,21	362,00
19	343,795	343,804	344,886	343,80	343,80	344,89
	F^L	F^V		F^L	F^V	
2	1012,118	585,9078		1012,122	585,9089	
11	1018,678	594,7673		1018,68	594,7656	
19	445,3063	653,2752		445,3058	653,2717	
	x_1	x_1^I		x_1	x_1^I	
2	0,09037	0,09026		0,0904	0,0903	
11	0,36457	0,36447		0,3646	0,3645	
19	0,90638	0,90601		0,9064	0,906	
	y_1	y_1^I		y_1	y_1^I	
2	0,18198	0,22855		0,1820	0,2285	
11	0,62224	0,64427		0,6223	0,6443	
19	0,94138	0,96249		0,9414	0,9625	

5.3 – COMPARAÇÃO DOS PERFIS DINÂMICOS DA MODELAGEM DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO E DA MODELAGEM DE ESTÁGIOS DE EQUILÍBRIO

5.3.1 – Introdução

São comparados os perfis dinâmicos obtidos utilizando o software DISNOD, considerando a modelagem de estágios de não equilíbrio, e o software DINAMICO que

utiliza a modelagem de estágios de equilíbrio, com eficiência de Murphree para cada estágio arbitrada em 50%. Nas simulações, considerou-se a pressão constante (1.0 atm) e utilizou-se o balanço de energia na forma algébrica.

5.3.2 – Diferentes Perturbações no Sistema Estudado

Neste item foram realizadas simulações no regime transiente para avaliar as respostas do sistema mediante diferentes perturbações, tanto nas variáveis internas (refluxo, calor no refeedor) como externas (vazão, composição e temperaturas das correntes que alimentam a coluna).

Em todas as simulações foi utilizado como estado estacionário inicial o sistema descrito na **tabela 5-1**. Os perfis iniciais necessários nas simulações foram obtidos utilizando-se os softwares EQUILIBR e DISNON para as modelagens de equilíbrio e de não equilíbrio, respectivamente.

Para se realizar um estudo do comportamento dinâmico da coluna de destilação e avaliar o efeito de diversas perturbações, foram realizadas perturbações positivas e negativas nas variáveis, ou seja, aumentos e diminuições nos valores iniciais de determinadas variáveis.

Para a mesma especificação (calor no refeedor e vazão de refluxo), foram perturbadas a vazão, composição e temperatura da alimentação; a vazão de refluxo e o calor fornecido ao refeedor.

Inicialmente, é importante ressaltar que existem diferenças nos valores de composição, temperatura e fluxos molares nas modelagens de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência e de estágios de não equilíbrio, o que significa que o ponto inicial das modelagens não será exatamente o mesmo, para as simulações dinâmicas.

A proximidade dos perfis do modelo de estágios de não equilíbrio e de equilíbrio com 50% de eficiência foi mostrada no item 3.3.7 deste trabalho. Verificou-se que, apesar dos perfis de ambas as modelagens no estado estacionário serem próximos, não eram coincidentes. Esta constatação é importante, quando se trabalha no regime transiente onde serão plotados os resultados para cada estágio separadamente e não para a coluna.

Quando se traça um gráfico no estado estacionário, onde se mostra os perfis na coluna, estágio por estágio, as diferenças nos valores das variáveis geralmente são imperceptíveis; entretanto, na simulação dinâmica, ficam evidentes as diferenças.

Independentemente dos perfis iniciais de temperatura, fluxos ou composição no estado estacionário, para um determinado estágio, serem quantitativamente diferentes, deseja-se verificar se, ao menos qualitativamente, a resposta dinâmica é a mesma.

5.3.2.1 - Perturbação na Vazão de Alimentação

Para uma melhor visualização da proximidade inicial dos perfis das modelagens, a **figura 5-2** mostra os perfis de composição, temperatura e fluxos molares de líquido e vapor no estado estacionário para a modelagem de estágios de não equilíbrio e para a modelagem de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência de Murphree, antes da perturbação na vazão de alimentação.

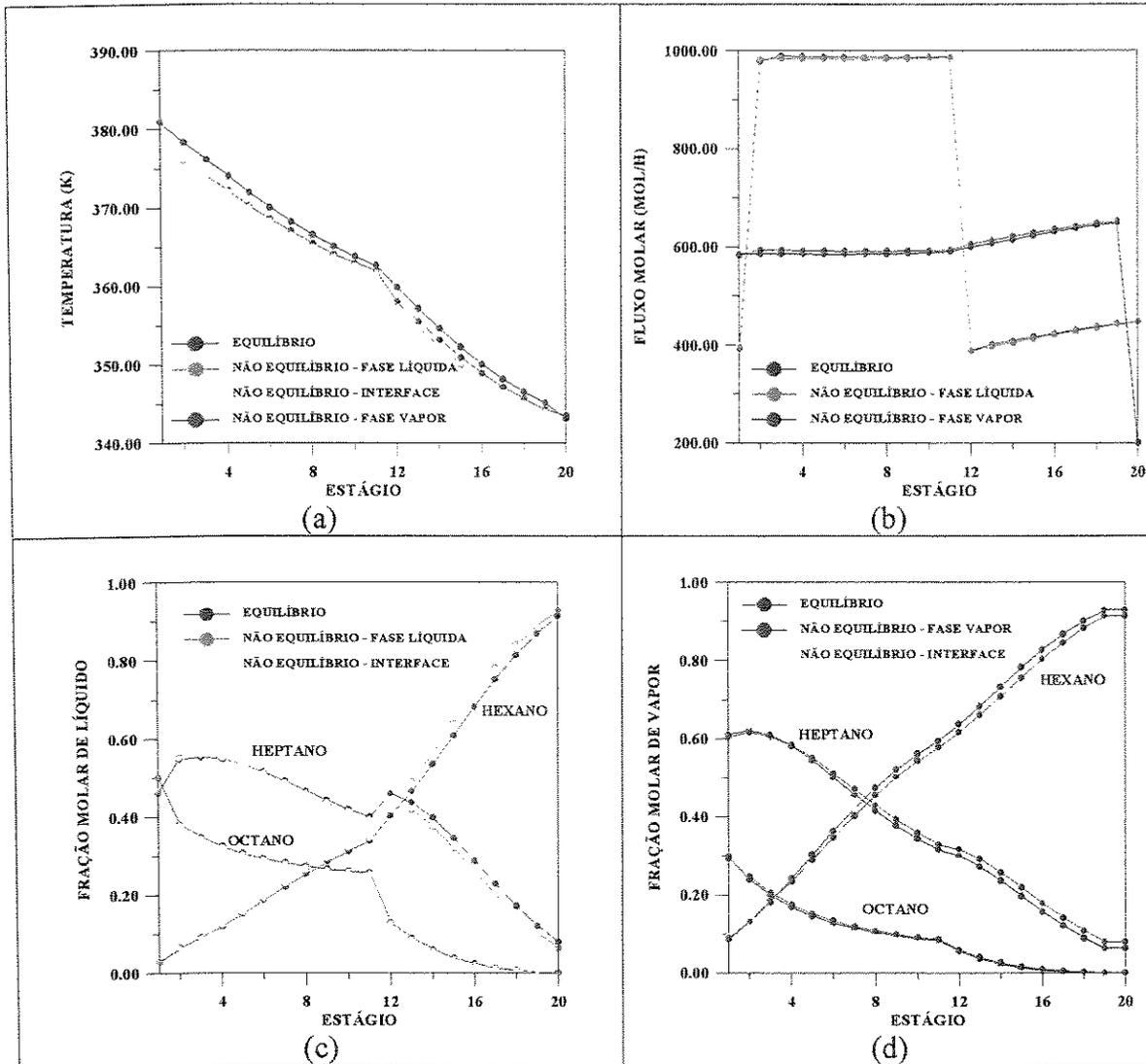


Figura 5-2 – Comparação dos perfis obtidos utilizando a modelagem de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estado estacionário, antes da perturbação.

Aumentando-se a vazão de 5%, ou seja, a vazão passando a ser de 630 moles/h, comparou-se novamente os perfis obtidos depois de estabelecido o novo estado estacionário. A **figura 5-3** compara os novos perfis de composição, temperatura e fluxos molares de líquido e vapor no estágio, para ambas as modelagens de estágios de não equilíbrio e de estágios de equilíbrio, após a perturbação.

Portanto, também no novo estado estacionário obtido, os perfis da modelagem de estágios de não equilíbrio são próximas, mas não coincidentes, com os perfis da modelagem de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência.

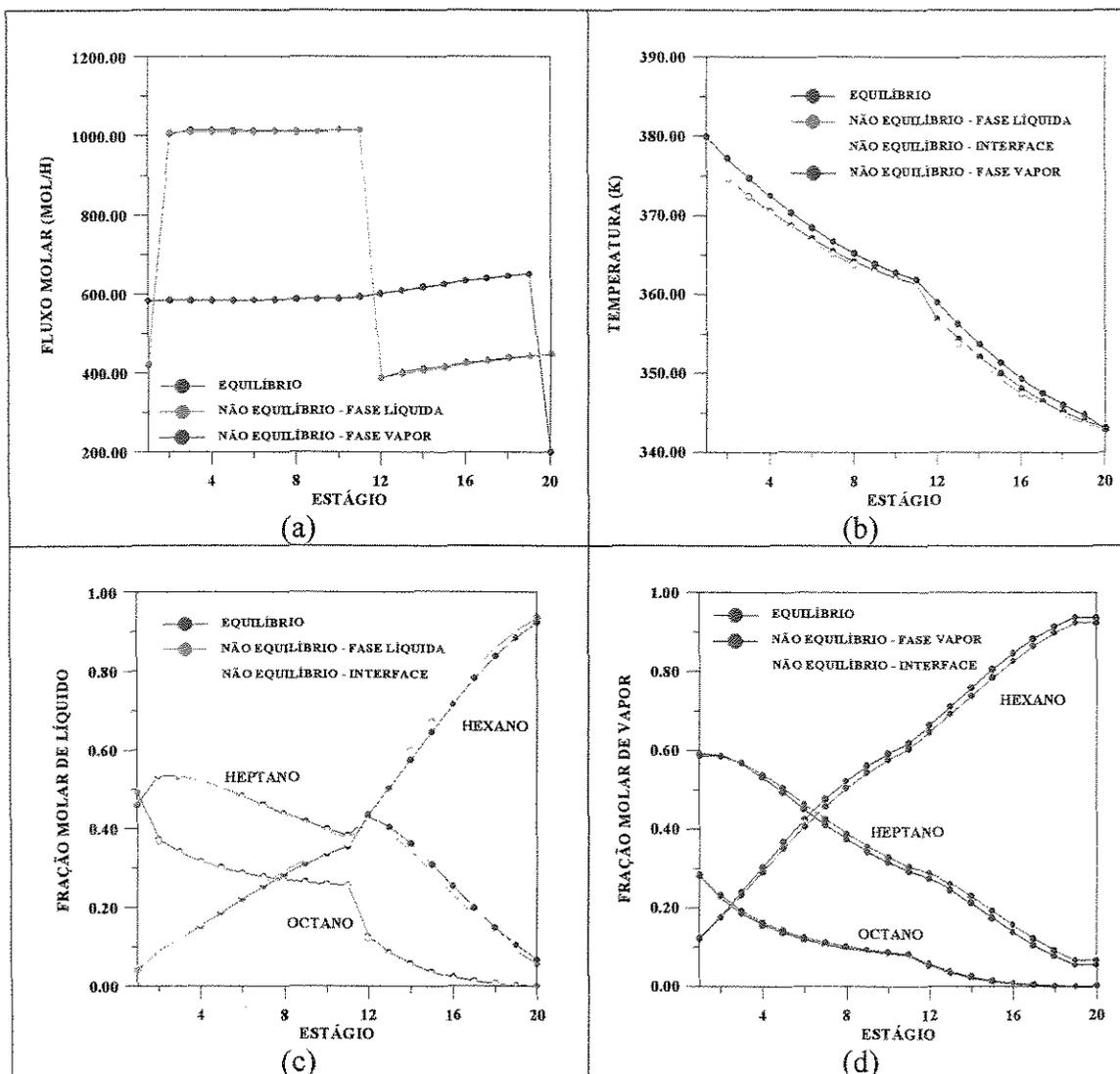


Figura 5-3 – Comparação dos perfis obtidos utilizando a modelagem de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no novo estado estacionário, depois da perturbação.

As figuras 5-4, 5-5 e 5-6 mostram o comportamento dinâmico das modelagens de

estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência, após o aumento na vazão de alimentação.

A **figura 5-4** ilustra alguns dos perfis dinâmicos no estágio 2, próximo ao refeedor, obtidos após o aumento de 5% na vazão de alimentação. A **figura 5-5** mostra perfis no estágio 11, estágio de alimentação, após o aumento na vazão de alimentação. A **figura 5-6** compara os perfis no estágio 19, próximo ao condensador, para as modelagens dinâmicas de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência após o aumento na vazão de alimentação.

O aumento na vazão da alimentação causa modificações em toda a coluna. Observa-se a diminuição da temperatura, acompanhada de um pequeno aumento na fração molar do componente mais volátil na fase líquida e na fase vapor.

Praticamente, toda a alimentação que entra a mais, sai pela base da coluna, pois a carga térmica do refeedor não consegue vaporizá-la.

Pela **figura 5-6** é possível se perceber que o topo apresenta uma resposta mais lenta e um atraso maior do que a região intermediária e o fundo. Após 10 horas de simulação, no topo, ainda não foi atingido um novo estado estacionário, ou seja, o sistema ainda não se estabilizou.

Com o aumento da vazão de alimentação, aumenta a quantidade de líquido em toda a coluna (**figuras 5-4(a), 5-5(a) e 5-6(a)**), o que acarreta uma diminuição na sua temperatura (**figuras 5-4(c), 5-5(c) e 5-6(c)**), pois o calor que está sendo fornecido ao refeedor não é alterado. Aumentando-se a quantidade de líquido que entra e não se alterando o calor, a conclusão óbvia é a diminuição da temperatura na coluna e o aumento da concentração do componente mais volátil na corrente do fundo (**figura 5-4(e)**) e do topo (**figura.5-6(f)**).

Pelos perfis traçados nas **figuras 5-4 a 5-6**, pode-se verificar que o comportamento dinâmico do modelo de estágios de não equilíbrio e de equilíbrio com 50% de eficiência,

nesse caso estudo, são semelhantes, apesar dos valores das variáveis iniciais não serem coincidentes.

Entretanto, apesar de semelhantes, não se pode dizer que sejam os mesmos, pois, pode-se verificar, principalmente pelas **figuras 5-4(c,e,f)**, que o modelo de estágios de equilíbrio tem uma resposta mais rápida que o modelo de estágios de não equilíbrio.

Esta diferença é muito importante, principalmente, em termos de controle. Se o modelo de estágios de não equilíbrio, que é mais realista, for substituído pelo modelo de estágios de equilíbrio com uma dada eficiência, que forneça perfis bastante próximos no estado estacionário, em uma simulação dinâmica, haverá uma atuação do controlador antes do tempo certo.

Na **figura 5-7** são comparados os perfis dinâmicos da modelagem de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com diferentes eficiências. A **figura 5-7(a)** compara os perfis de temperatura, para uma eficiência de 40%, no estágio 2, próximo do refeedor. Já a **figura 5-7(b)** compara os perfis de temperatura, para uma eficiência de 80%, também para o estágio 2. Comparando-se esses perfis dinâmicos de equilíbrio com eficiências diferentes, pode-se concluir que, nas eficiências testadas, mesmo na eficiência de 50%, (**figura 5-4(c)**) que possuem valores nos estados estacionários inicial e final próximos aos valores da modelagem de estágios de não equilíbrio, não houve uma coincidência das respostas dinâmicas. A modelagem de estágios de não equilíbrio teve uma resposta mais lenta, conforme se pode constatar na **figura 5-4(c,e,f)**.

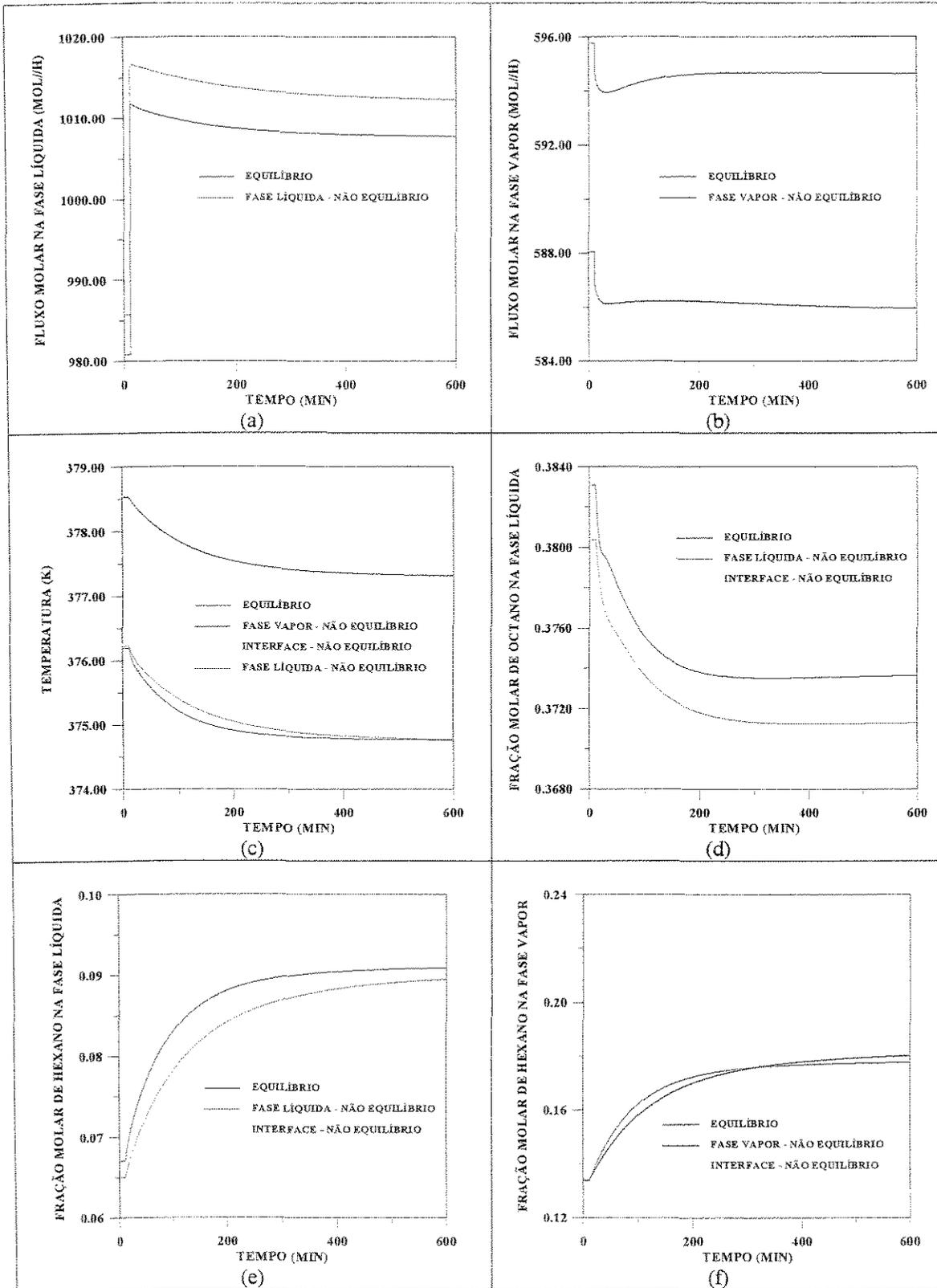


Figura 5-4 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 2 (próximo ao refeedor), após um aumento de 5% na vazão de alimentação.

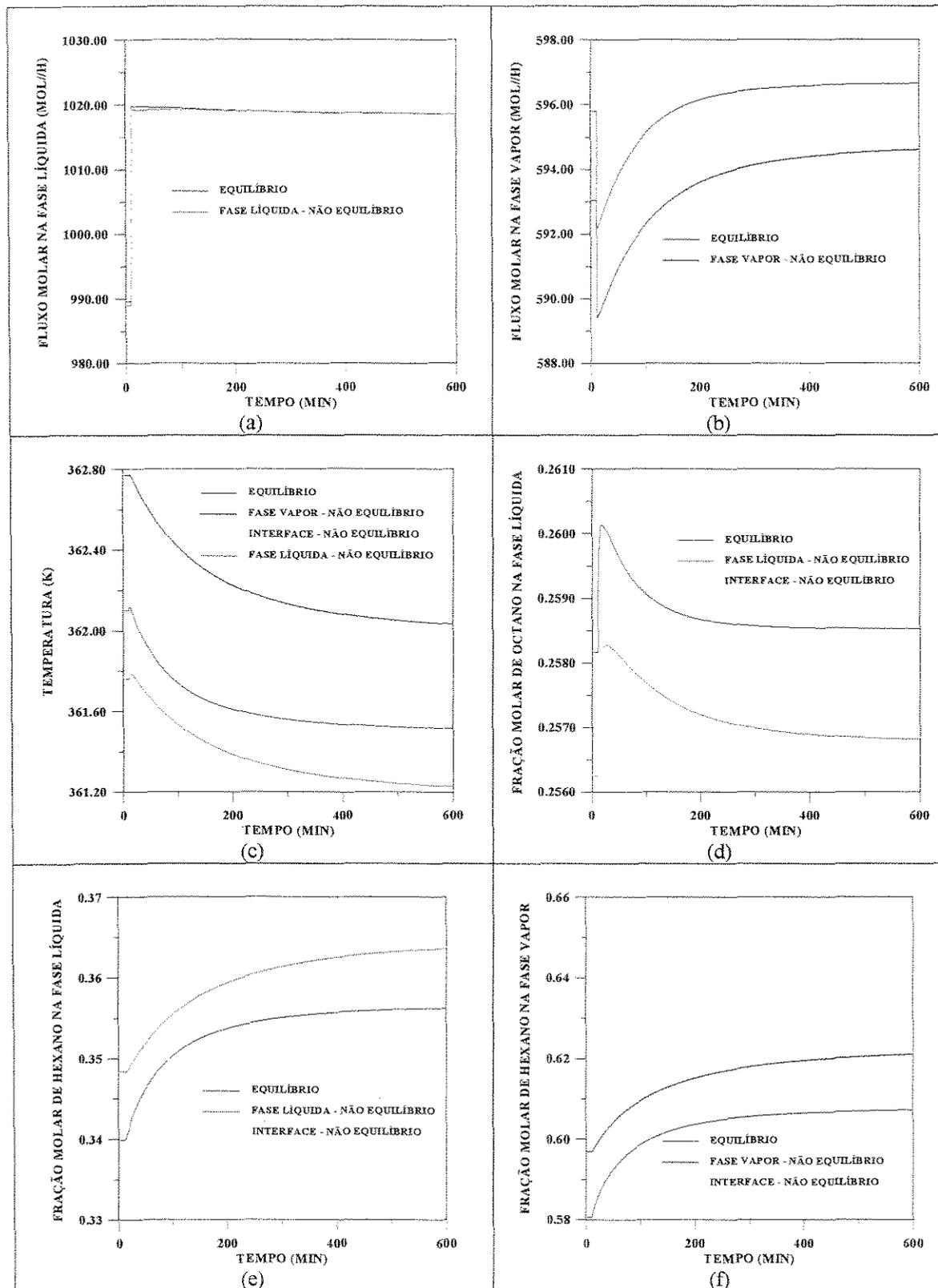


Figura 5-5 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 11 (estágio de alimentação), após um aumento de 5% na vazão de alimentação.

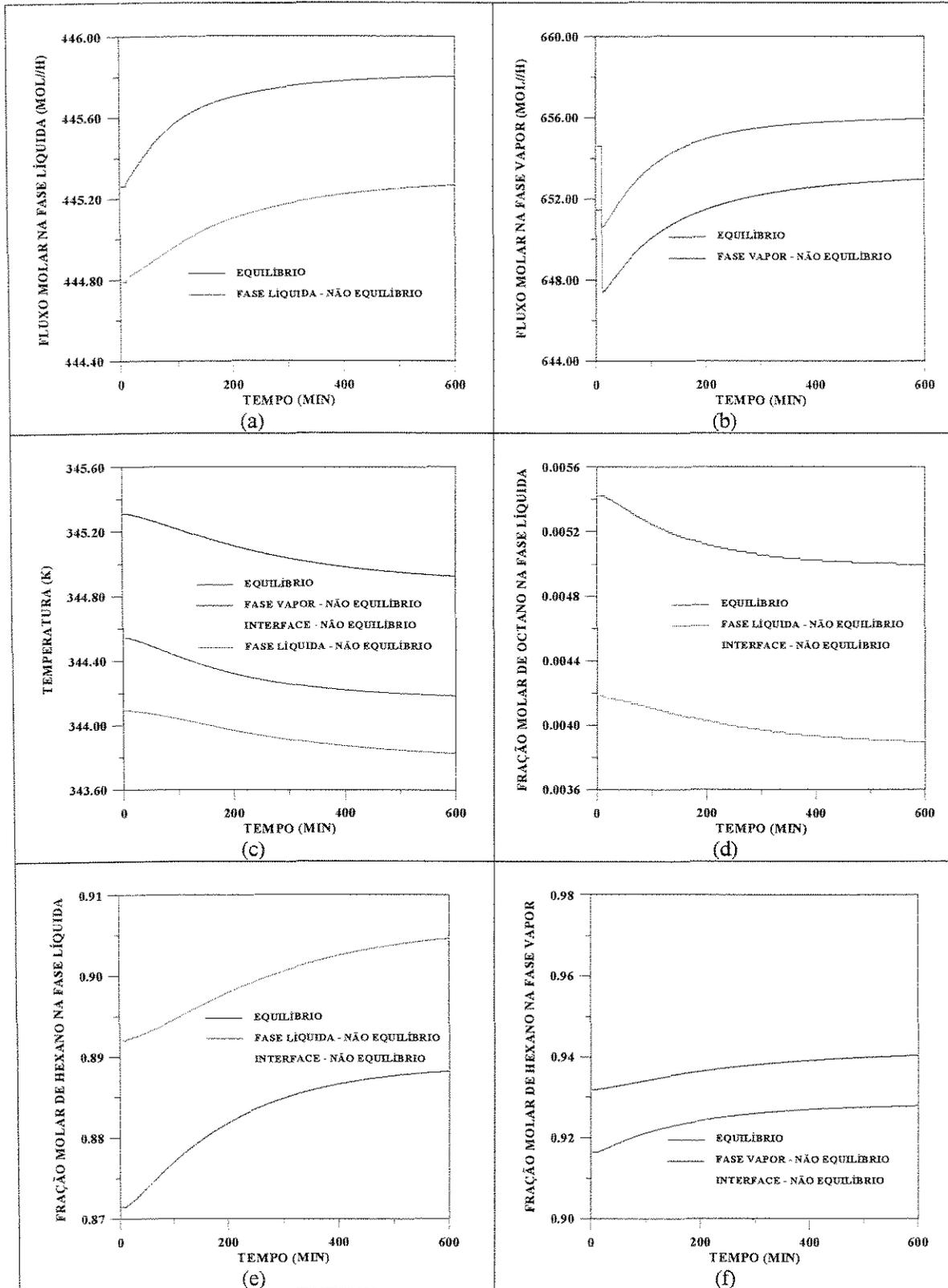


Figura 5-6 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 19 (próximo ao condensador), após um aumento de 5% na vazão de alimentação.

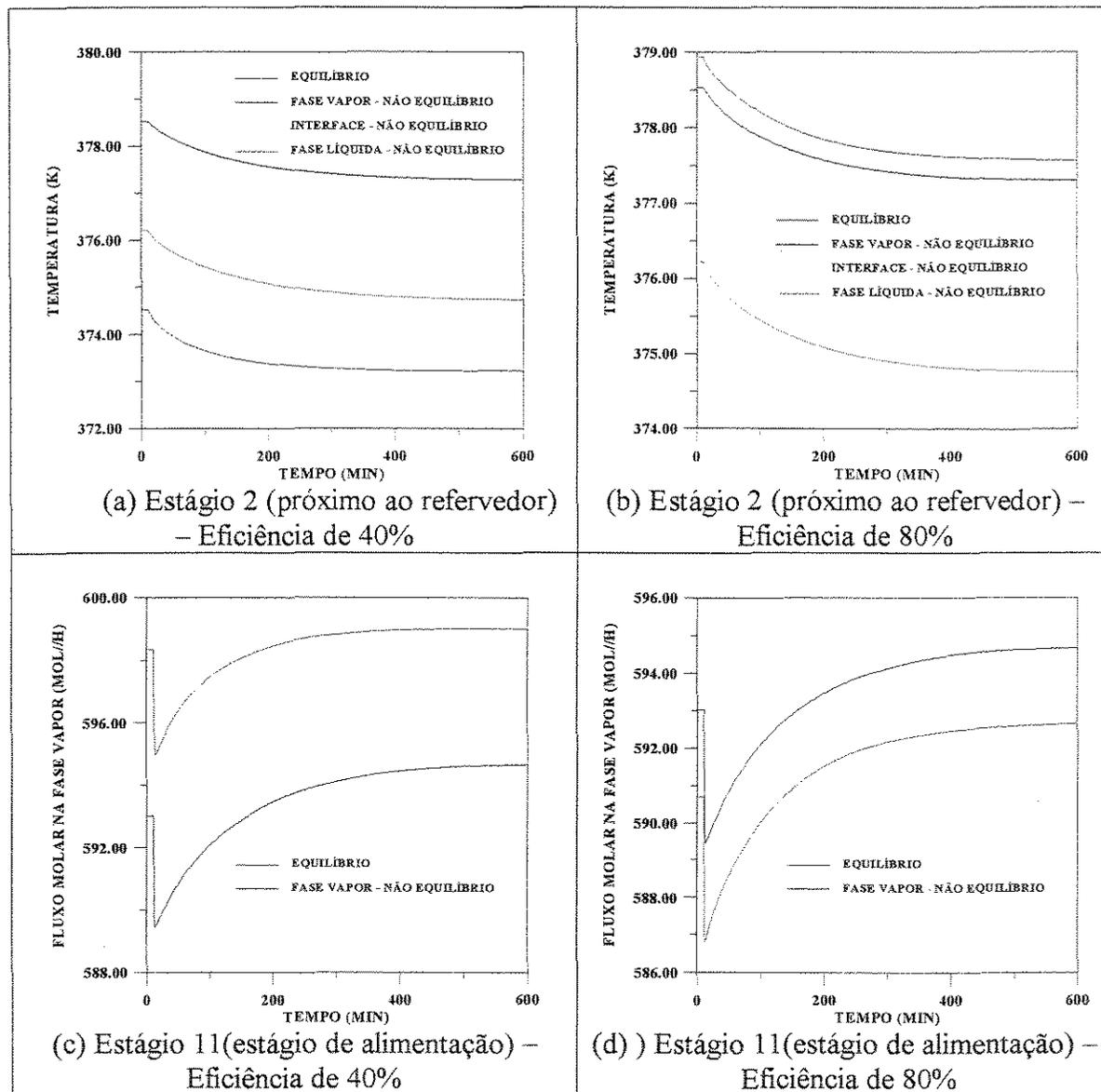


Figura 5-7 – Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio, após um aumento de 5% na vazão de alimentação.

À mesma conclusão se chega, quando se compara os perfis de fluxo molar na fase vapor no estágio 11, estágio de alimentação, mostrados nas **figuras 5-5(b), 5-7(c) e 5-7(d)**, exceto que, nesse caso, não se conseguiu, no estado estacionário, um valor fixo de eficiência para a modelagem de estágios de equilíbrio que coincidissem com o perfil de fluxo de vapor para o modelo de estágios de não equilíbrio.

Pelos resultados, é possível se verificar que, uma única eficiência para toda a coluna não consegue representar a modelagem de estágios de não equilíbrio em todos os estágios. Na realidade, com uma eficiência fixa para todos os componentes no estágio, não é possível a coincidência de todos os perfis nem ao menos em um só estágio. Pode-se verificar que, as proximidades nos perfis de temperatura, fluxos e composições para cada componente em cada fase variam dentro do mesmo estágio, ou seja, para um estágio, os perfis de temperatura das modelagens de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência são próximos, entretanto, os perfis de fluxo molar na fase vapor ou a fração molar de determinado componente, não são.

Agora, considerando-se a diminuição de 5% na vazão de alimentação, ou seja, passando a vazão de alimentação de 600 moles/h para 570 moles/h, são traçados os perfis nas **figuras 5-8, 5-9 e 5-10**.

Quando a vazão de alimentação é reduzida, a coluna apresenta modificações resultantes do excesso de carga térmica gerado no refeedor.

A **figura 5-8** compara os perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 2, próximo ao refeedor. Na base da coluna, a temperatura aumenta e há, também, como resultado, a diminuição da fração molar de n-hexano, pois é o componente mais volátil. As **figuras 5-9 e 5-10** mostram as respostas dinâmicas após a diminuição na vazão de alimentação para os estágios 11 (estágio de alimentação) e 19 (próximo do condensador), respectivamente. Nos perfis traçados nas **figuras 5-9 e 5-10** é possível se visualizar que a resposta dinâmica do modelo de estágios de não equilíbrio é mais lenta. A resposta dinâmica, obviamente, é a inversa da obtida com o aumento da vazão de alimentação (ver **figuras 5-4, 5-5 e 5-6**).

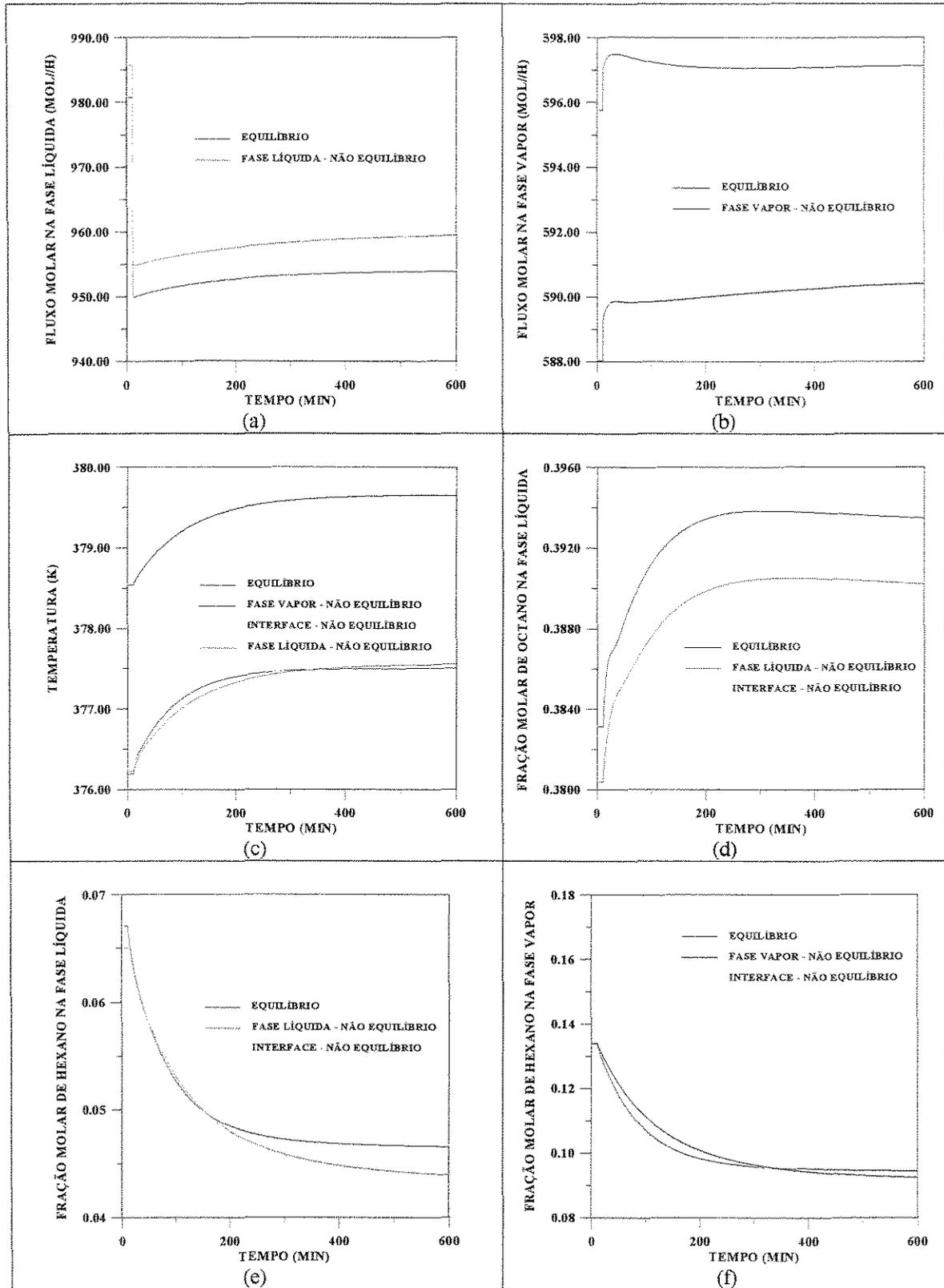


Figura 5-8 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 2 (próximo ao refeedor), após uma diminuição de 5% na vazão de alimentação.

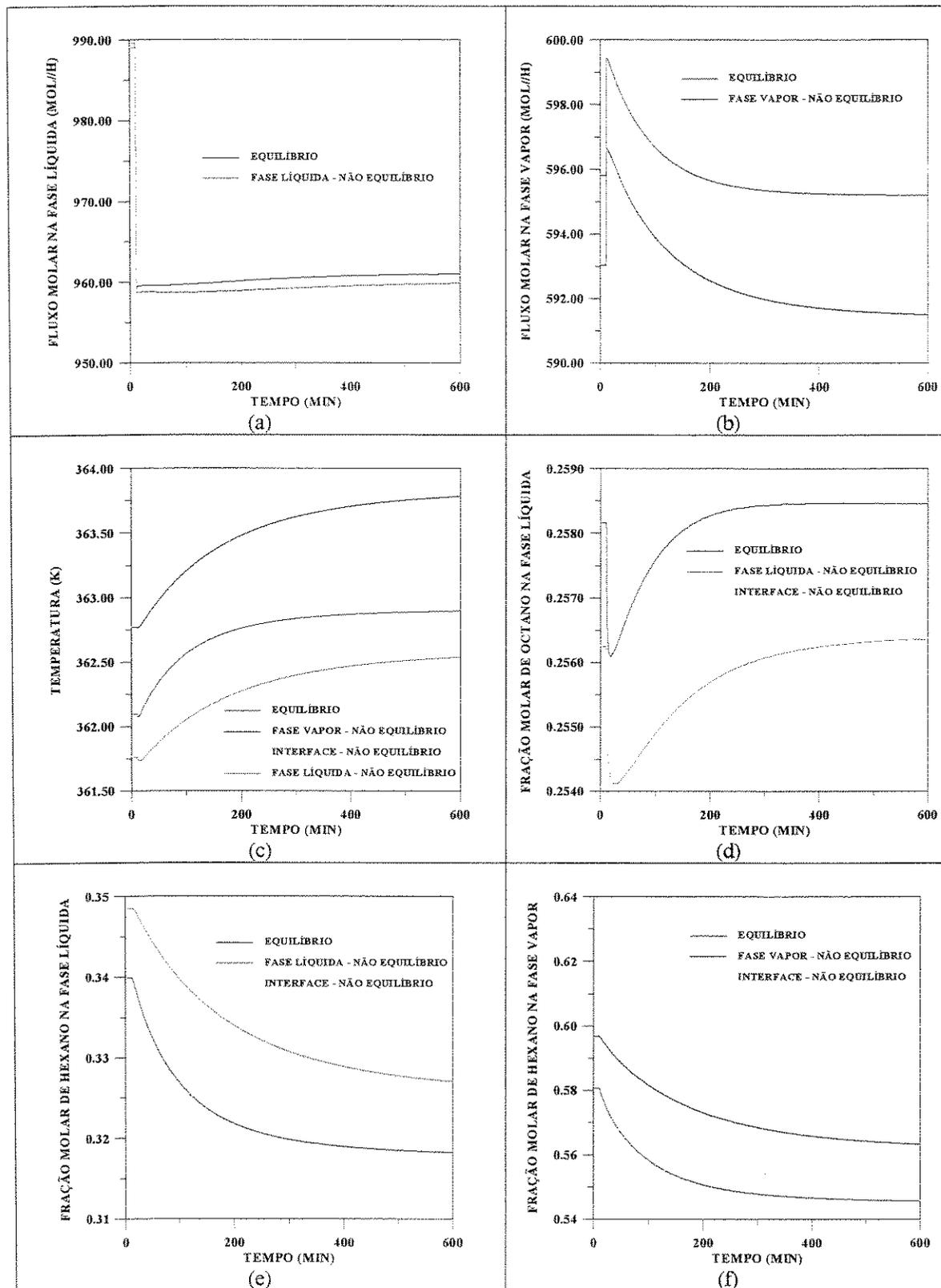


Figura 5-9 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 11 (estágio de alimentação), após uma diminuição de 5% na vazão de alimentação.

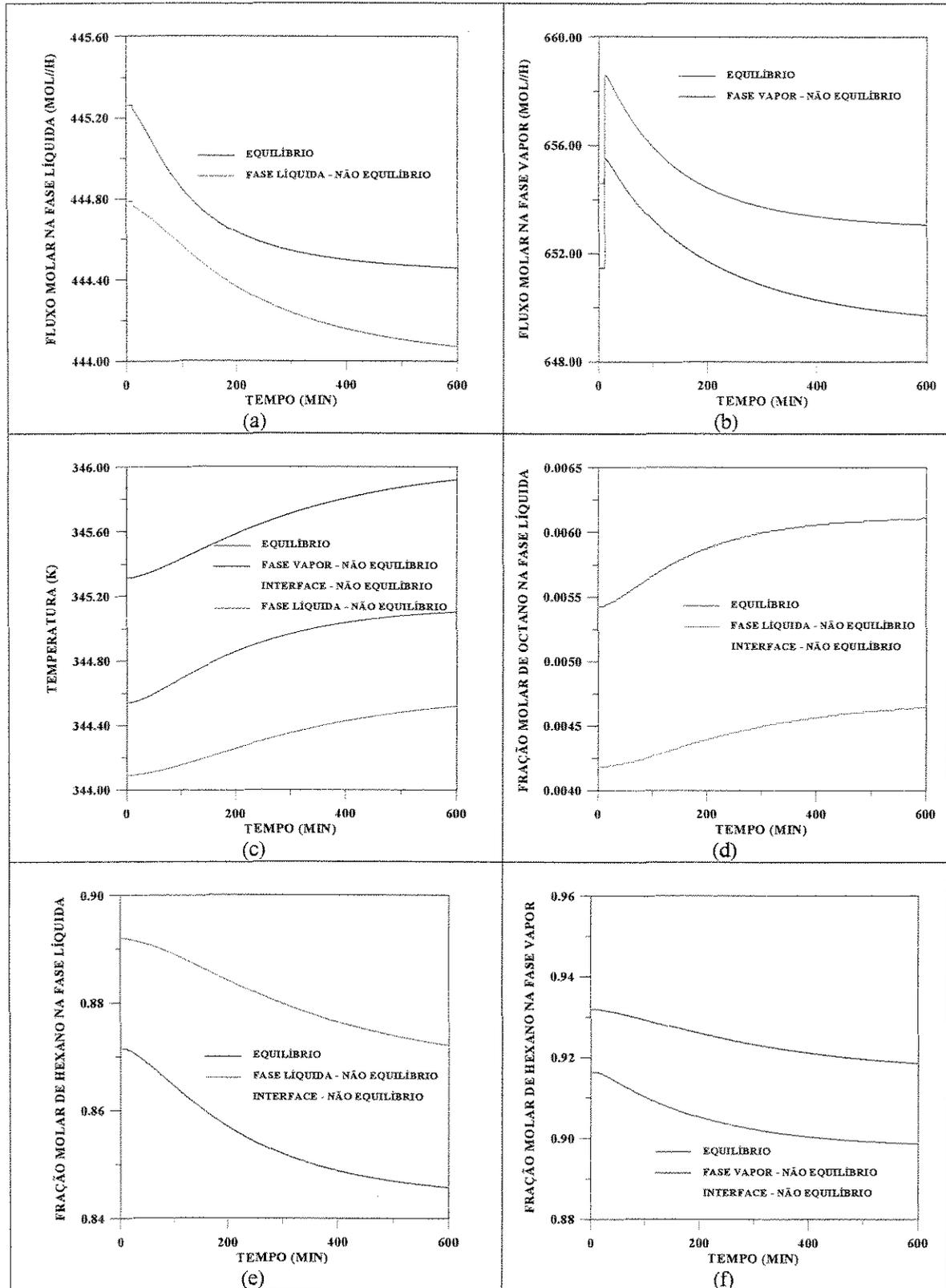


Figura 5-10 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 19 (próximo ao condensador), após uma diminuição de 5% na vazão de alimentação.

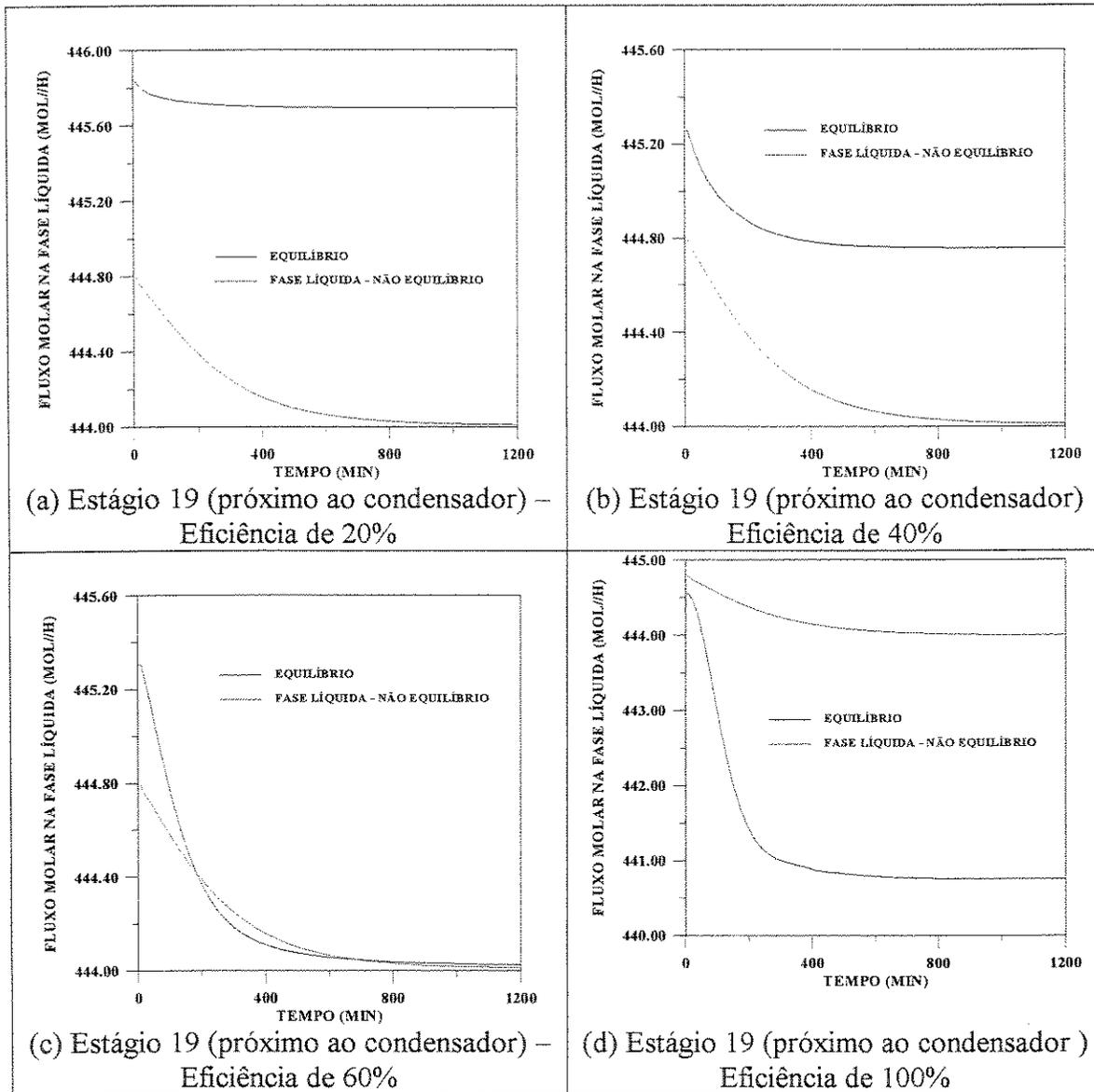


Figura 5-11 – Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio, após uma diminuição de 5% na vazão de alimentação.

Com a diminuição da vazão de alimentação, as temperaturas das fases vapor e líquida e da interface na modelagem de estágios de não equilíbrio aumentam (**figuras 5-8(c), 5-9 (c) e 5-10(c)**).

A **figura 5-11** compara os perfis dinâmicos da modelagem de estágios de não

condensador, após a diminuição da vazão de alimentação. Pode-se verificar que o valor inicial de fluxo molar de líquido da modelagem de estágios de não equilíbrio, no estágio 19, está mais próximo do valor da modelagem de estágios de equilíbrio com 100% de eficiência. Já o valor final da modelagem de estágios de não equilíbrio está mais próximo do valor da modelagem de estágios de equilíbrio com 60% de eficiência.

De qualquer maneira, com nenhuma das eficiências fixadas, pôde-se reproduzir o caminho dinâmico da modelagem de estágios de não equilíbrio.

De maneira geral, pode-se concluir que, com o aumento da vazão, a carga térmica do refeedor se torna insuficiente para manter a vaporização necessária. O oposto ocorre quando a vazão de alimentação diminui, ou seja, a carga térmica do refeedor se torna maior e há um excesso de energia para aumentar a vaporização.

Com relação às modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio, conclui-se que o comportamento dinâmico do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência não é o mesmo da modelagem dinâmica de estágios de não equilíbrio. Pois, mesmo quando se inicia com perfis muito próximos no estado estacionário, o caminho seguido para se chegar ao novo estado estacionário é diferente. A modelagem de estágios de não equilíbrio apresenta uma resposta mais lenta. Além disso, os perfis do novo estado estacionário obtidos na modelagem de estágios de equilíbrio podem, tanto se afastarem, como se aproximarem, dos novos perfis do modelo de estágios de não equilíbrio. Portanto, não se pode garantir que, após uma perturbação, haverá a mesma proximidade entre os perfis das modelagens de estágios de equilíbrio e de estágios de não equilíbrio no estado estacionário.

5.3.2.2 - Perturbação na Composição e Temperatura da Alimentação

Considerando o sistema descrito na **tabela 5-1**, e alterando-se a composição e

temperatura da alimentação após 10 minutos de simulação, são traçadas as respostas dinâmicas até 10 horas após a perturbação, geradas pelos softwares DISNOD e DINAMICO.

As **figuras 5-12, 5-13 e 5-14** mostram alguns dos perfis após a alteração da composição e temperatura da alimentação para líquido saturado à 85,3 °C com fração molar: n-hexano (0,5), n-heptano(0,1) e n-octano(0,4), nos estágios 2 (próximo do refeedor), 11 (estágio de alimentação) e 19 (próximo do condensador), respectivamente.

Com o aumento na quantidade do componente mais volátil e diminuição da temperatura de alimentação, toda a coluna é perturbada. Há a diminuição da temperatura e aumento na concentração do n-hexano em toda a coluna.

Pelos resultados, pode-se verificar que a resposta dinâmica do equilíbrio com 50% de eficiência e do não equilíbrio não são coincidentes.

Na **figura 5-12(b)** que compara os perfis dinâmicos dos fluxos molares de vapor das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência para o estágio 2, é possível visualizar que, enquanto o modelo de estágios de equilíbrio converge para um novo valor de fluxo molar de vapor maior que o inicial, após uma acentuada queda, o modelo de estágios de não equilíbrio apresenta um novo estado estacionário com o fluxo a um valor bem abaixo do inicial. Também para o estágio 2, pode-se verificar na **figura 5-12(d)** que, apesar dos perfis de frações molares de líquido na interface e no seio da fase vapor, obtidos pela modelagem de estágios de não equilíbrio, se iniciarem em um valor abaixo do previsto pela modelagem de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência, a modelagem de estágios de não equilíbrio atinge valores maiores na sua resposta dinâmica.

Além do fato de atingirem um novo estado estacionário, totalmente diferente, também para essa perturbação, pode-se verificar que o modelo de estágios de equilíbrio atinge o novo estado estacionário mais rapidamente que o modelo de estágios de não equilíbrio. Tal

comportamento pode ser facilmente visualizado pelas **figuras 5-12(c,d,e,f)**.

Outro resultado interessante é que na base da coluna, a fração molar de n-hexano no seio da fase vapor e na interface se afastam (**figura 5-12(f)**), o que indica um aumento no fluxo de transferência de massa do n-hexano. No topo (**figura 5-14(f)**), essas composições se aproximam, o que indica uma diminuição no fluxo de transferência de massa de n-hexano nesse estágio.

Na **figura 5-12**, que mostra os perfis dinâmicos para o estágio 2, próximo do refeedor, pode-se verificar que, enquanto os perfis de não equilíbrio e equilíbrio de fluxo molar na fase vapor (**figura 5-12(b)**) e temperatura (**figura 5-12(c)**), se afastam no novo estado estacionário, os perfis de composição (**figuras 5-12(d,e,f)**) se aproximam. Já para o estágio 11, de alimentação (**figura 5-13**) e, para o estágio 19, próximo ao refeedor, em geral, os perfis da modelagem de estágios de não equilíbrio e equilíbrio, ou se aproximam ou mantêm a mesma distância.

O afastamento dos perfis de equilíbrio e não equilíbrio é acompanhado pelo afastamento das composições e temperaturas da interface e seio da fase vapor. A princípio, um maior afastamento das composições e temperatura.

A **figura 5-13(a)**, que compara os perfis de fluxo molar na fase líquida, no estágio de alimentação, mostra que, nesse caso, a modelagem de estágios de equilíbrio é mais instável que a de não equilíbrio, pois apresenta maiores oscilações.

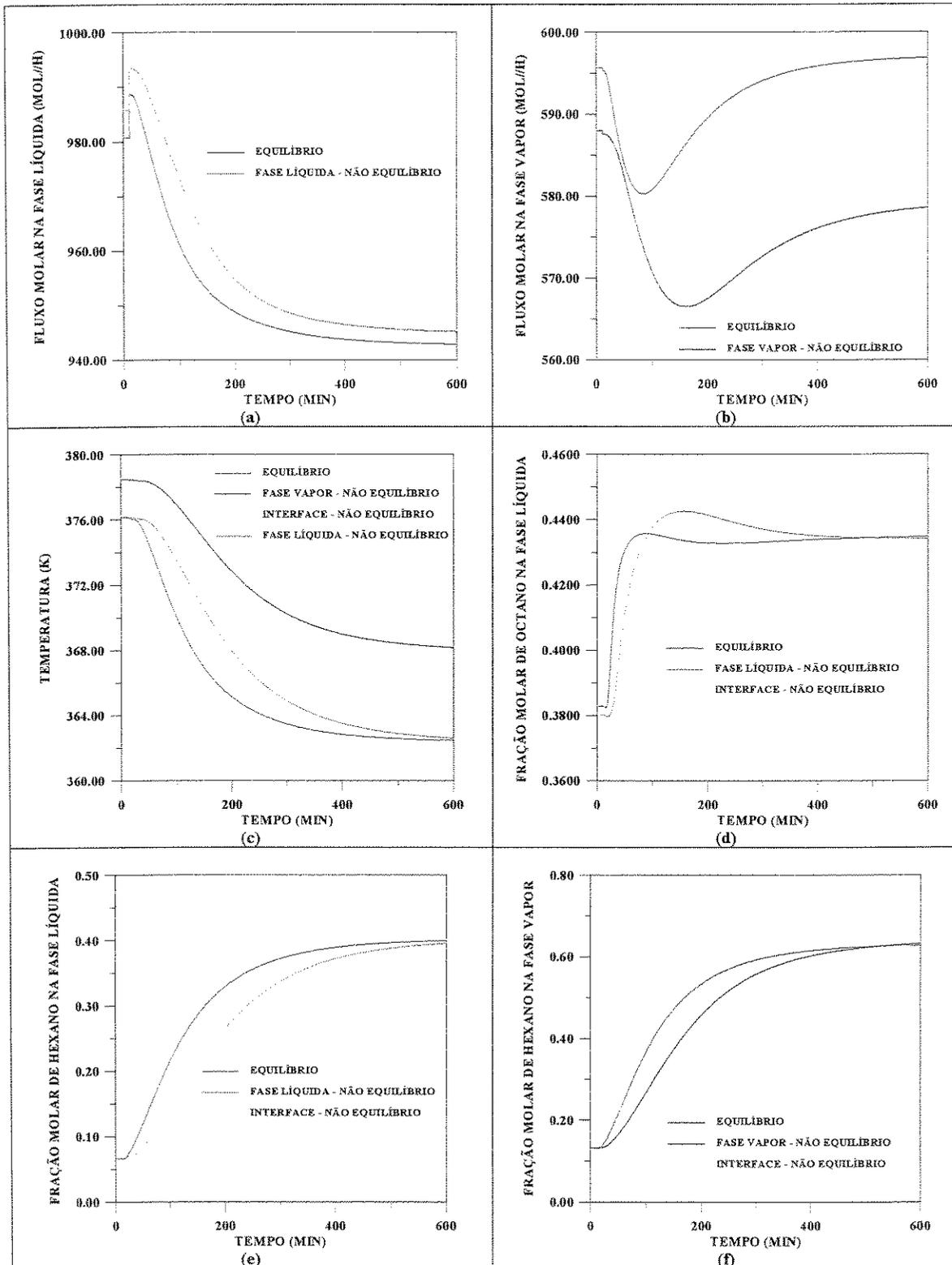


Figura 5-12- Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 2 (próximo ao refervedor), após a alteração da temperatura (85,3 °C) e composição (n-hexano (0,5), n-heptano(0,1) e n-octano(0,4)) da alimentação.

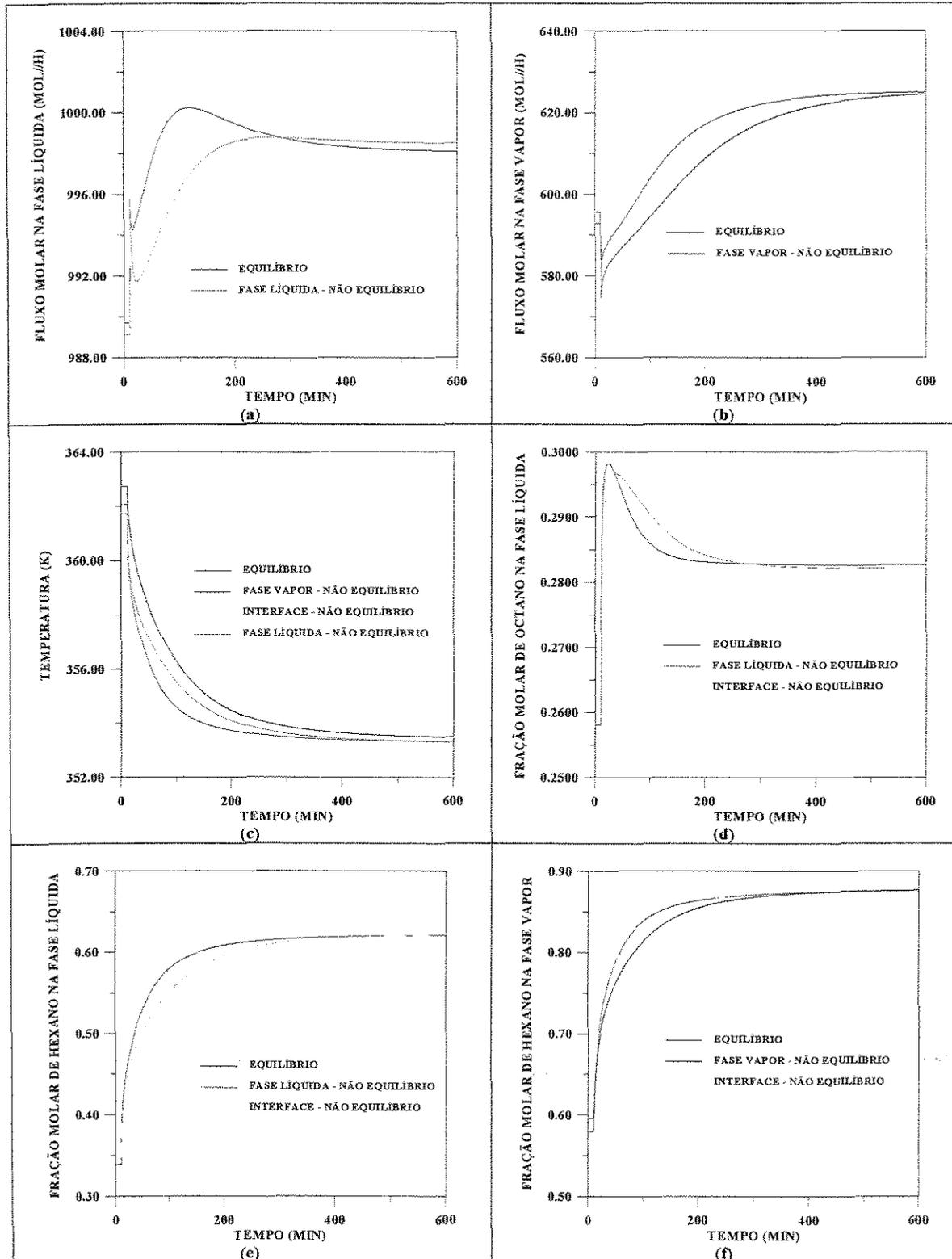


Figura 5-13- Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 11 (estágio de alimentação), após a alteração da temperatura (85,3 °C) e composição (n-hexano (0,5), n-heptano(0,1) e n-octano(0,4)) da alimentação.

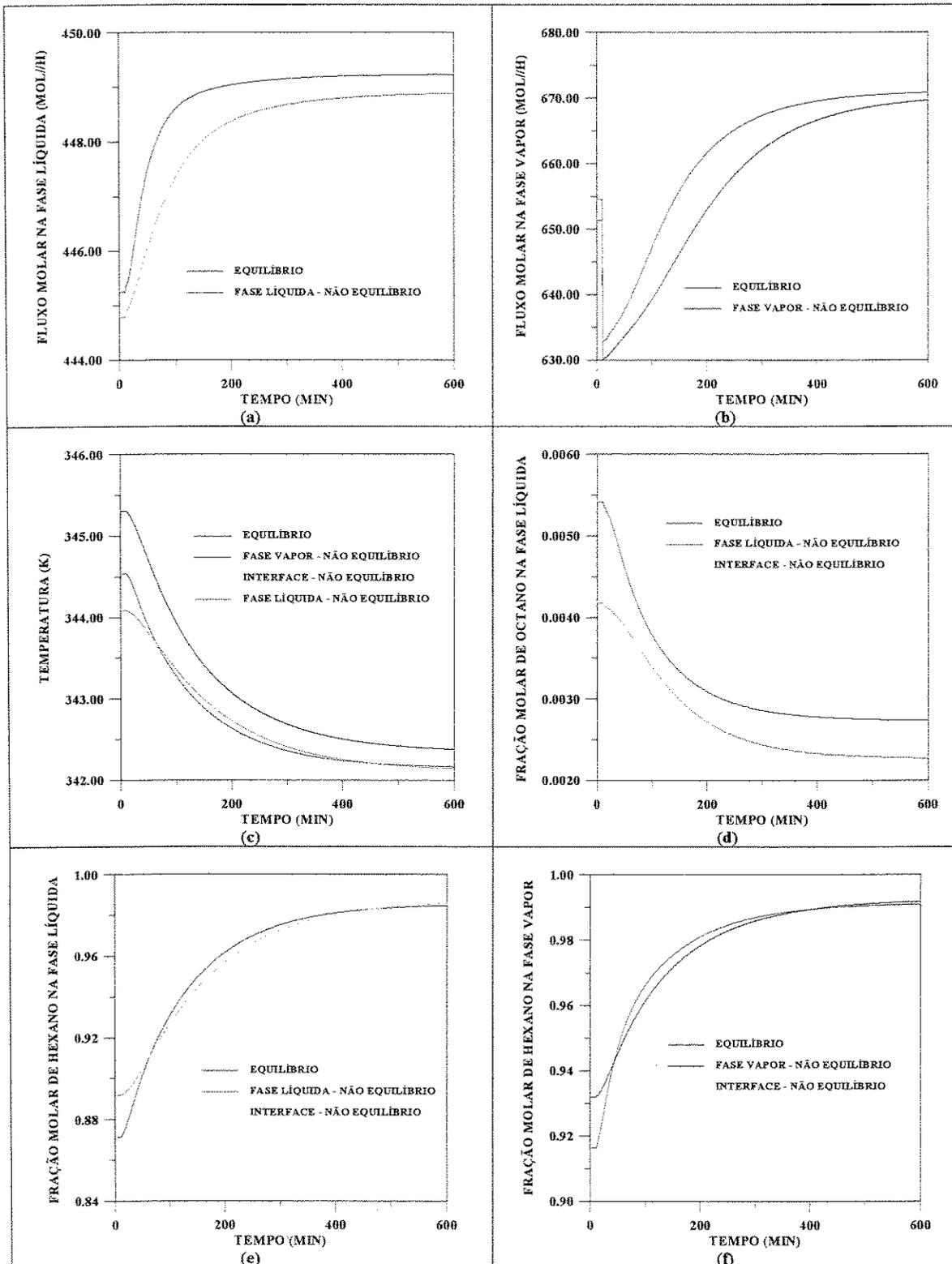


Figura 5-14 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 19 (próximo ao condensador), após a alteração da temperatura (85,3 °C) e composição (n-hexano (0,5), n-heptano(0,1) e n-octano(0,4)) da alimentação.

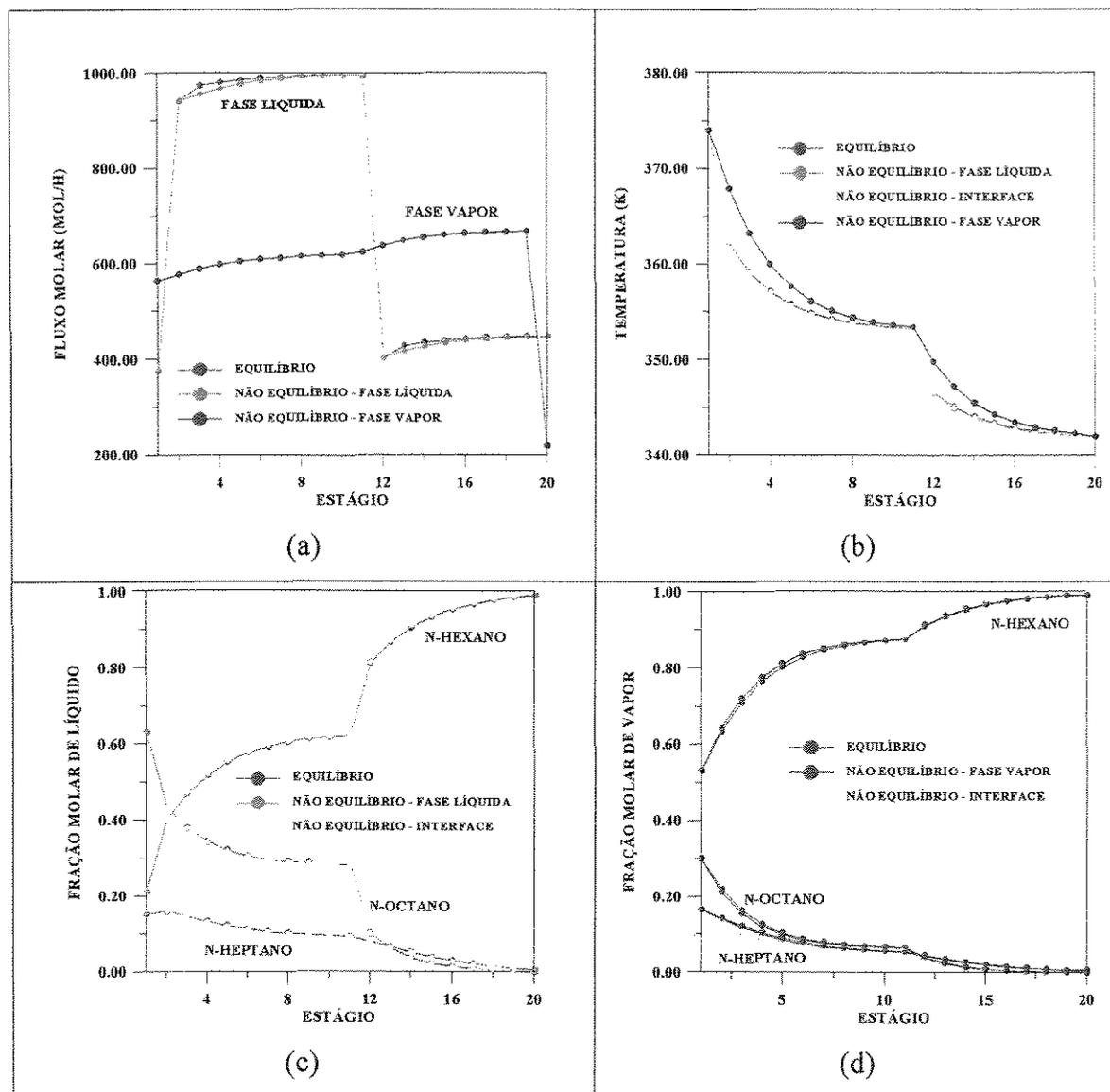


Figura 5-15 – Comparação dos perfis obtidos utilizando a modelagem de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estado estacionário, depois da perturbação.

A **figura 5-15** compara os perfis do novo estado estacionário, para as modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência. Pode-se verificar que, após a perturbação, parece continuar a haver uma boa coincidência dos perfis, com exceção apenas dos perfis de fluxo molar total de líquido, em alguns estágios da coluna (**figura 5-15(a)**).

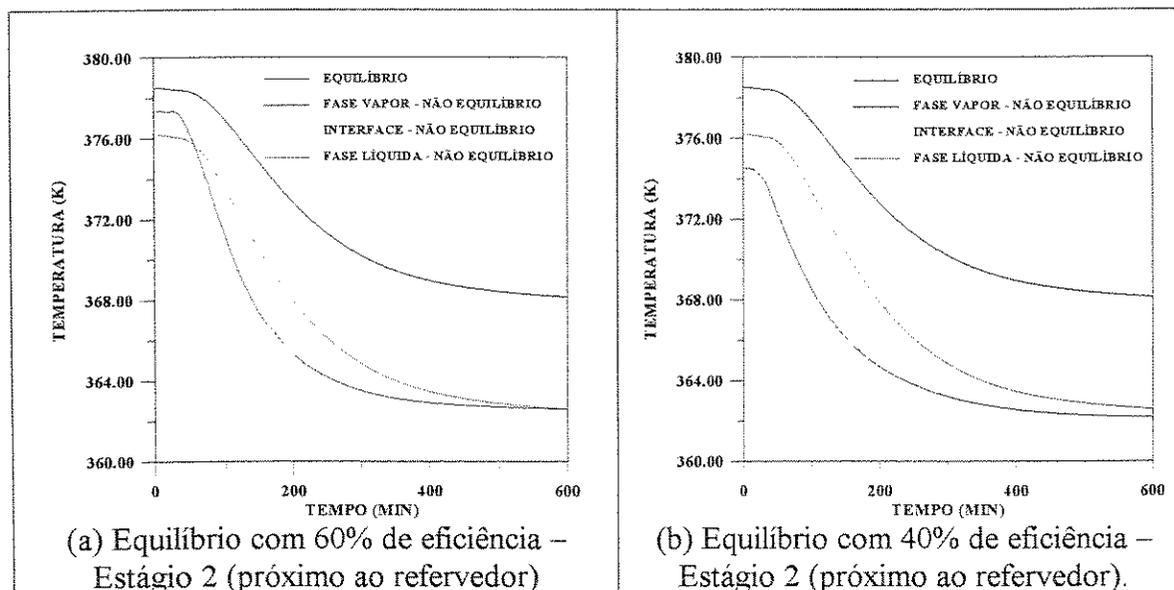


Figura 5-16 – Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio, após uma alteração na temperatura e composição da alimentação

A **figura 5-16** compara os perfis dinâmicos das modelagens, considerando diferentes eficiências. Comparando-se as **figuras 5-16(a), 5-12(c) e 5-16(b)** pode-se concluir que das eficiências de 60%, 50% e 40%, nenhuma tem a mesma resposta dinâmica da modelagem de estágios de não equilíbrio para a temperatura no estágio 2.

As **figuras 5-17, 5-18 e 5-19** mostram alguns dos perfis após a alteração da temperatura (95,1 °C) e fração molar, n-hexano (0,2), n-heptano(0,5) e n-octano(0,3) da alimentação, para os estágios 2 (próximo do refeedor), 11(estágio de alimentação) e 19 (próximo do condensador), respectivamente.

Essas alterações na alimentação acarretam o conseqüente aumento da temperatura e diminuição da concentração do componente mais volátil (n-hexano) em toda a coluna.

Há um aumento no fluxo molar de líquido na região de esgotamento e no estágio de alimentação (**figuras 5-17(a) e 5-18(a)**) e uma diminuição no fluxo molar de líquido na região de retificação (**figura 5-19(a)**). Isto porque, diminuindo-se a quantidade de

componente mais volátil que é alimentada, aumentou-se a quantidade dos componentes mais pesados que vão reforçar o fluxo de líquido que desce. Ocorre o oposto do caso anterior, onde a fração do componente mais leve (n-hexano) foi elevada.

Nesse caso, próximo ao refeedor, os perfis de fração molar de n-hexano no seio da fase vapor e na interface (**figura 5-17(f)**) se aproximam, e próximo ao topo (**figura 5-19(f)**) se afastam. Ocorre exatamente o oposto do que ocorreu com o aumento da concentração de n-hexano e diminuição da temperatura na alimentação. Com o aumento da quantidade de n-hexano alimentada na coluna, há, no topo, um aumento no fluxo de transferência de massa entre a interface e a fase vapor, ocasionada pelo aumento no gradiente de concentração. No fundo da coluna, há uma diminuição no fluxo de transferência de massa entre as fases.

Também, para essa perturbação, é possível visualizar claramente que o modelo de equilíbrio atinge o novo estado estacionário mais rapidamente que o modelo de estágios de não equilíbrio.

Na **figura 5-19(a)**, pode-se verificar que, apesar da modelagem de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência no estado estacionário antes da perturbação, ter um fluxo molar de líquido superior ao da modelagem de estágios de não equilíbrio, após a perturbação, no novo estado estacionário, ocorre o inverso, a modelagem de estágios de não equilíbrio tem um fluxo molar total de líquido superior à modelagem de estágios de equilíbrio.

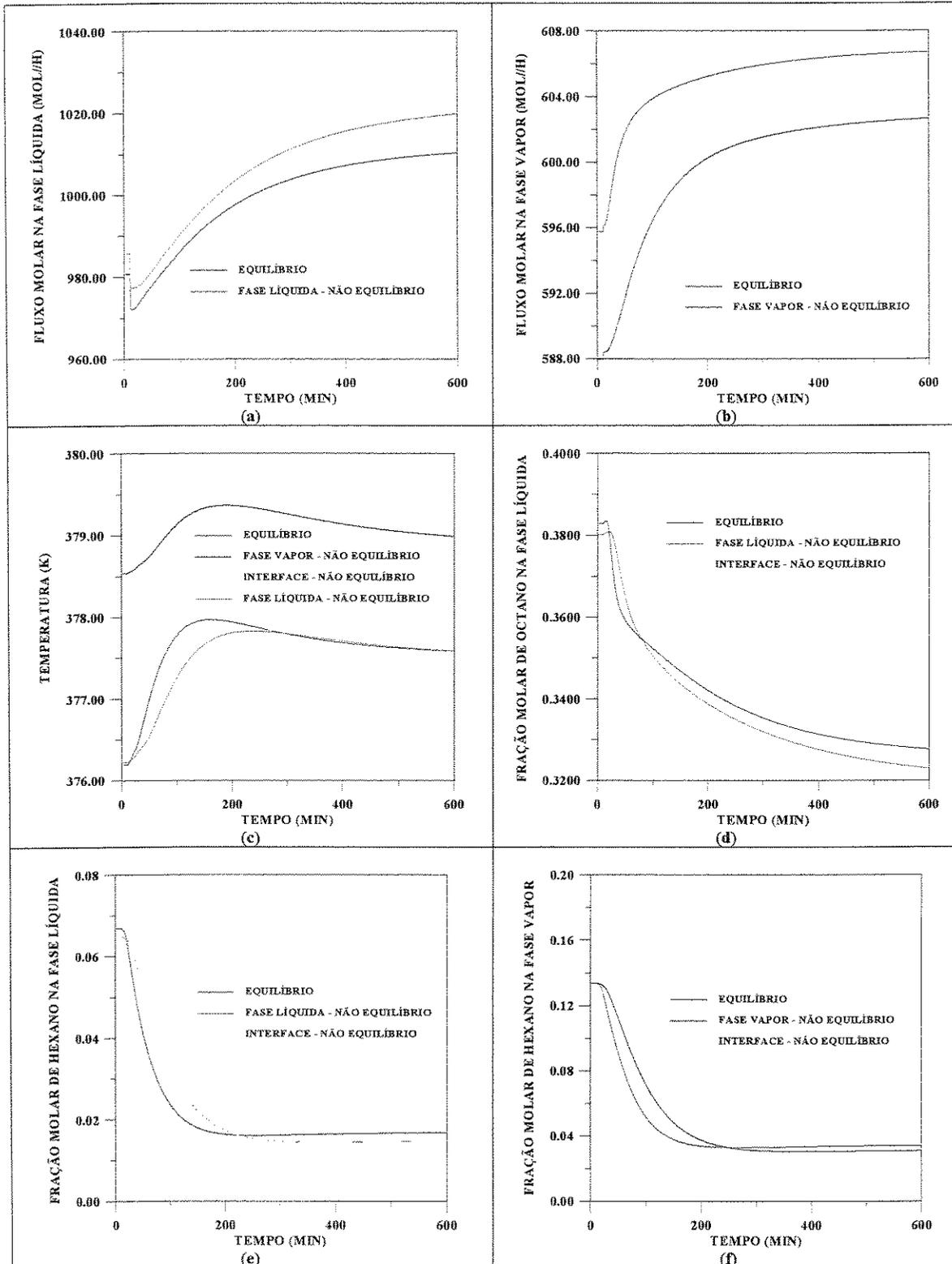


Figura 5-17- Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 2 (próximo ao refeedor), após a alteração da temperatura (95,1 °C) e composição da alimentação (n-hexano (0,2), n-heptano(0,5) e n-octano(0,3)) na alimentação.

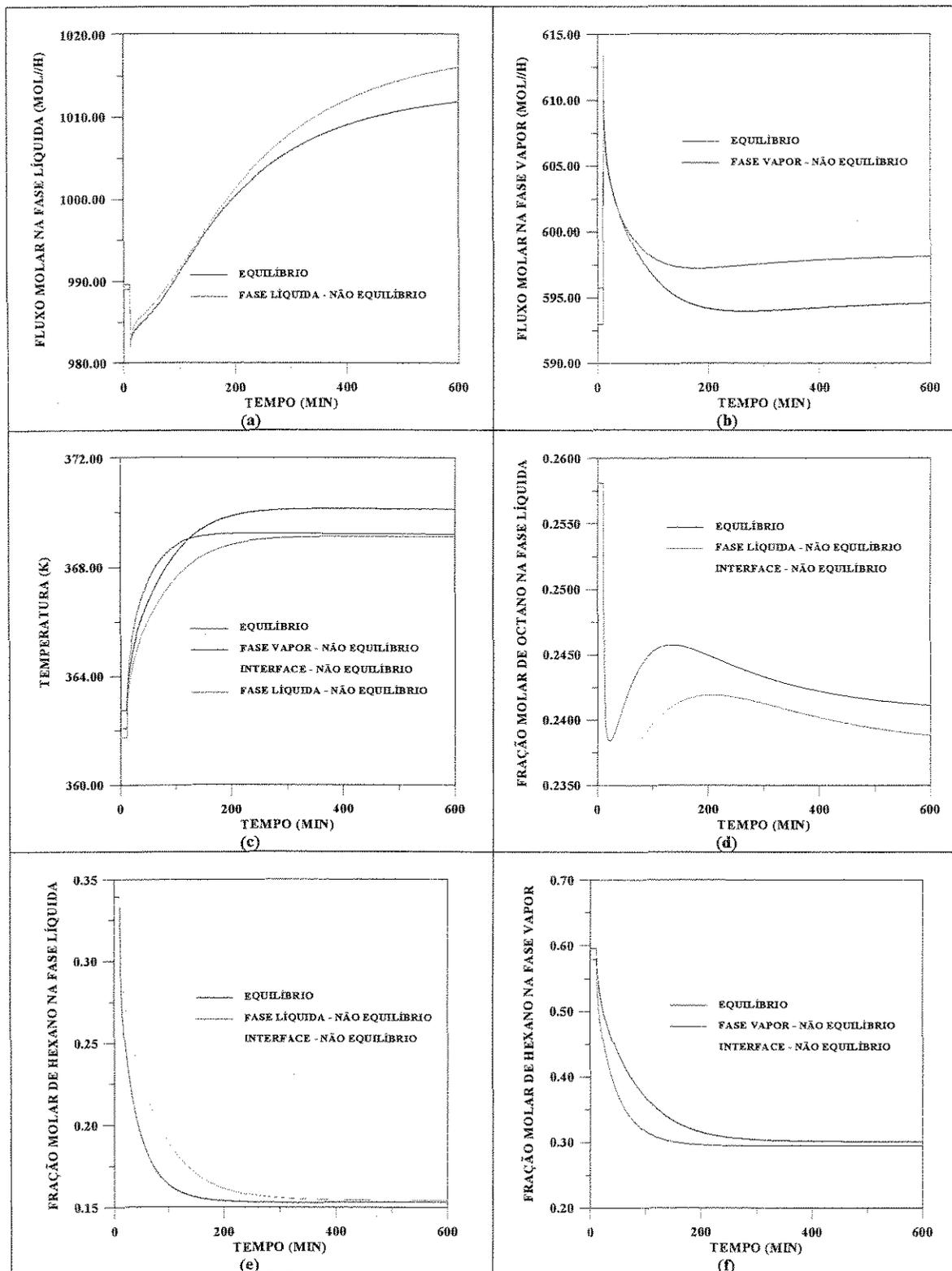


Figura 5-18- Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 11 (estágio de alimentação), após a alteração da temperatura (95,1 °C) e composição da alimentação (n-hexano (0,2), n-heptano(0,5) e n-octano(0,3)) na alimentação.

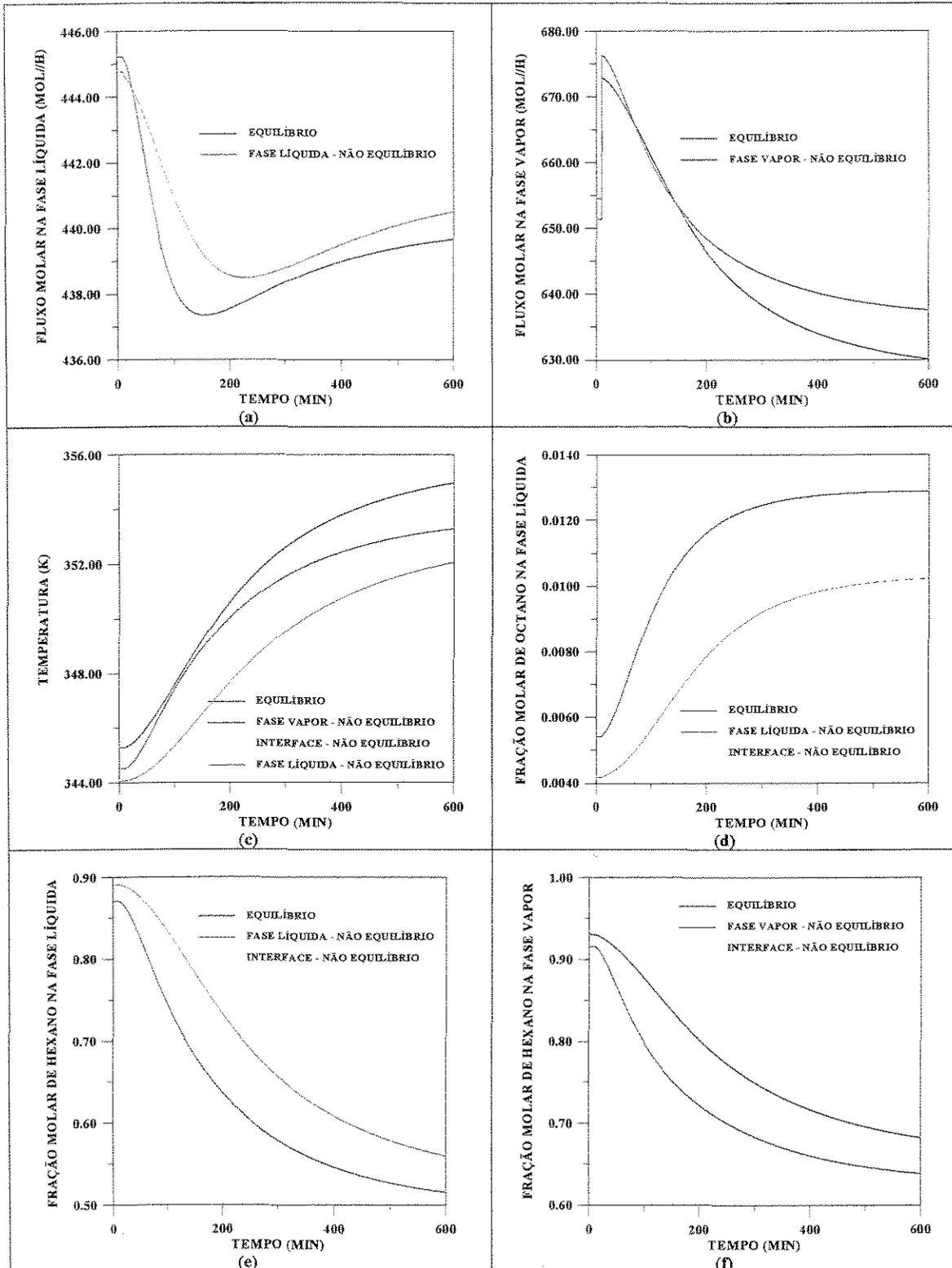


Figura 5-19- Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 19 (próximo ao condensador), após a alteração da temperatura (95,1 °C) e composição da alimentação (n-hexano (0,2), n-heptano(0,5) e n-octano(0,3)) na alimentação.

5.3.2.3 - Perturbação na Vazão de Refluxo

As **figuras 5-20, 5-21 e 5-22** mostram os perfis resultantes das modelagens de estágios de não equilíbrio e de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência após uma perturbação na vazão de refluxo, a qual é elevada de 450 moles/h para 500 moles/h, para os estágios 2 (próximo do refeedor), 11 (estágio de alimentação) e 19 (próximo do condensador), respectivamente

Um aumento no refluxo favorece a separação dos componentes e como resultado, o n-hexano, componente mais volátil da mistura, sai com uma maior concentração no topo (**figura 5-22(f)**).

Nesse caso, as frações molares de n-hexano no seio da fase vapor e na interface se aproximam no topo (**figura 5-22(f)**), onde a separação é promovida pelo aumento do refluxo, e se afastam no fundo (**figura 5-20(f)**). Apresenta o mesmo comportamento do caso em que houve o aumento na concentração de n-hexano e diminuição da temperatura na alimentação (**figuras 5-14(f) e 5-12(f)**).

Também nesse caso, a resposta do modelo de equilíbrio é mais rápida que o modelo de estágios de não equilíbrio (**figuras 5-20(c,d,e,f)**).

Os perfis de fluxo molar na fase vapor no estágio 2, próximo do refeedor (**figura 5-20(b)**), para as modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência, como ocorreu em um caso anteriormente mostrado (**figura 5-12(b)**) são bem diferentes. Na modelagem de equilíbrio há uma brusca diminuição no fluxo que depois praticamente volta ao valor anterior, um pouco superior. Na modelagem de não equilíbrio, há uma brusca diminuição no fluxo e este, apesar de ter um leve aumento, não alcança o valor anterior.

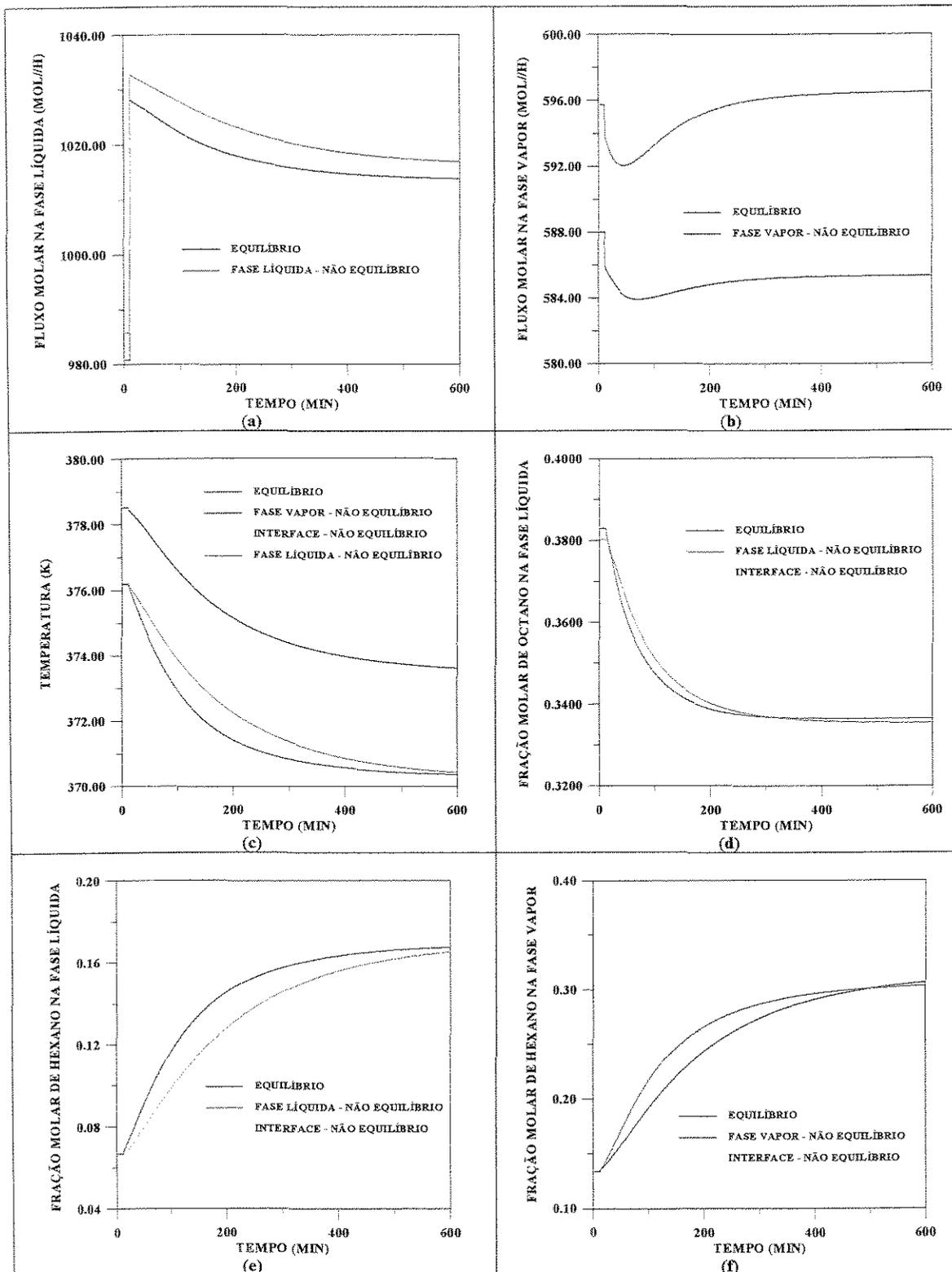


Figura 5-20- Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 2 (próximo do refeedor), após um aumento na vazão de refluxo

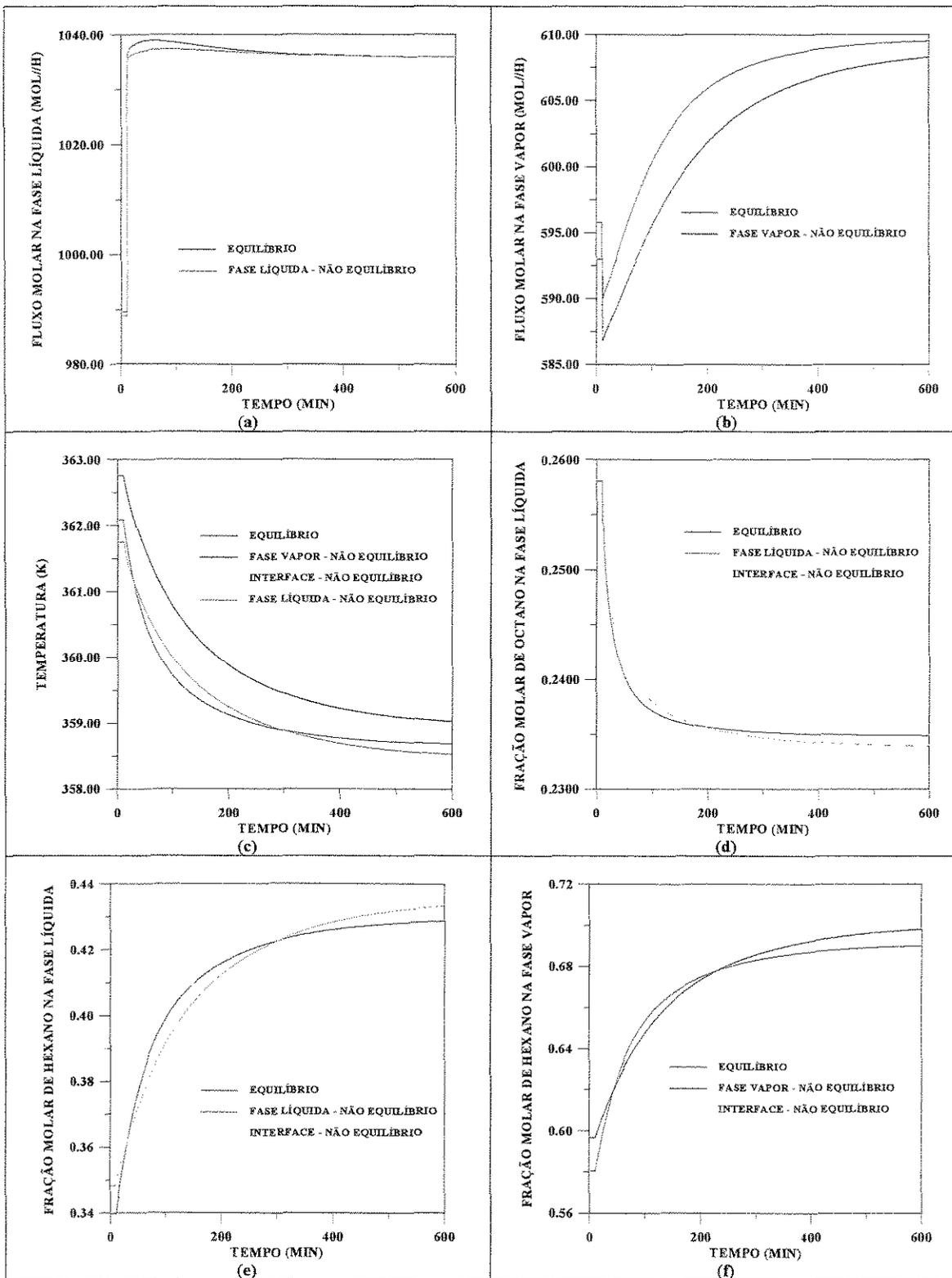


Figura 5-21- Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 11(estágio de alimentação), após um aumento na vazão de refluxo

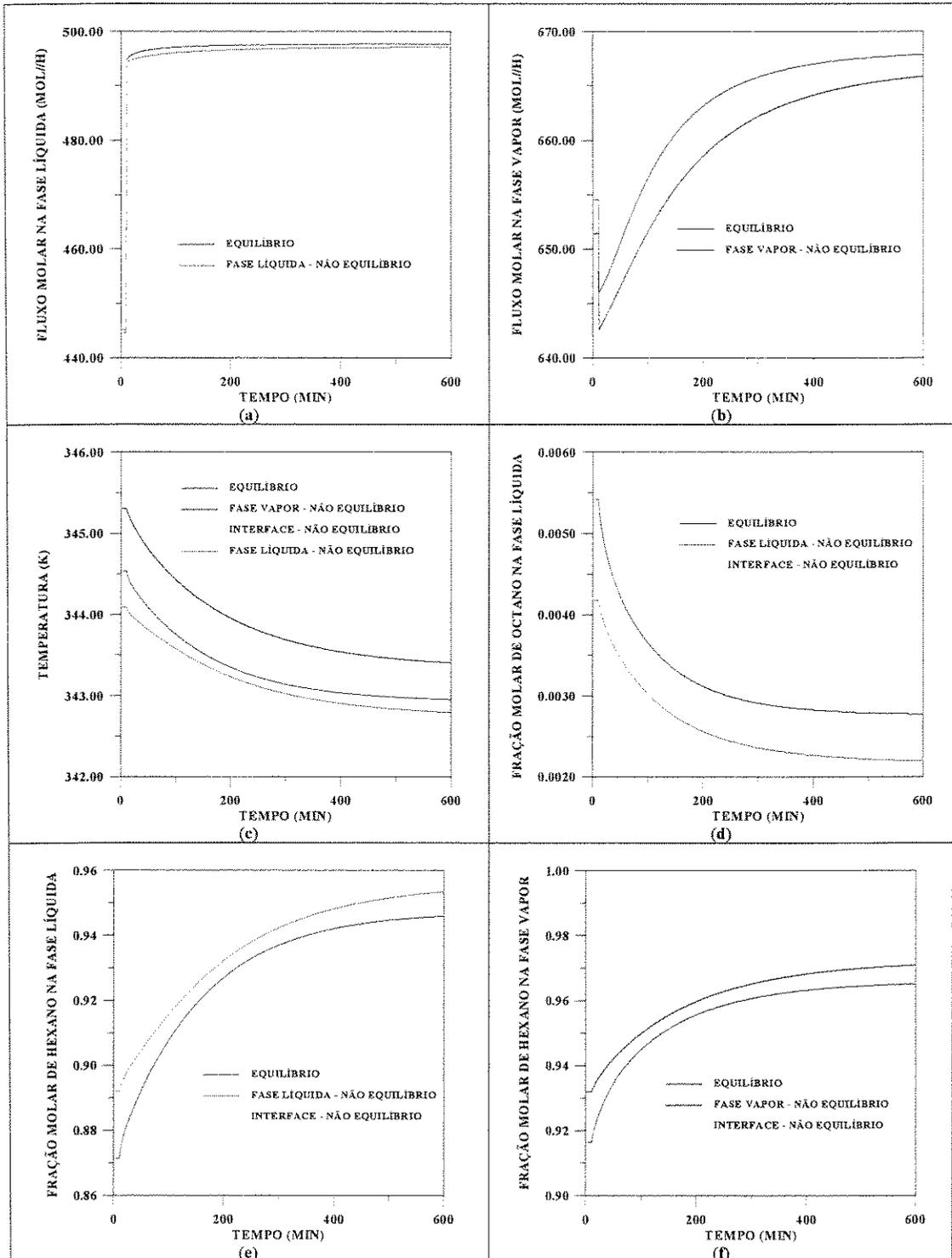


Figura 5-22- Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 19 (próximo do condensador), após um aumento na vazão de refluxo

Outra diferença constatada está nos perfis traçados na **figura 5-21**, que compara as respostas dinâmicas no estágio de alimentação. Conforme pode-se verificar nas **figuras 5-21(c,d,e,f)**, durante a simulação dinâmica, os perfis de equilíbrio em determinados momentos são superiores e em outros são inferiores aos perfis do modelo de estágios de não equilíbrio.

As **figuras 5-23, 5-24 e 5-25** mostram os perfis resultantes para as modelagens de estágios de não equilíbrio e de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência, após uma perturbação na vazão de refluxo, a qual é reduzida de 450 moles/h para 400 moles/h, para os estágios 2 (próximo do retervedor), 11 (estágio de alimentação) e 19 (próximo do condensador), respectivamente. A diminuição na vazão de refluxo acarreta uma diminuição no fluxo molar de líquido em toda a coluna (**figuras 5-23(a), 5-24(a) e 5-25(a)**).

Pode-se verificar uma diferença significativa nos perfis de fluxos molares de vapor no estágio 2, próximo do retervedor (**figura 5-23(b)**). O perfil de fluxo molar de vapor do modelo de estágios de equilíbrio aumenta bruscamente e depois diminui atingindo praticamente o valor anterior, enquanto que o fluxo do modelo de estágios de não equilíbrio aumenta bruscamente e depois diminui apenas ligeiramente, permanecendo num valor superior ao anterior.

O comportamento dinâmico apresentado após a diminuição da vazão de refluxo é o oposto do apresentado após o aumento da vazão de refluxo. Nesse caso, as frações molares de n-hexano no seio da fase vapor e na interface se afastam no topo (**figura 5-25(f)**), onde a separação é dificultada pela diminuição do refluxo, e se aproximam no fundo (**figura 5-23(f)**). Apresenta o mesmo comportamento de quando houve a diminuição na concentração de n-hexano e aumento da temperatura na alimentação (**figuras 5-19(f) e 5-17(f)**).

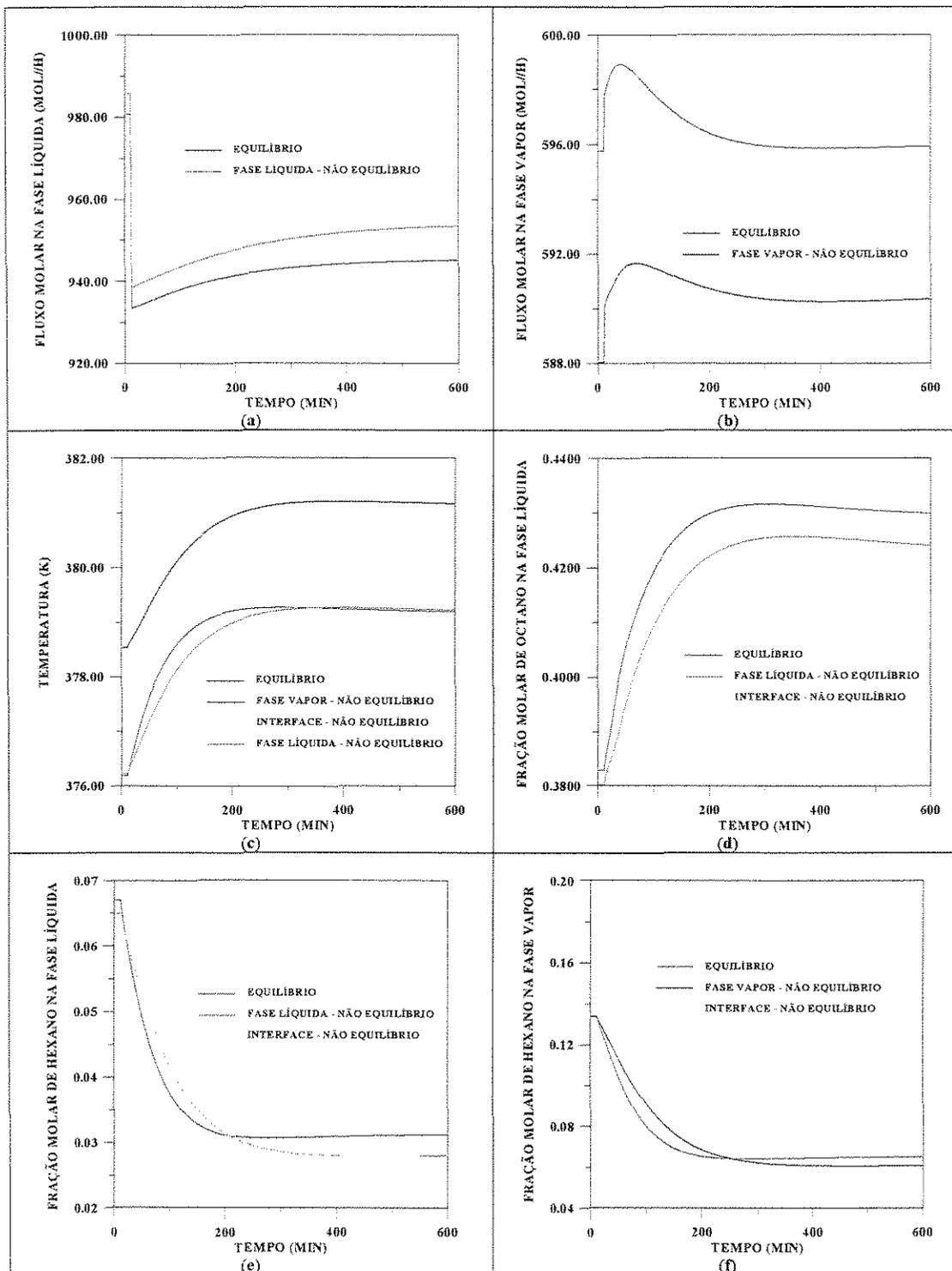


Figura 5-23- Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 2 (próximo do refeededor), após uma diminuição na vazão de refluxo

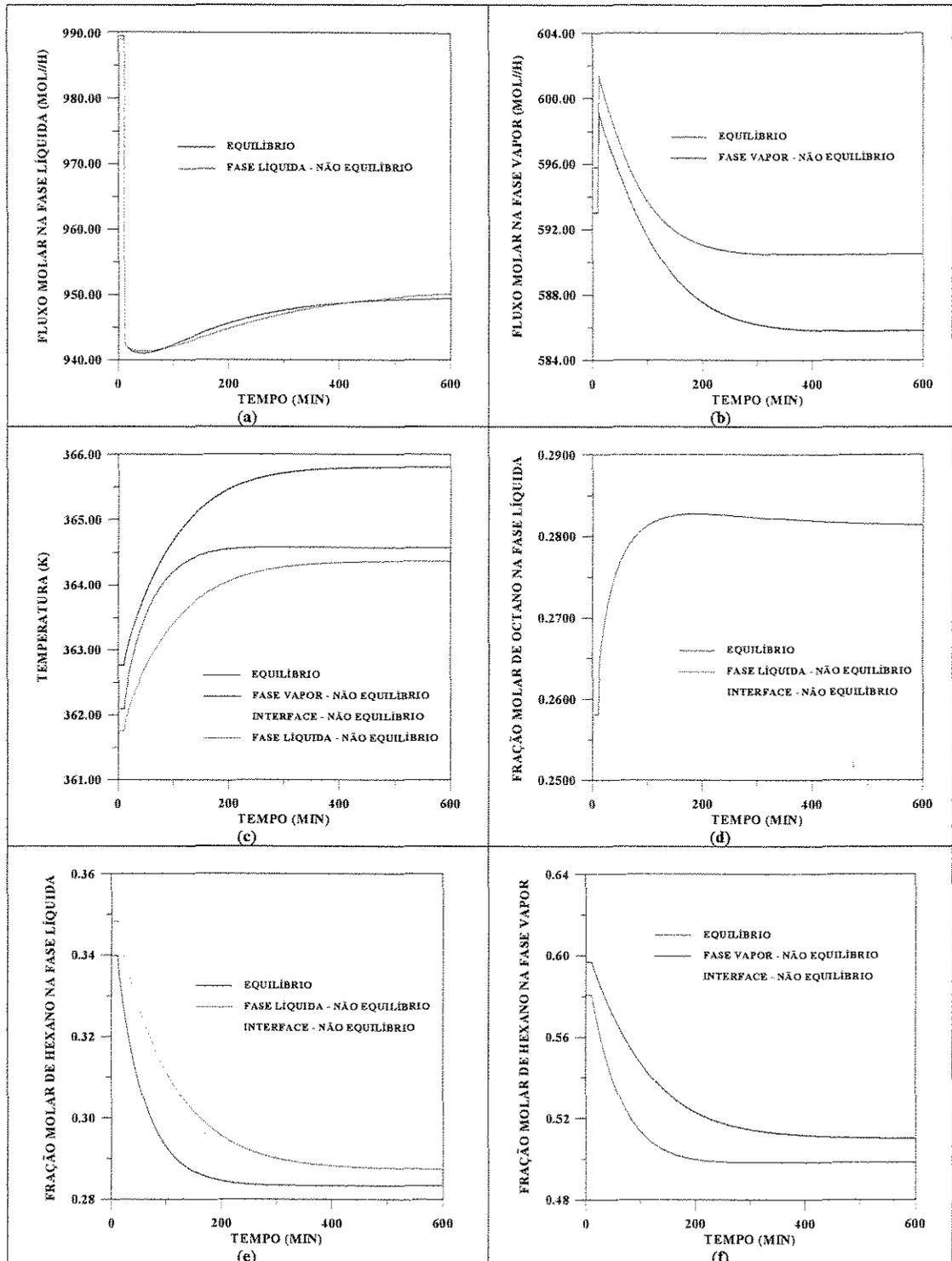


Figura 5-24- Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 11(estágio de alimentação), após uma diminuição na vazão de refluxo

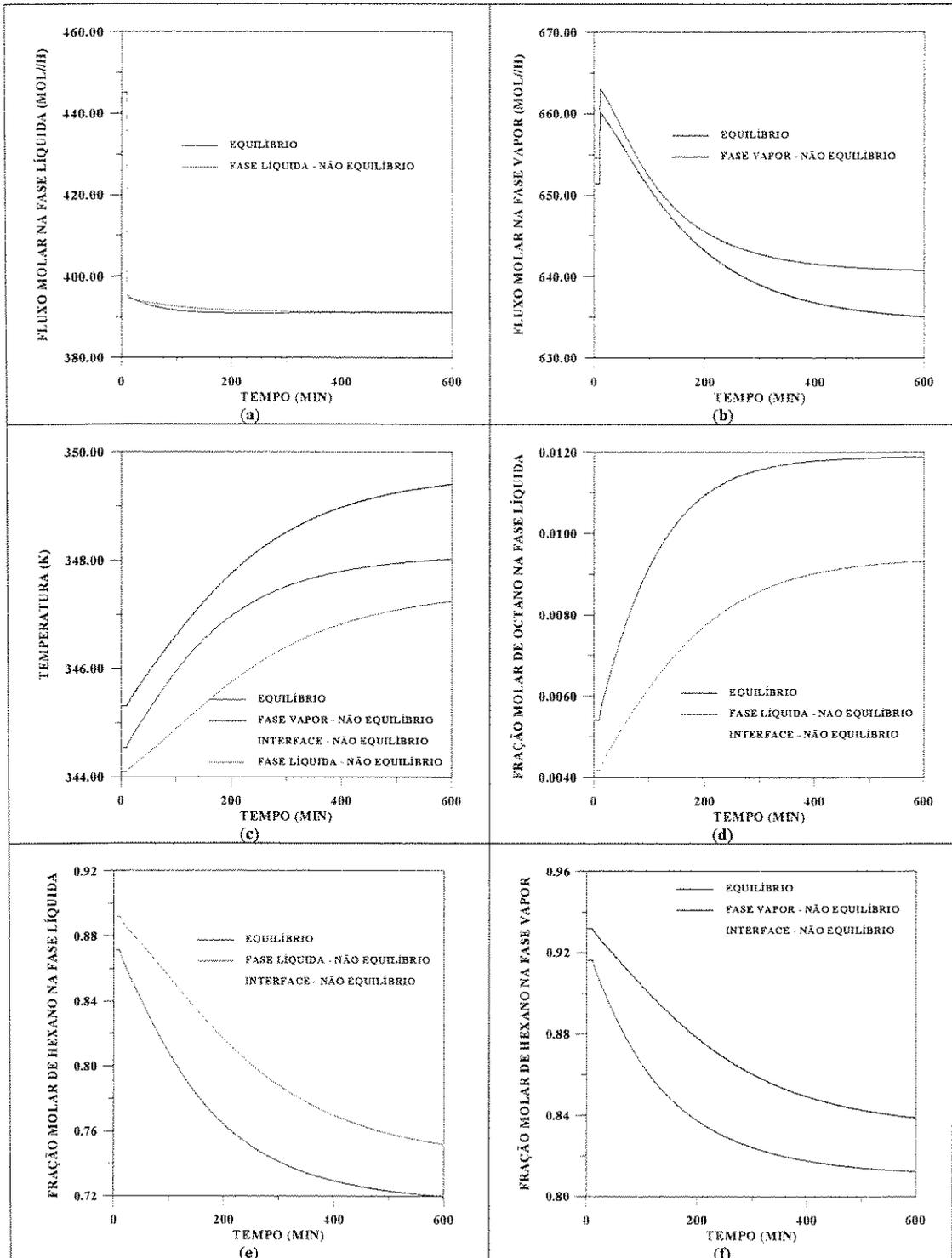


Figura 5-25- Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 19 (próximo do condensador), após uma diminuição na vazão de refluxo

Também, nesse caso, o modelo de estágios de equilíbrio atingiu o novo estado estacionário mais rapidamente que o modelo de estágios de não equilíbrio, esse comportamento é facilmente visualizado, principalmente, nas **figuras 5-23 (c,e,f)**.

5.3.2.4 - Perturbação no Calor Fornecido ao Refervedor

As **figuras 5-26, 5-27 e 5-28** mostram os perfis resultantes das modelagens de estágios de não equilíbrio e de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência, após uma perturbação na quantidade de calor fornecido ao refervedor que é aumentada em 10%, nos estágios 2 (próximo do refervedor), 11(estágio de alimentação) e 19 (próximo do condensador), respectivamente.

Com o aumento na quantidade de calor fornecida à coluna, mais líquido é vaporizado; há, portanto, um aumento no fluxo molar de vapor em toda coluna (**figuras 5-26(b), 5-27(b) e 5-28(b)**), em relação ao estado estacionário anterior. Há, também, o aumento da temperatura em toda a coluna (**figuras 5-26(a), 5-27(a) e 5-28(a)**) e conseqüente diminuição da concentração de hexano, componente mais volátil, no topo (**figura 5-28(f)**). Um aumento na quantidade de calor aumenta a vaporização inclusive do componente menos volátil (**figuras 5-26(d), 5-27(d) e 5-28(d)**). Nesse caso, as frações molares de hexano no seio da fase vapor e na interface se aproximam no fundo (**figura 5-26(f)**) e se afastam no topo (**figura 5-28(f)**). Ocorre o mesmo que da diminuição da vazão de **refluxo (figuras 5-23(f) e 5-25(f))**.

Também, nesse caso, o modelo de equilíbrio atinge o novo estado estacionário com mais rapidez que o modelo de não equilíbrio.

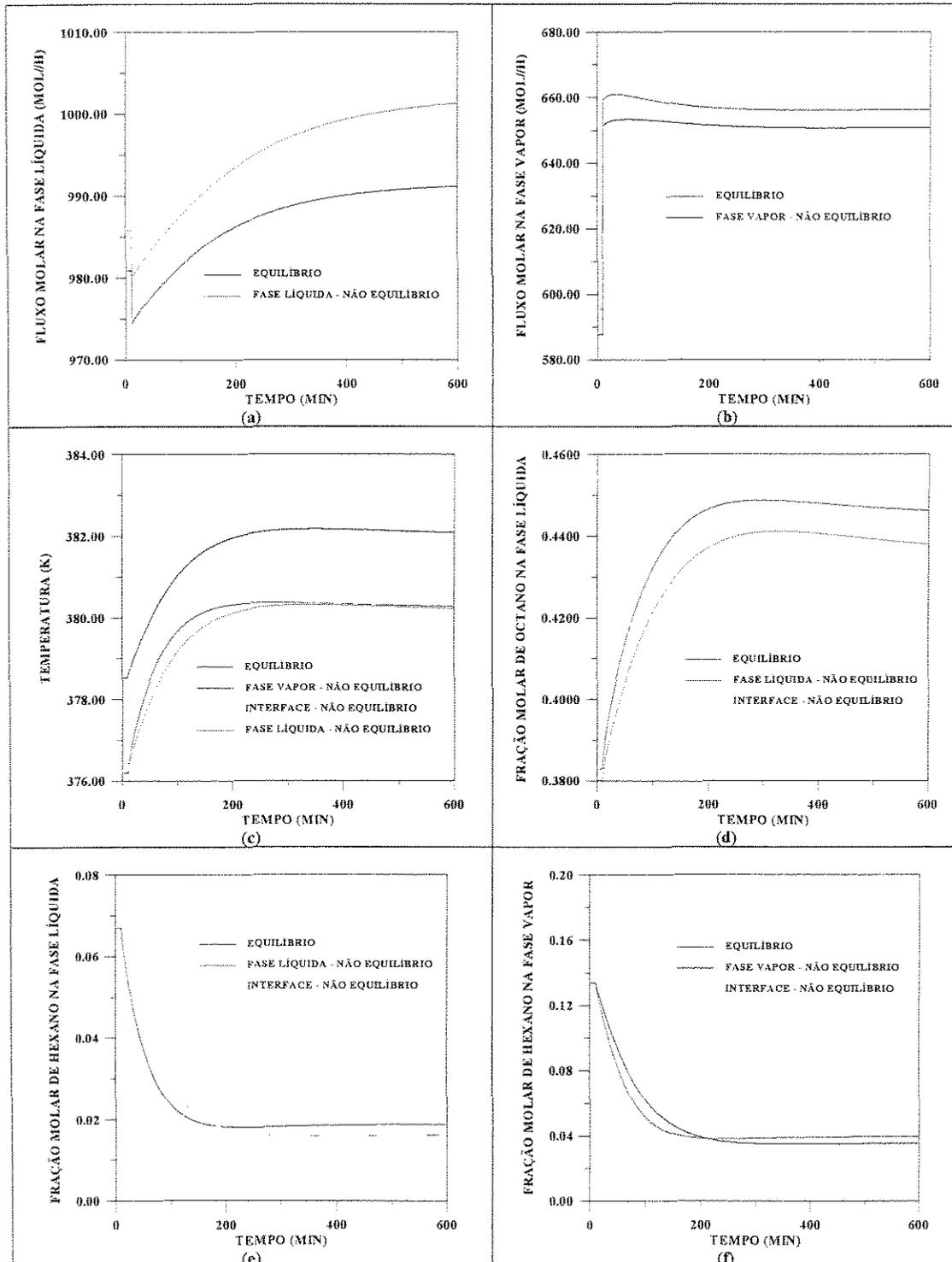


Figura 5-26- Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 2 (próximo do refeedor), após um aumento no calor fornecido ao refeedor

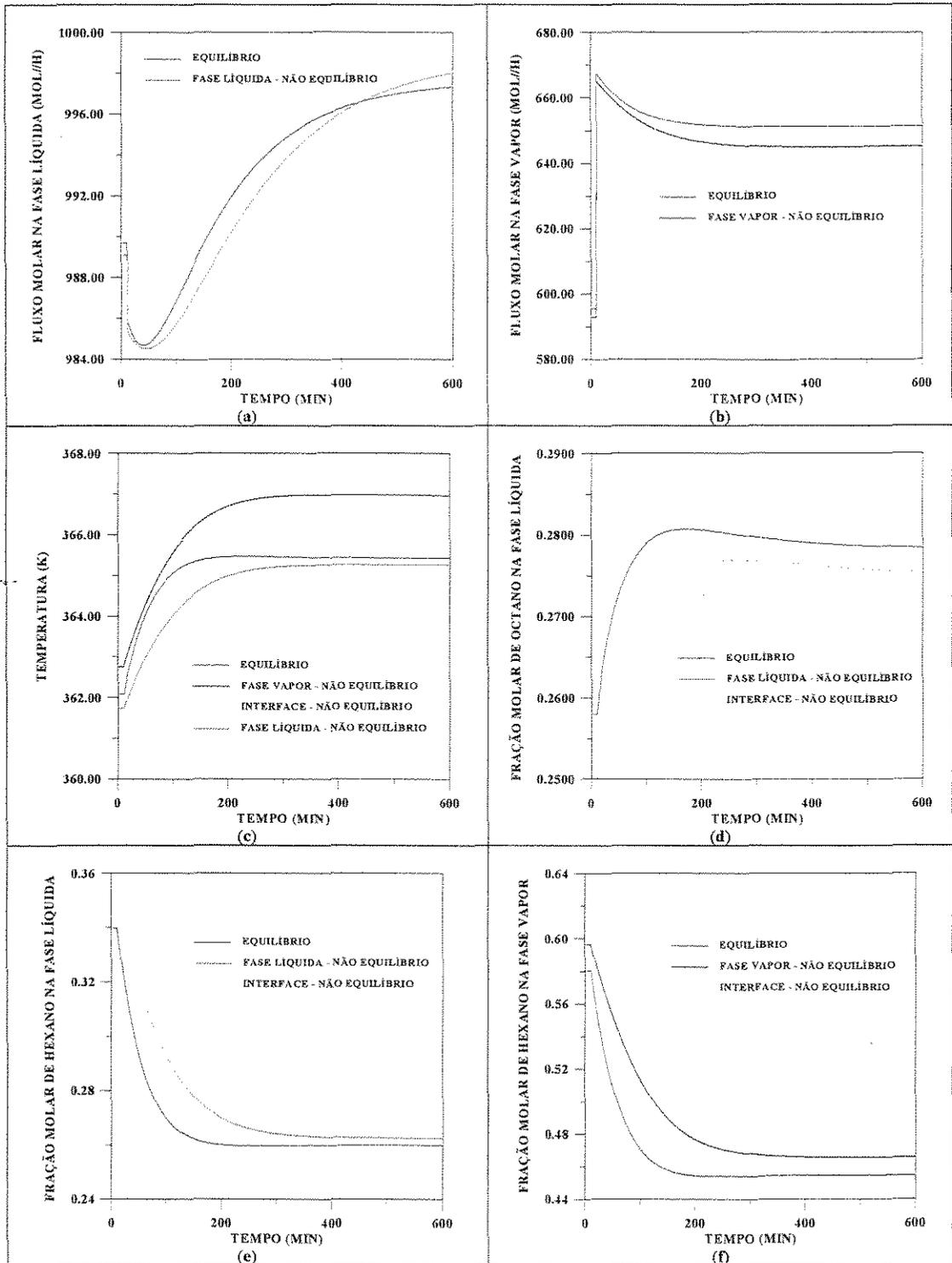


Figura 5-27- Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 11(estágio de alimentação), após um aumento no calor fornecido ao refeedor

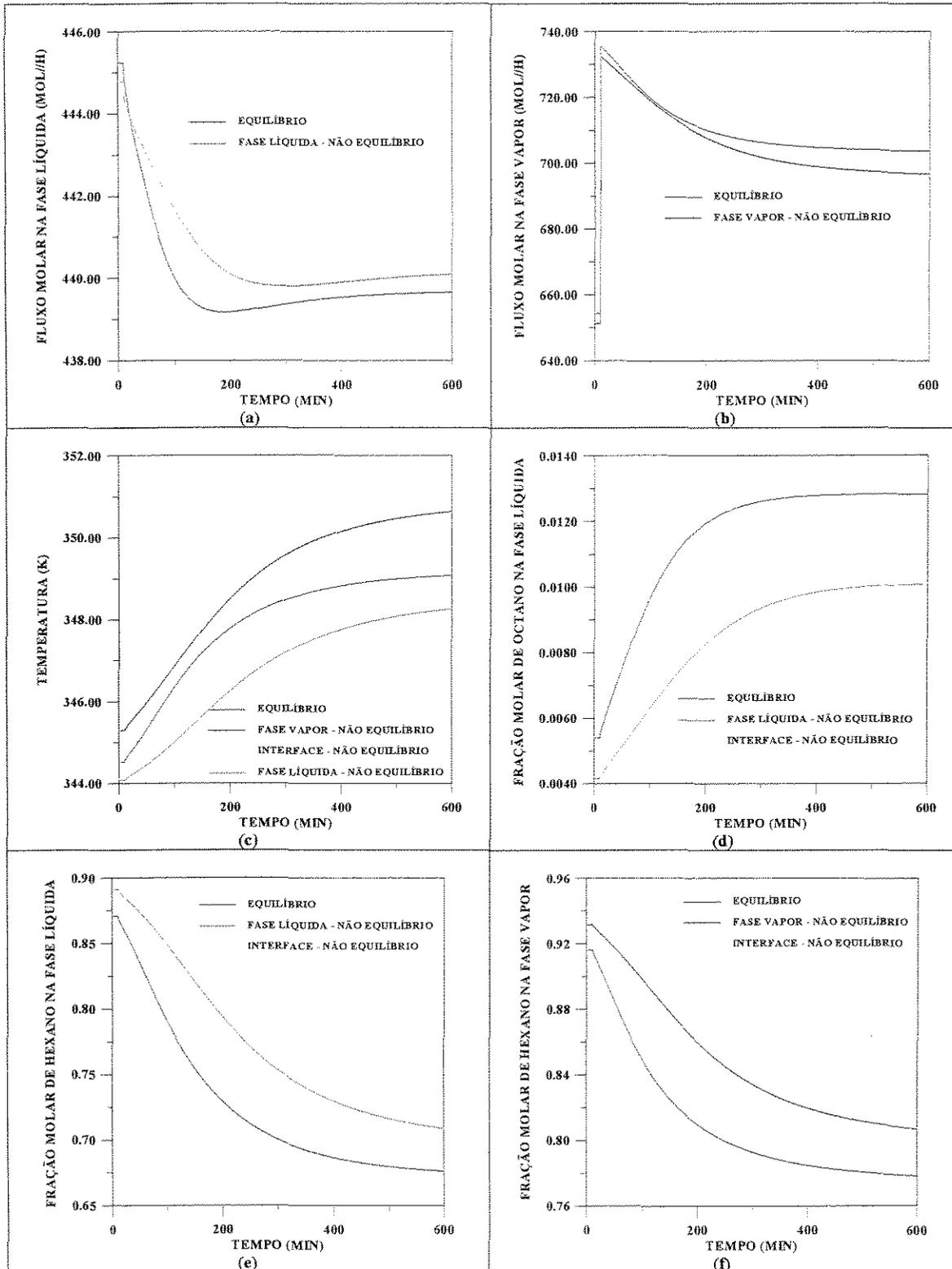


Figura 5-28- Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 19 (próximo do condensador), após um aumento no calor fornecido ao refeedor

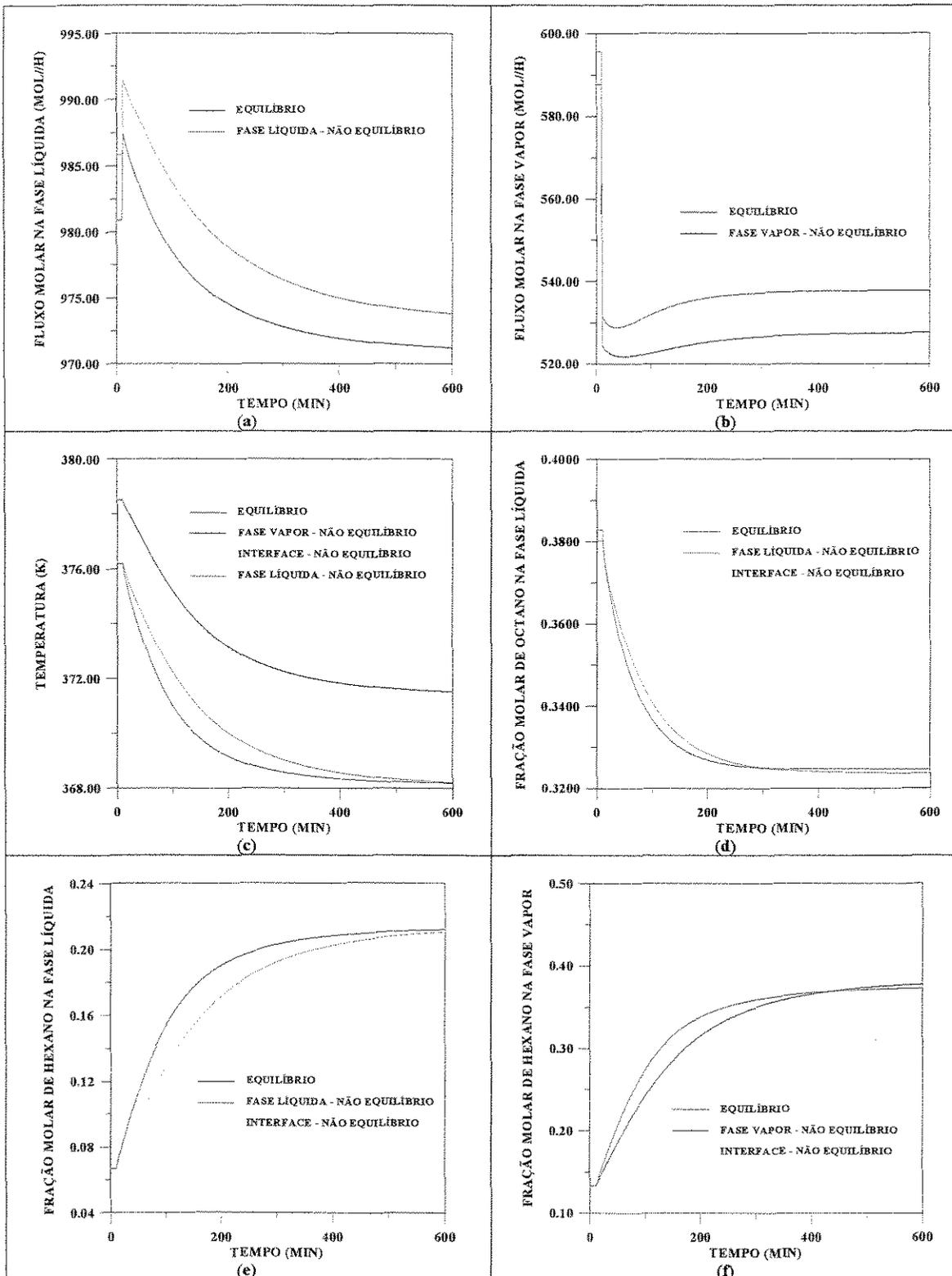


Figura 5-29- Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 2 (próximo do refeededor), após uma diminuição no calor fornecido ao refeededor

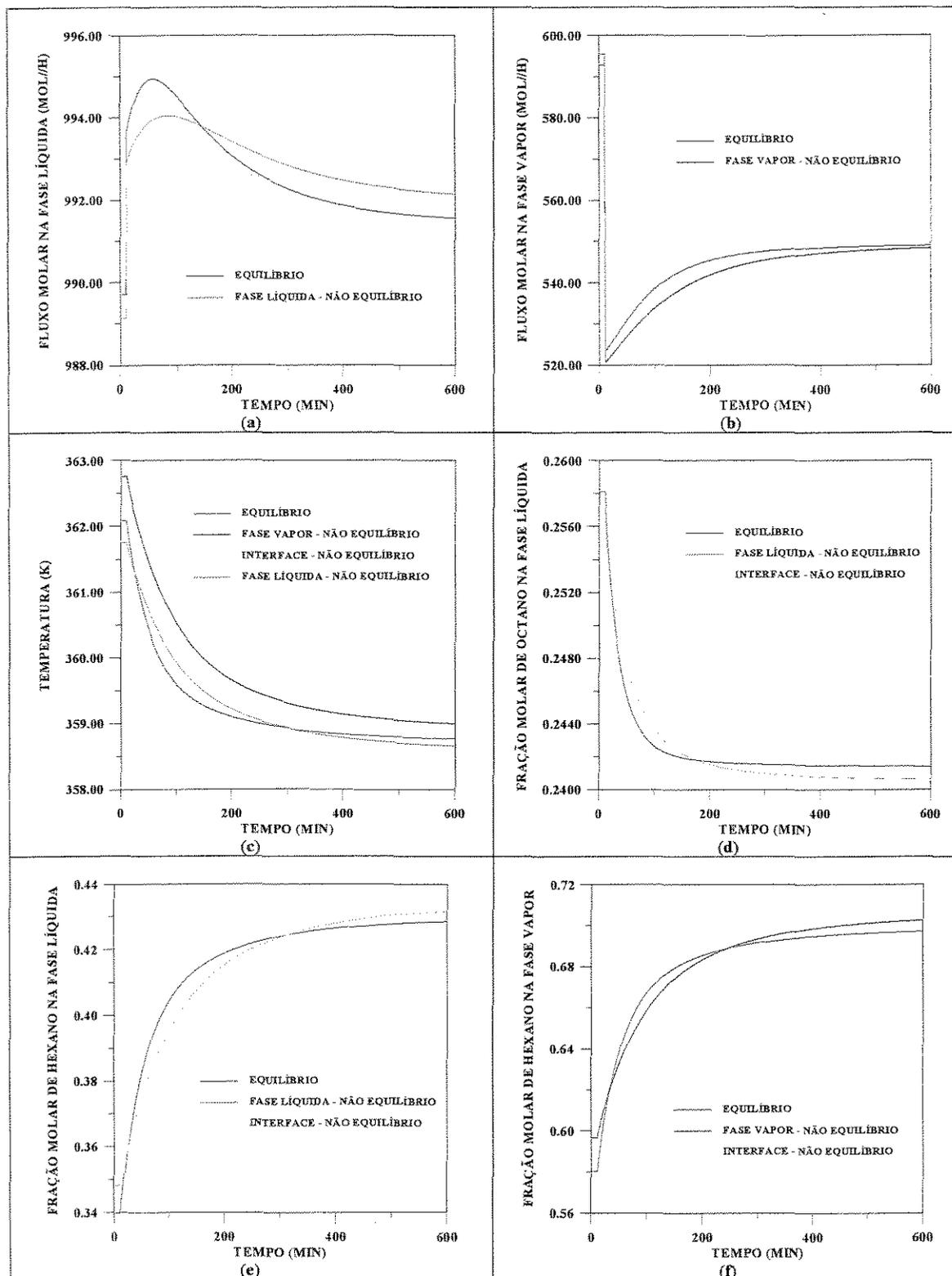


Figura 5-30- Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 11 (estágio de alimentação), após uma diminuição no calor fornecido ao refervedor

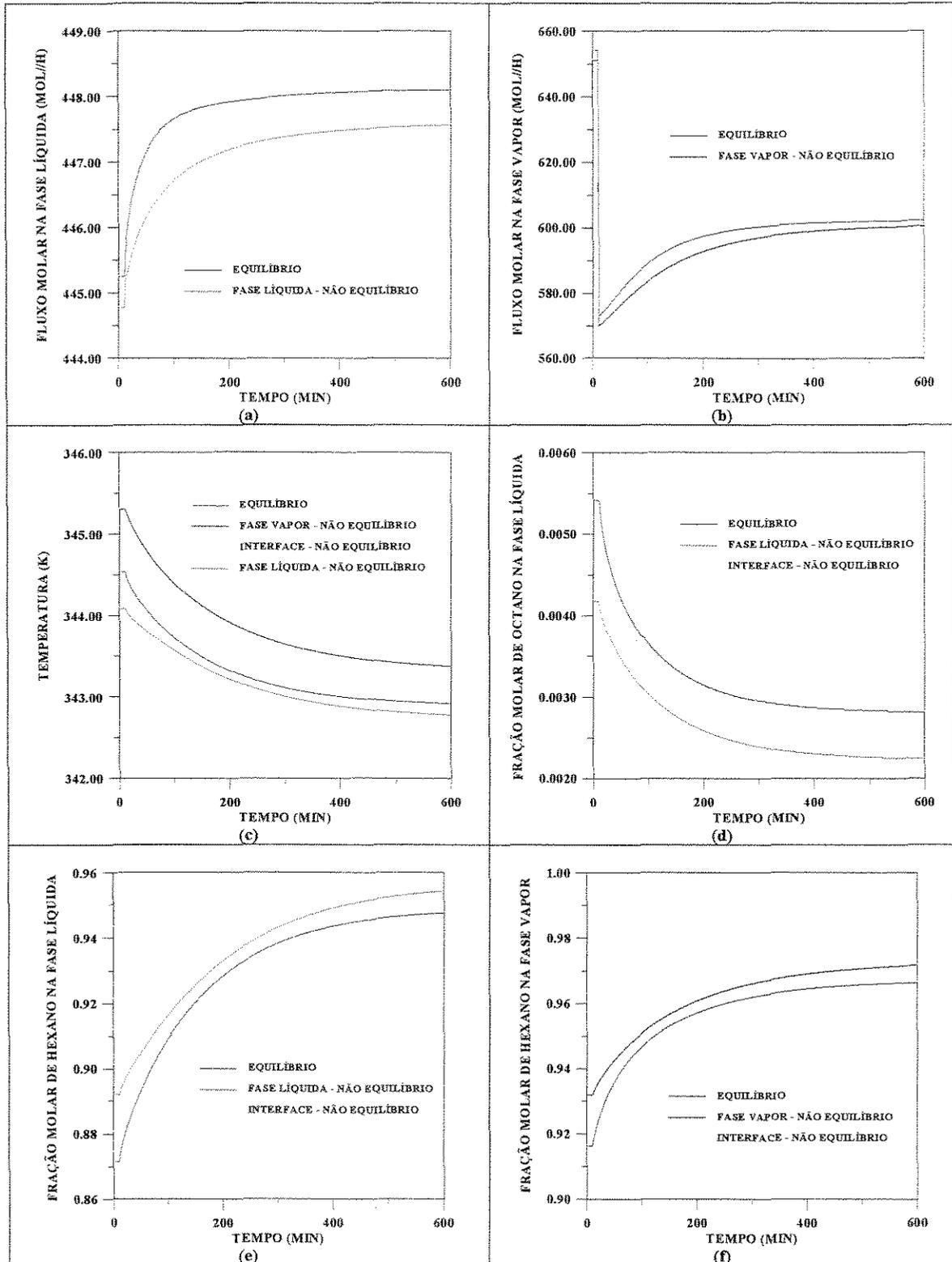


Figura 5-31- Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 19 (próximo do condensador), após uma diminuição no calor fornecido ao refeedor

As **figuras 5-29, 5-30 e 5-31** mostram os perfis resultantes das modelagens de estágios de não equilíbrio e de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência, após uma perturbação na quantidade de calor fornecido ao refeedor que é reduzida em 10%, nos estágios 2 (próximo do refeedor), 11 (estágio de alimentação) e 19 (próximo do condensador), respectivamente. As respostas dinâmicas são inversas das obtidas com o aumento da quantidade de calor no refeedor e similares às obtidas após o aumento na vazão de refluxo.

Em alguns estágios, após a perturbação no calor do refeedor, verificou-se que, apesar de inicialmente a modelagem de estágios de equilíbrio ter valores superiores (**figuras 5-29(d) e 5-30(d)**) ou inferiores (**5-30(e,f)**) ao da modelagem de estágios de não equilíbrio, durante o período transiente existem pontos onde os perfis se cruzam.

Outra diferença na resposta dinâmica está no perfil de fluxo molar de líquido no estágio de alimentação (**figura 5-30(a)**), onde o valor inicial do fluxo molar de líquido na modelagem de equilíbrio é superior ao da modelagem de não equilíbrio, entretanto, após a perturbação, converge para um valor inferior.

5.3.3 – Perturbações em Sistemas com Diferentes Especificações

Verificou-se no item 5.3.2, os perfis após perturbações para um sistema onde a especificação era calor no refeedor e vazão de refluxo.

Considerando-se a possibilidade de outras especificações, comparou-se os perfis das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com eficiência de 50% em cada estágio, considerando outras duas especificações:

- Especificação 1 - razão de refluxo e vazão de destilado.
- Especificação 2 - vazão de destilado e fração molar de hexano no destilado.

5.3.3.1 – Especificação 1 - razão de refluxo e vazão de destilado

No caso de se especificar a razão de refluxo ($RFLX=1$) e a vazão de destilado (100 moles/h), considerando-se os dados da **tabela 5-1**, o estágio ótimo de alimentação para a modelagem de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência é o estágio 6, pois é o que requer uma menor quantidade de energia no refeedor para obter a mesma especificação.

A coincidência dos perfis das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência para o sistema, no estado estacionário, antes da perturbação, foi verificada no item 3.3.7 deste trabalho. Os perfis resultantes, foram bem próximos, bem mais coincidentes que os perfis do sistema anterior com especificação de calor no refeedor e vazão de refluxo.

As **figuras 5-32, 5-33 e 5-34** mostram os perfis após um aumento de 5% na vazão de alimentação para o caso estudo com especificação de razão de refluxo e vazão de destilado, para os estágios 2 (próximo do refeedor), 6 (estágio de alimentação) e 19 (próximo do condensador), respectivamente.

Pelas **figuras 5-32, 5-33 e 5-34**, pode-se verificar que, nesse caso, o aumento na vazão de alimentação praticamente não teve qualquer influência na coluna, principalmente na região de retificação; somente do estágio de alimentação para baixo, houve o aumento no fluxo molar de líquido (**figuras 5-32(a) e 5-33(a)**).

Pelos perfis mostrados fica evidente que o aumento feito na vazão de alimentação, para essa especificação, não acarretou grandes alterações nos perfis da coluna, a resposta dinâmica foi bem rápida. Para essa especificação, não se verificou uma diferença na resposta dinâmica das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio, como se observou quando a especificação era calor no refeedor e vazão de refluxo.

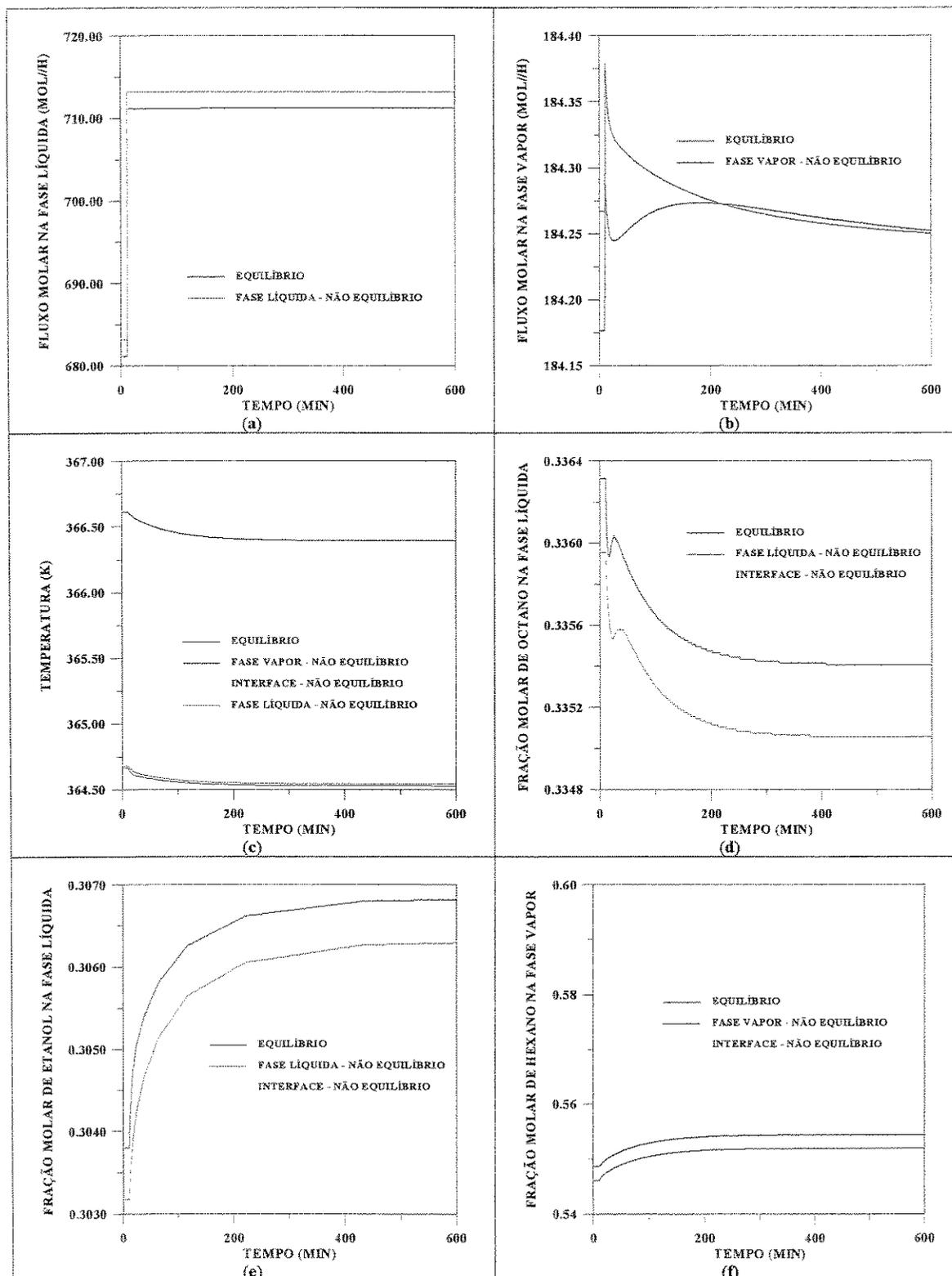


Figura 5-32- Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 2 (próximo do refeededor), após um aumento na vazão de alimentação, para a especificação 1

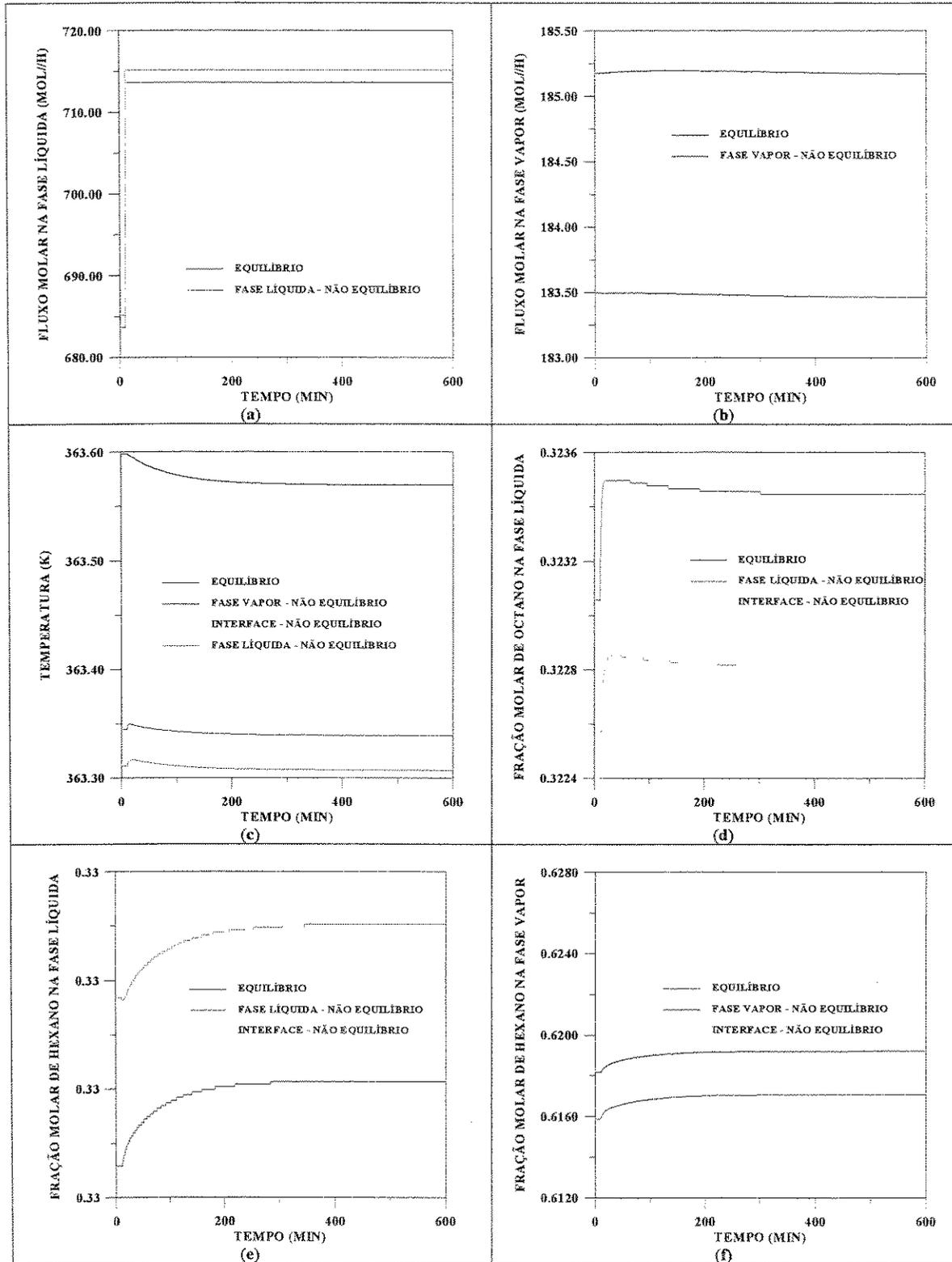


Figura 5-33- Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 6 (estágio de alimentação), após um aumento na vazão de alimentação, para a especificação 1

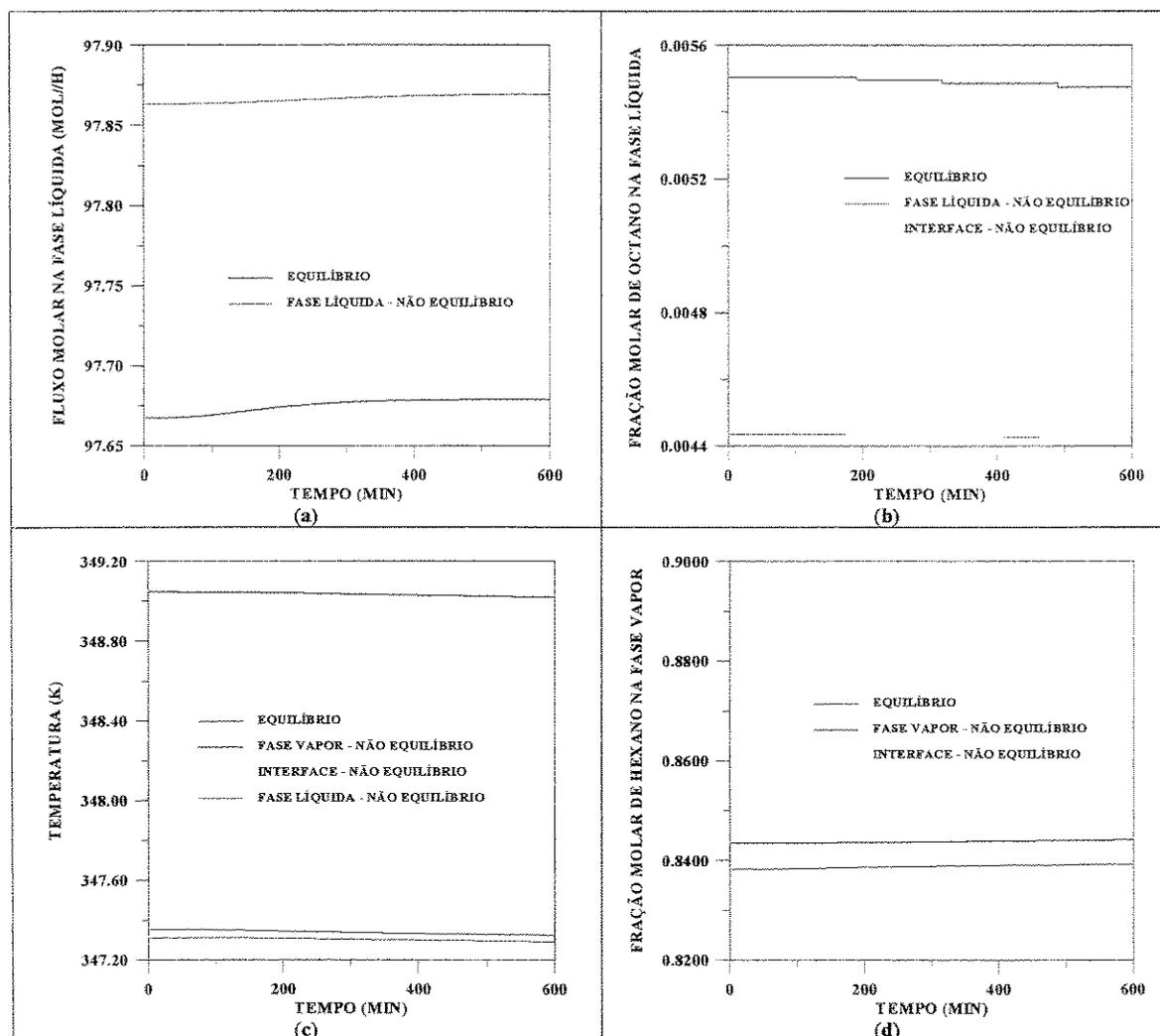


Figura 5-34- Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 19 (próximo do condensador), após um aumento na vazão de alimentação, para a especificação 1

Na **figura 5-32(b)** pode-se verificar uma diferença nos perfis dinâmicos de fluxo molar na fase vapor, entre os modelos de estágios de equilíbrio e não equilíbrio.

As **figuras 5-35, 5-36 e 5-37** comparam os perfis dinâmicos após a diminuição de 5% na vazão de alimentação para os estágios 2 (próximo do refeedor), 6 (estágio de alimentação) e 19 (próximo do condensador), respectivamente.

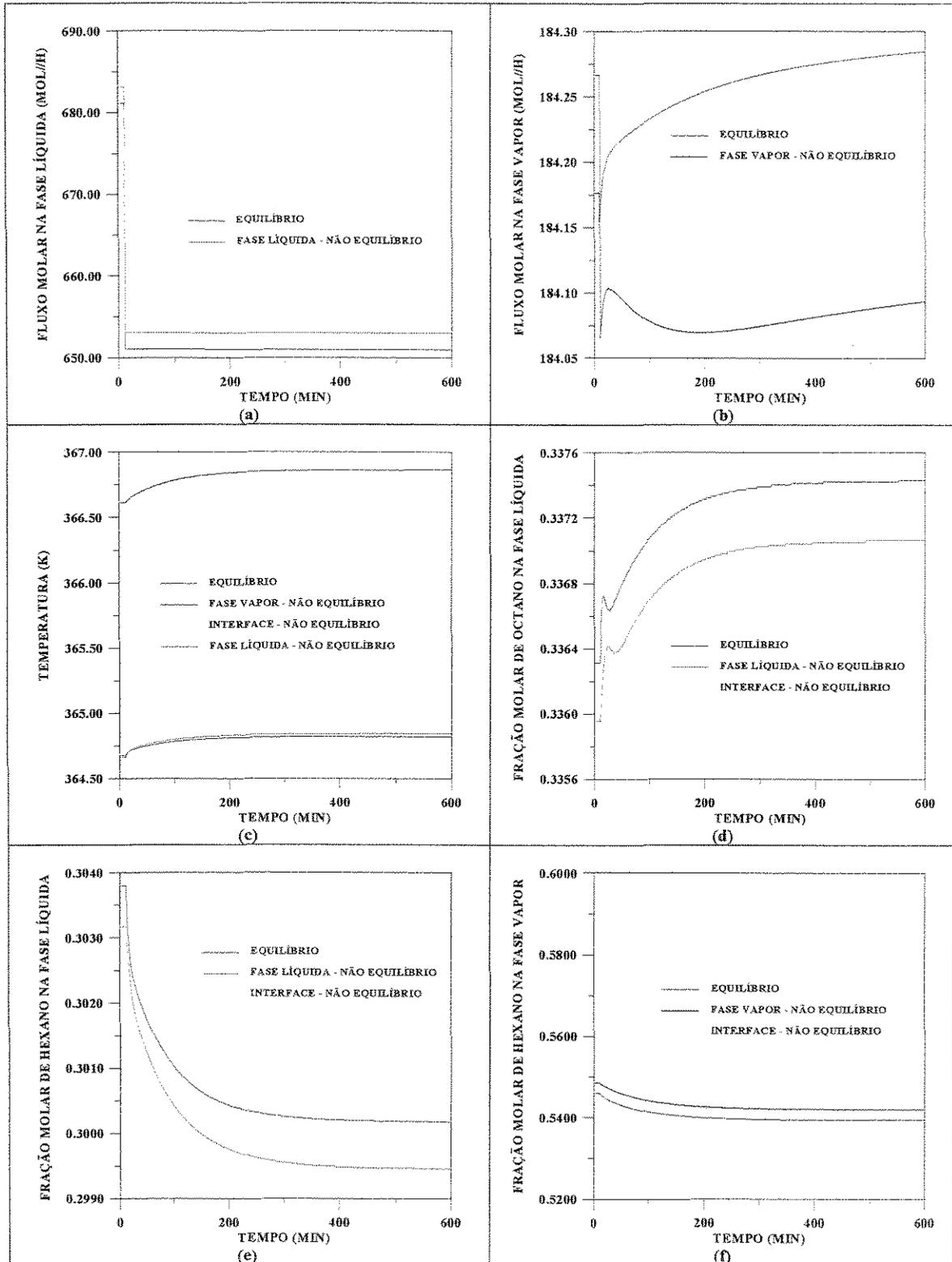


Figura 5-35 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 2 (próximo do refeedor), após uma diminuição na vazão de alimentação, para a especificação 1

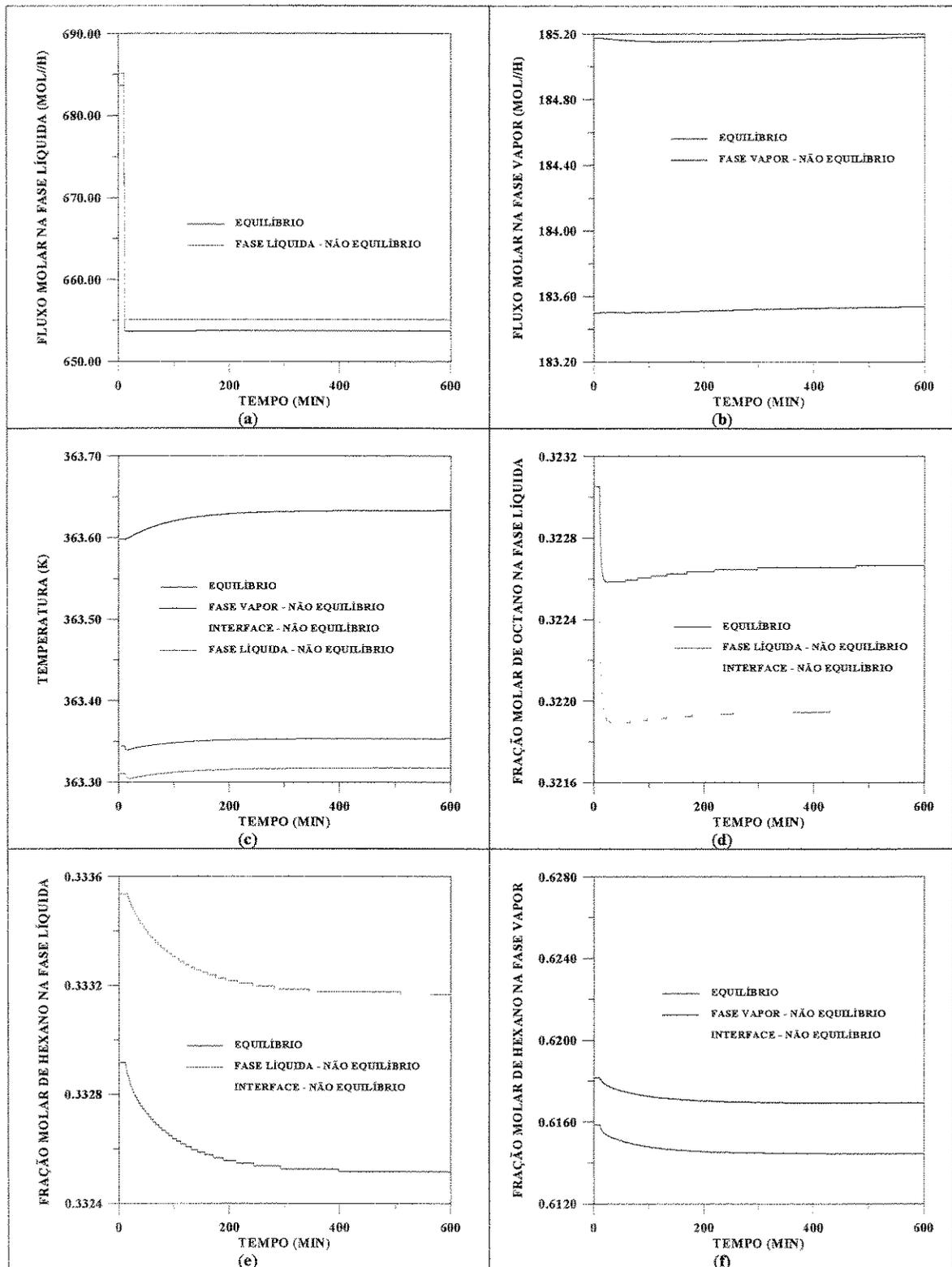


Figura 5-36- Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 6 (estágio de alimentação), após uma diminuição na vazão de alimentação, para a especificação 1

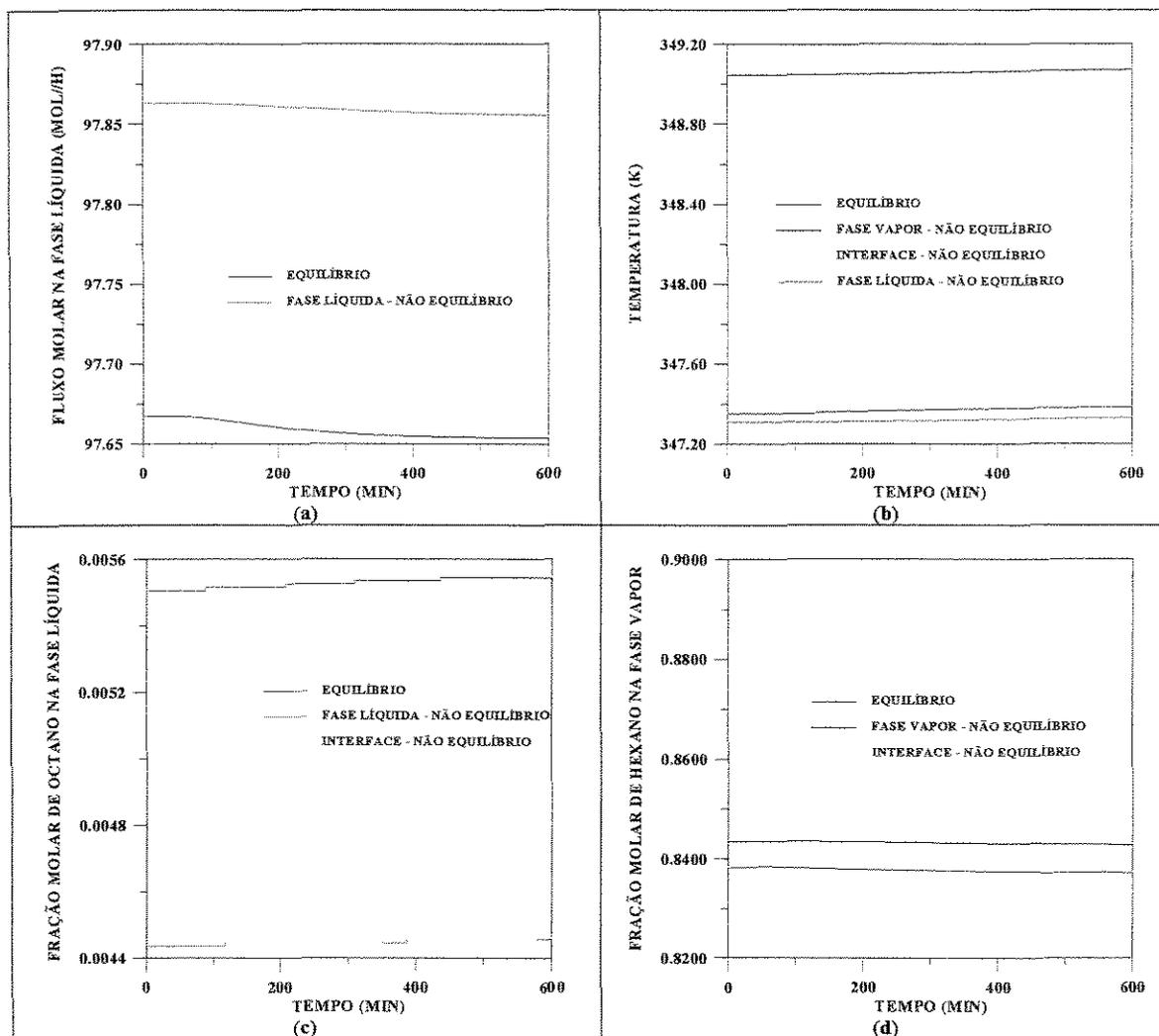


Figura 5-37- Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 19 (próximo do condensador), após uma diminuição na vazão de alimentação, para a especificação 1

A diminuição na vazão de alimentação, para essa especificação, também não altera os perfis no topo, e, pouco altera no resto da coluna, apenas o fluxo molar de líquido é reduzido do estágio de alimentação ao fundo da coluna (figuras 5-35(a) e 5-36(a)).

Nos perfis de fluxo molar na fase vapor, no estágio 2 (figura 5-35(b)), pode-se verificar que, para o modelo de equilíbrio, o fluxo molar de vapor aumenta após uma brusca redução, enquanto que na modelagem de estágio de não equilíbrio, há uma oscilação maior,

mas o fluxo estabiliza em um valor menor que o inicial.

Para essa especificação e, mais especificamente para a perturbação na vazão de alimentação, as respostas dinâmicas são bastantes rápidas, sendo o novo estado estacionário atingido rapidamente.

5.3.3.2 – Especificação 2 – vazão de destilado e fração molar de n-hexano no destilado

No caso de se especificar vazão de destilado (100 moles/h) e fração molar de n-hexano no destilado (0,99), considerando-se os dados da **tabela 5-1**, o estágio ótimo para as modelagens de estágios de não equilíbrio e de equilíbrio é o estágio 6, pois é o que requer uma menor quantidade de energia no refeedor para obter a mesma especificação.

Também para esse caso, foi mostrado no item 3.3.7, os perfis no estado estacionário, para verificar a proximidade dos perfis resultantes da modelagem de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência.

Simulou-se, então, utilizando os programas DINAMICO e DISNOD, o sistema, após uma perturbação de 5% na vazão de alimentação. Esta especificação é a mais difícil de convergir das especificações apresentadas.

As **figuras 5-38, 5-39 e 5-40** comparam os perfis das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência para um sistema com especificação de vazão de destilado e fração molar de n-hexano no destilado, após um aumento na vazão de alimentação, nos estágios 2 (próximo ao refeedor), 6 (estágio de alimentação) e 19 (próximo ao condensador).

Pelas **figuras 5-38, 5-39 e 5-40** pode-se verificar pouca alteração nos perfis da coluna após o aumento da vazão, praticamente todo o líquido a mais que entra na coluna, vai para o fundo (**figura 5-38(a)**).

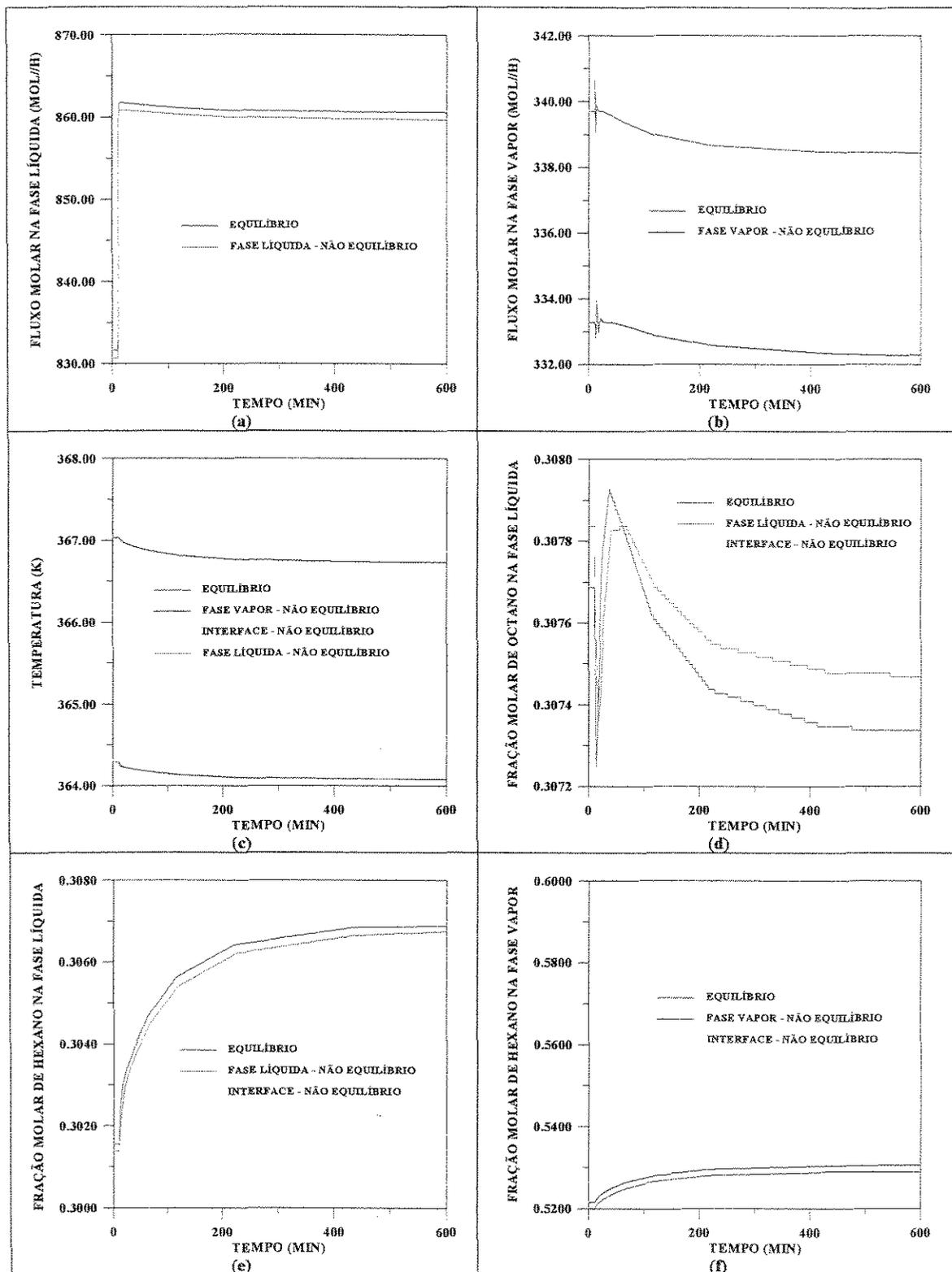


Figura 5-38- Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 2 (próximo do reservador), após um aumento na vazão de alimentação, para a especificação 2

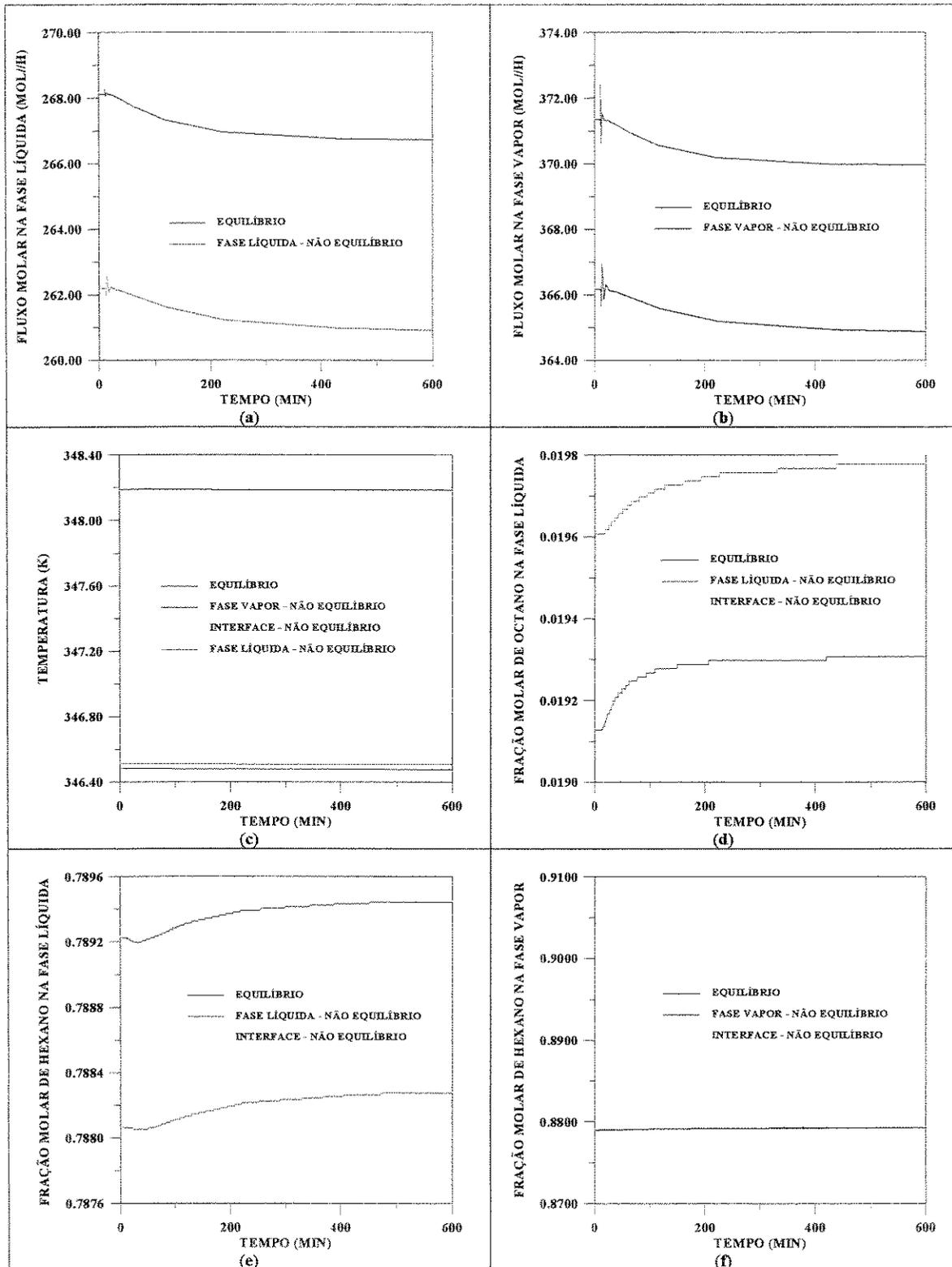


Figura 5-39- Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 6 (estágio de alimentação), após um aumento na vazão de alimentação, para a especificação 2

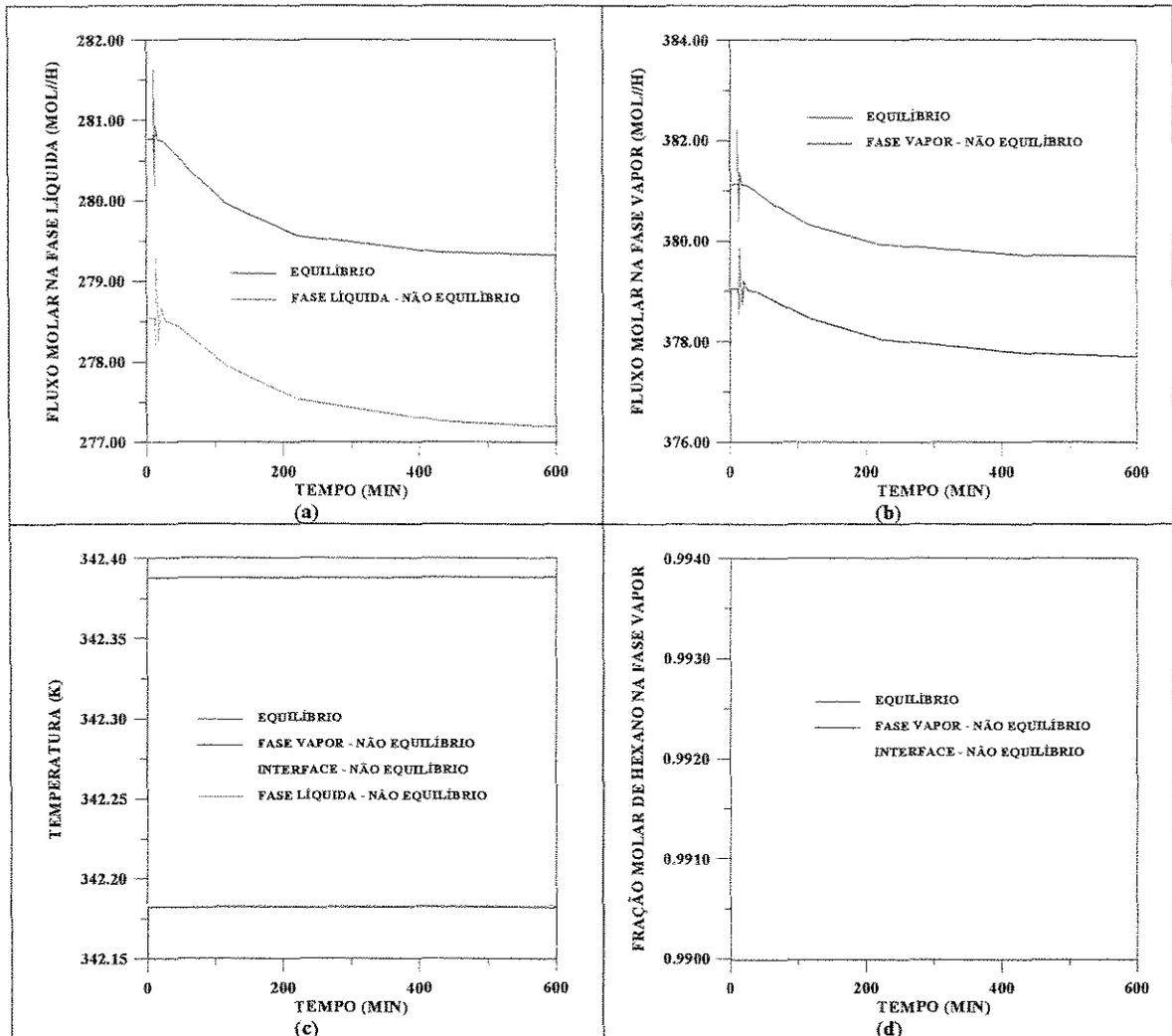


Figura 5-40- Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 19 (próximo do condensador), após um aumento na vazão de alimentação, para a especificação 2

As figuras 5-41, 5-42 e 5-43 mostram os perfis dinâmicos após uma perturbação negativa na vazão, ou seja, uma diminuição na vazão de alimentação em 5% , nos estágios 2 (próximo do refeedor), 6 (estágio de alimentação) e 19 (próximo do condensador), respectivamente.

Pode-se verificar nos resultados obtidos, uma oscilação causada pela perturbação, para manter a mesma especificação de pureza e vazão de destilado.

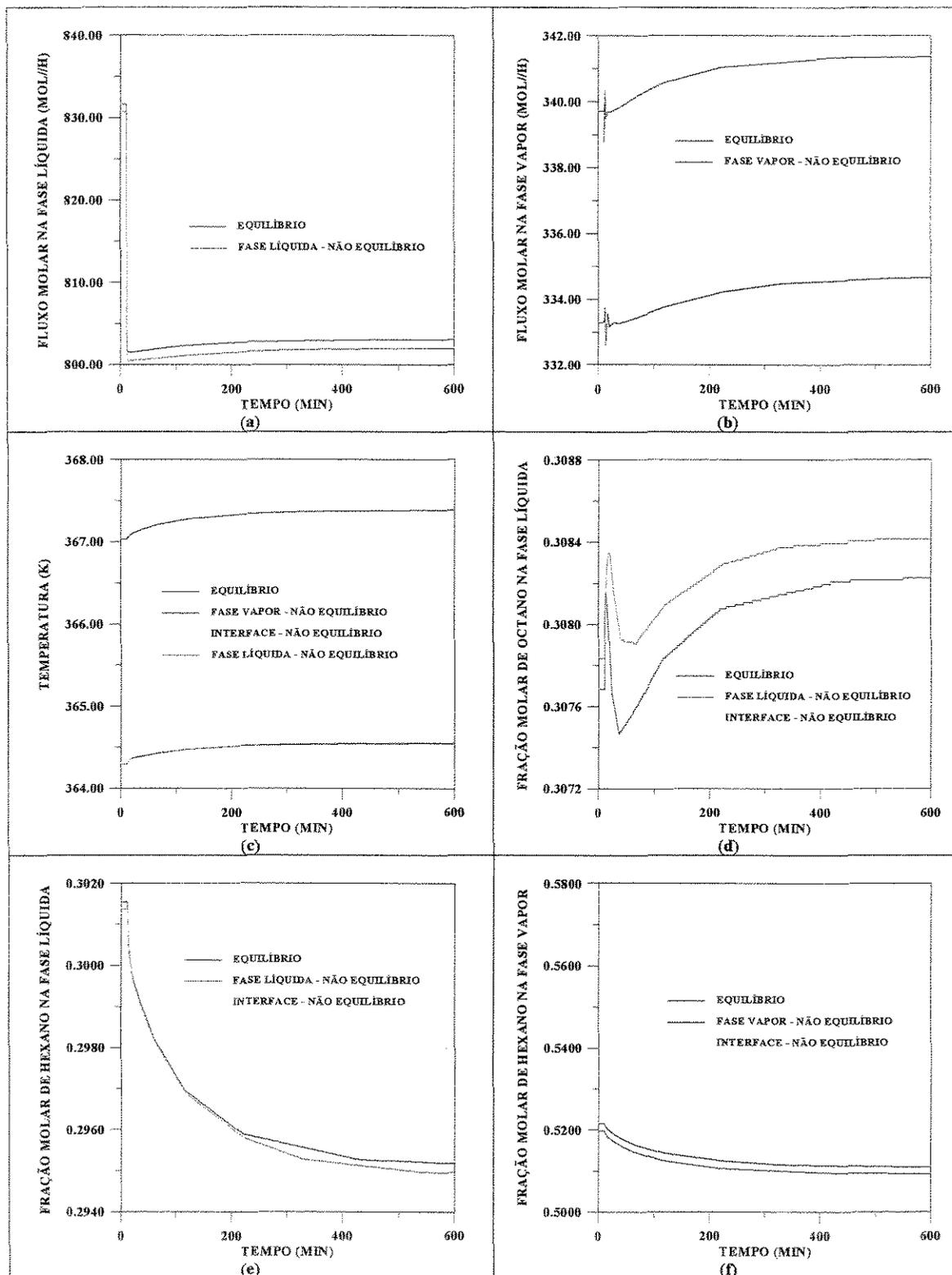


Figura 5-41- Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 2 (próximo do referedor), após uma diminuição na vazão de alimentação, para a especificação 2

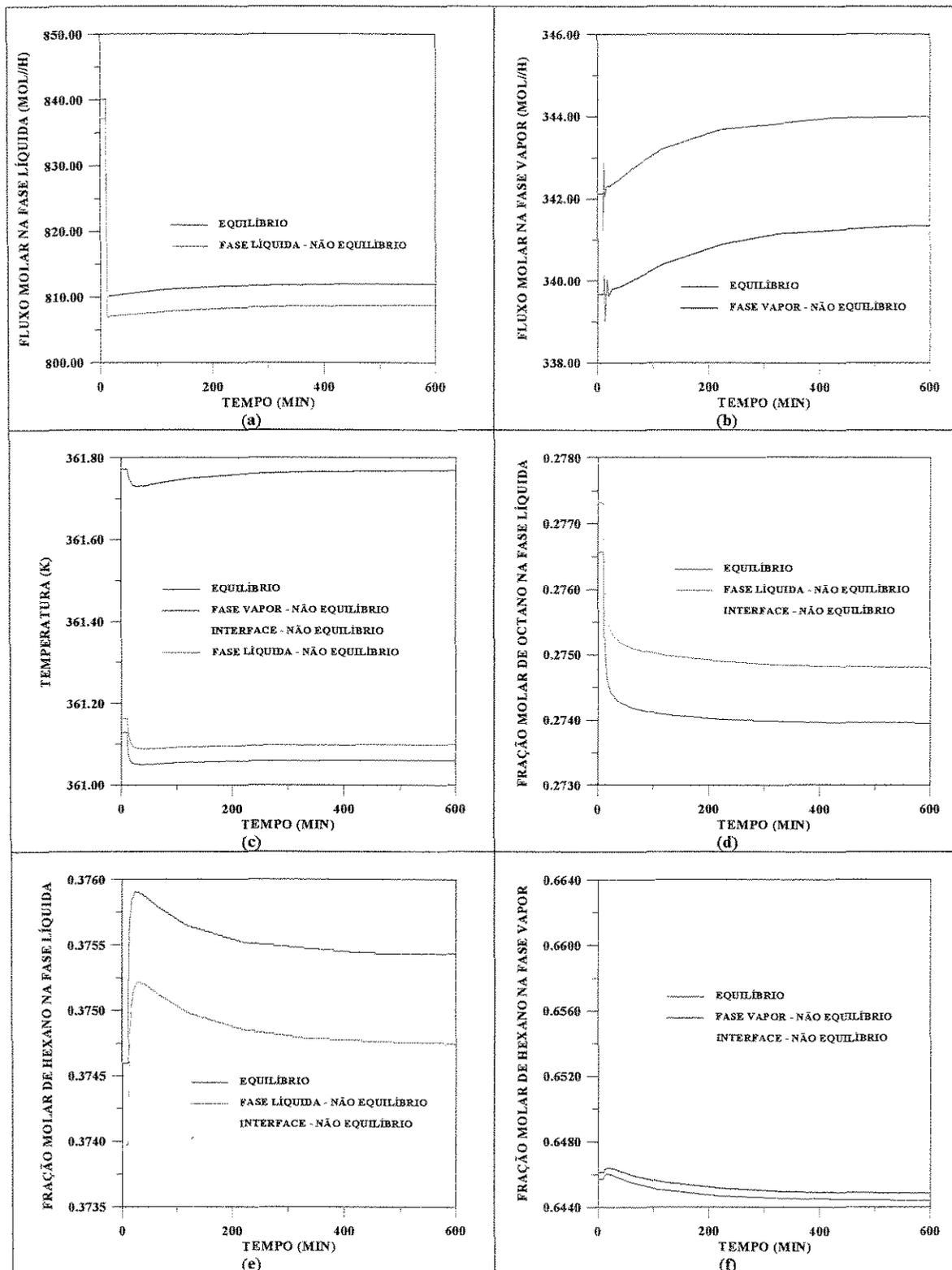


Figura 5-42- Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 6 (estágio de alimentação), após uma diminuição na vazão de alimentação, para a especificação 2

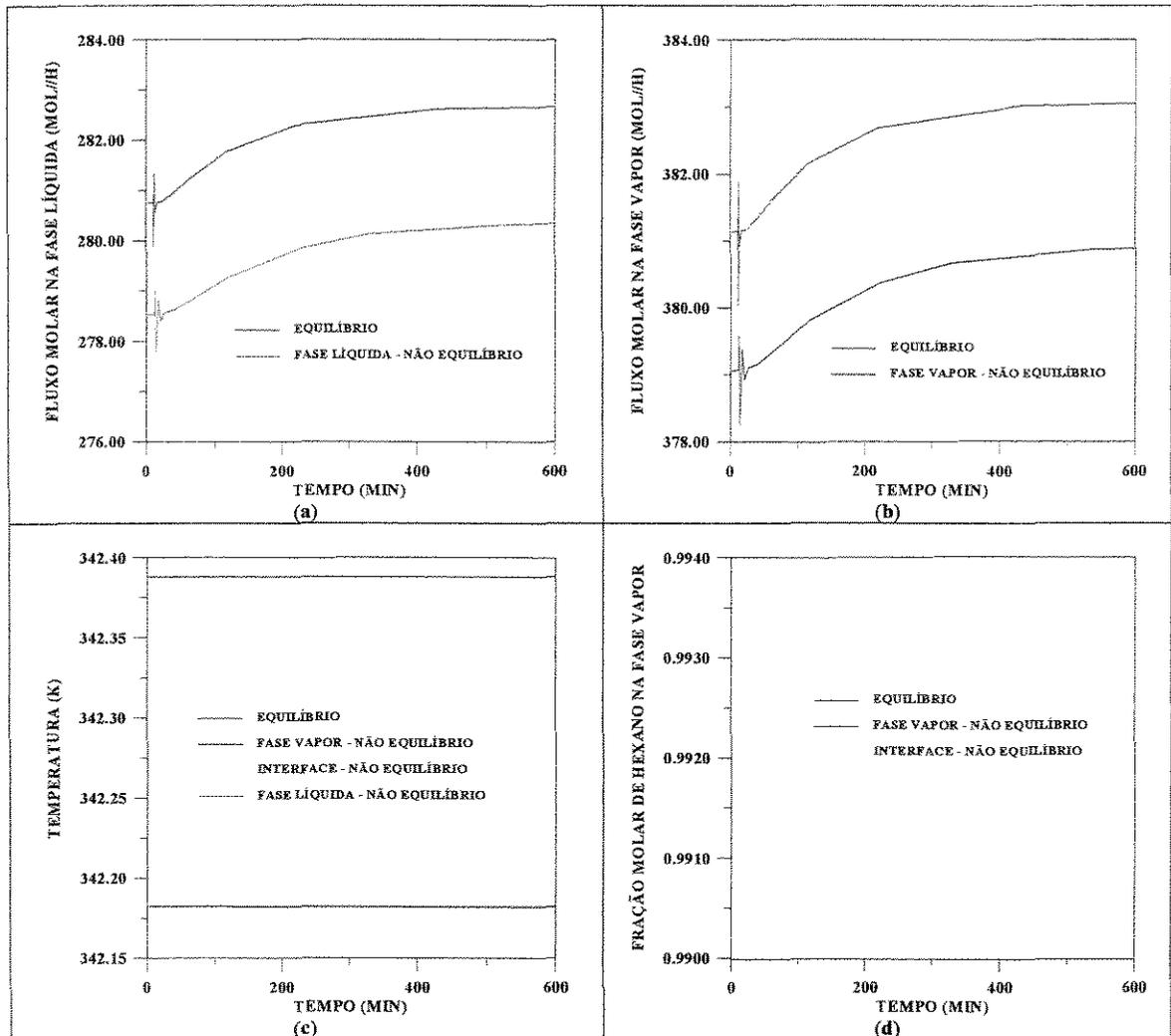


Figura 5-43- Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 50% de eficiência no estágio 19 (próximo do condensador), após uma diminuição na vazão de alimentação, para a especificação 2

Para esta especificação, não se verificou diferenças na velocidade de resposta das modelagens, como ocorreu na especificação de calor no refeedor e vazão de refluxo, onde era facilmente visualizada a maior rapidez de convergência do modelo de estágios de equilíbrio ao novo estado estacionário.

5.3.4 – Comparação do Tempo Computacional Gasto

Considerando-se balanços de energia na forma algébrica e $\text{info}(5)=1$, ou seja fornecendo a matriz do jacobiano, comparou-se o tempo computacional gasto para o caso descrito na **tabela 5-1**, simulado com aumento de 5% na alimentação. Os resultados são mostrados na **tabela 5-3**.

Tabela 5-3 – Comparação do Tempo Computacional Gasto

	Tempo(s) gasto para simular 10 horas
Modelagem de Estágios de Equilíbrio	120
Modelagem de Estágios de Não Equilíbrio	367

O modelo de estágios de não equilíbrio requer um tempo computacional mais de três vezes superior ao do modelo de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência.

5.3.5 – Conclusão

Nos casos estudados, com especificação de calor no refeedor e vazão de refluxo, verificou-se que o modelo de estágios de equilíbrio atinge o novo estado estacionário mais rapidamente que o modelo de não equilíbrio. O mesmo resultado não foi constatado para as outras duas especificações estudadas.

De maneira geral, concluiu-se que as respostas dinâmicas do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com eficiência em torno de 50% não são coincidentes. Além do fato do modelo de estágios de não equilíbrio apresentar, em alguns casos, um maior período transiente, verificou-se, também, que o caminho dinâmico seguido pelas duas modelagens difere, mesmo quando se partiu de um estado estacionário com perfis coincidentes e se chegou em um novo estado estacionário com perfis bem

próximos.

Em muitos estágios, constatou-se que, após a perturbação, o novo estado estacionário da modelagem de estágios de não equilíbrio, em alguns casos se aproximava mais dos perfis da modelagem de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência, já em outros, se afastava destes perfis. O que significa que em alguns casos, nas novas condições operacionais, a eficiência do prato aumentou ou diminuiu, ou ainda, se manteve a mesma. De qualquer forma, não se conseguiu reproduzir as respostas dinâmicas da modelagem de estágios de não equilíbrio em todos os estágios, considerando-se uma única eficiência para todos os componentes em todos os estágios. Isto evidencia a importância da modelagem de estágios de não equilíbrio.

5.4 - COMPARAÇÃO DOS PERFIS DINÂMICOS DA MODELAGEM DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO CONSIDERANDO O BALANÇO DE ENERGIA NAS FORMAS ALGÉBRICA E DIFERENCIAL

Considerando o sistema descrito na **tabela 5-1**, são traçados os perfis dinâmicos após o aumento de 5% na vazão de alimentação. As **figuras 5-44 e 5-45** comparam as respostas dinâmicas nos estágios 2 (próximo do refeedor) e 19 (próximo do condensador), respectivamente, do modelo de estágios de não equilíbrio considerando o balanço de energia nas formas algébrica e diferencial.

Analisando as **figuras 5-44 e 5-45** verifica-se que, como ocorreu com a modelagem de estágios de equilíbrio (item 4.1.8), na modelagem de estágios de não equilíbrio, também, os perfis gerados com o modelo considerando o balanço de energia na forma diferencial tem uma resposta mais lenta (**figura 5-45**), há um atraso na modificação dos perfis que não existe quando da consideração do balanço de energia na forma algébrica. O modelo utilizando a equação de balanço de energia na forma algébrica atinge o novo estado estacionário mais rapidamente (**figura 5-44**).

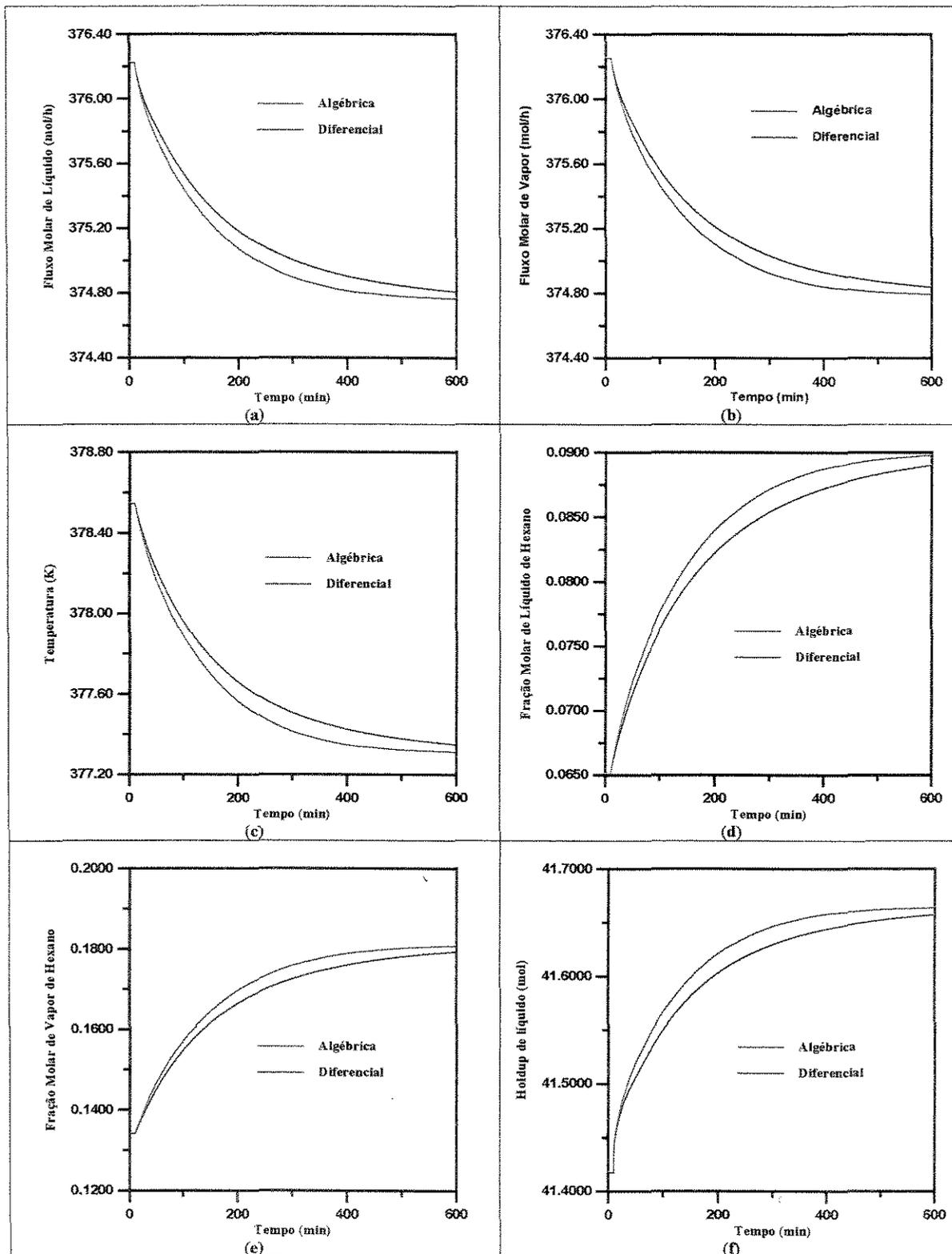


Figura 5-44- Comparação dos perfis dinâmicos no estágio 2 (próximo do refeedor) das modelagens de estágios de não equilíbrio com balanço de energia na forma algébrica e diferencial, após um aumento na vazão de alimentação

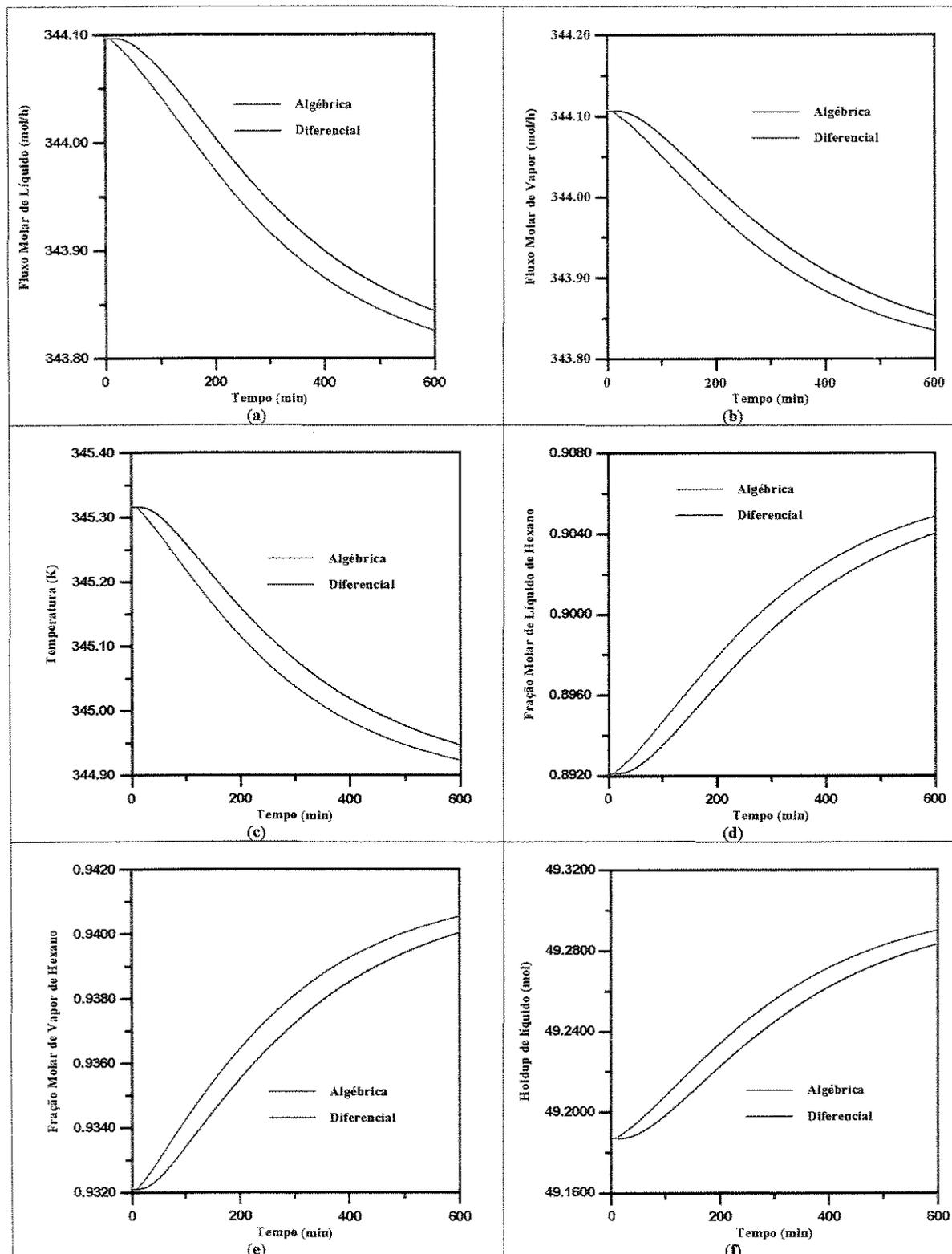


Figura 5-45- Comparação dos perfis dinâmicos no estágio 19 (próximo do condensador) das modelagens de estágios de não equilíbrio com balanço de energia na forma algébrica e diferencial, após um aumento na vazão de alimentação

A diferença entre os valores obtidos na utilização do balanço de energia na forma algébrica e diferencial, nesse caso, não é muito grande, pois, considerou-se a pressão constante na coluna.

5.5 – CONCLUSÃO

Primeiramente, verificou-se que os perfis obtidos pelo software DISNOD, desenvolvido para simulação de colunas de destilação multicomponente que trabalha com a modelagem dinâmica de estágios de não equilíbrio, são coincidentes com os perfis obtidos pelo software DISNON, desenvolvido para simulação de colunas de destilação multicomponente, utilizando a modelagem de estágios de não equilíbrio no estado estacionário. Portanto, é possível a utilização do software DISNOD, também, para a simulação no estado estacionário.

O software DISNOD mostrou-se bastante robusto, convergindo para diferentes perturbações e especificações. Os perfis dinâmicos do modelo de estágios de não equilíbrio obtidos pelo software DISNOD coincidem com os perfis obtidos pelo software DISNON, considerando as mesmas especificações no estado estacionário.

Nesse capítulo, trabalhou-se justamente com um sistema ideal, para garantir que haveria proximidade dos perfis de equilíbrio e não equilíbrio no estado estacionário, para se poder comparar, assim, com mais segurança, os comportamentos dinâmicos. Outro sistema, altamente não ideal, será testado no capítulo 6, que trata de destilação extrativa.

Para o sistema ideal estudado (n-hexano, n-heptano e n-octano), constatou-se que as respostas dinâmicas do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com uma eficiência fixa, independentemente de ser 50%, maior ou menor, não são coincidentes. Além do fato do modelo de estágios de não equilíbrio apresentar, em alguns casos, um maior período transiente, verificou-se, também, que o caminho dinâmico seguido pelas duas modelagens diferem, mesmo quando se partiu de um estado estacionário

com perfis coincidentes e se chegou em um novo estado estacionário com perfis bem próximos.

Em muitos estágios, constatou-se que, após a perturbação, o novo estado estacionário da modelagem de estágios de não equilíbrio, em alguns casos se aproximava mais dos perfis da modelagem de estágios de equilíbrio com 50% de eficiência, já em outros, se afastava destes perfis. O que significa que, em alguns casos, nas novas condições operacionais, a eficiência do prato pode aumentar ou diminuir, ou ainda, manter-se a mesma, portanto, o novo estado estacionário obtido pelas modelagens pode não ser mais tão próximo quanto era o estado estacionário inicial. De qualquer forma, não se conseguiu reproduzir as respostas dinâmicas da modelagem de estágios de não equilíbrio em todos os estágios, considerando-se uma única eficiência para todos os componentes em todos os estágios.

Finalmente, constatou-se que o tempo computacional gasto numa simulação dinâmica utilizando a modelagem de estágios de não equilíbrio é em torno de três vezes maior que o da modelagem de estágios de equilíbrio.

CAPÍTULO 6

DESTILAÇÃO MULTICOMPONENTE EXTRATIVA

6.1 - INTRODUÇÃO

A dinâmica das colunas de destilação extrativa, mesmo descrita pelas equações de equilíbrio foi pouco explorada na literatura publicada (Gani et al., 1986; Cameron et al., 1986; Ruiz et al., 1988; Gani e Cameron, 1989 e Gallun e Holland, 1983, Maciel e Brito, 1995a, Brito, 1997).

A destilação extrativa refere-se aos processos em que um solvente é adicionado ao sistema de modo a alterar as volatilidades relativas dos componentes. A modificação das volatilidades pode ser necessária em virtude: das semelhanças nas pressões de vapor dos componentes da alimentação inicial ou da presença de um azeótropo.

A destilação convencional é incapaz de promover a separação desejada quando há a presença de azeótropo ou, então, necessita de um número muito grande de estágios para promover a separação de componentes com pressões de vapor semelhantes.

Na destilação extrativa são empregadas duas colunas para a separação de uma mistura azeotrópica binária em dois componentes puros, conforme mostra a **figura 6-1**. O componente com ponto de ebulição menor é recuperado como destilado puro na primeira coluna, chamada de coluna extrativa, enquanto o componente intermediário é recuperado como destilado puro na segunda coluna, chamada de coluna de recuperação do solvente. O

solvente, normalmente, um componente de alto ponto de ebulição, é alimentado perto do topo da coluna extrativa.

A **figura 6-1** mostra um fluxograma típico de um processo de destilação extrativa, em que os componentes 1 e 2 são as substâncias com pontos de ebulição próximos e que devem ser separados. A volatilidade do componente 1 em relação ao componente 2 é modificada pela adição de um solvente. Isto possibilita a separação dos dois componentes com um número de estágios menor do que os necessários numa destilação convencional.

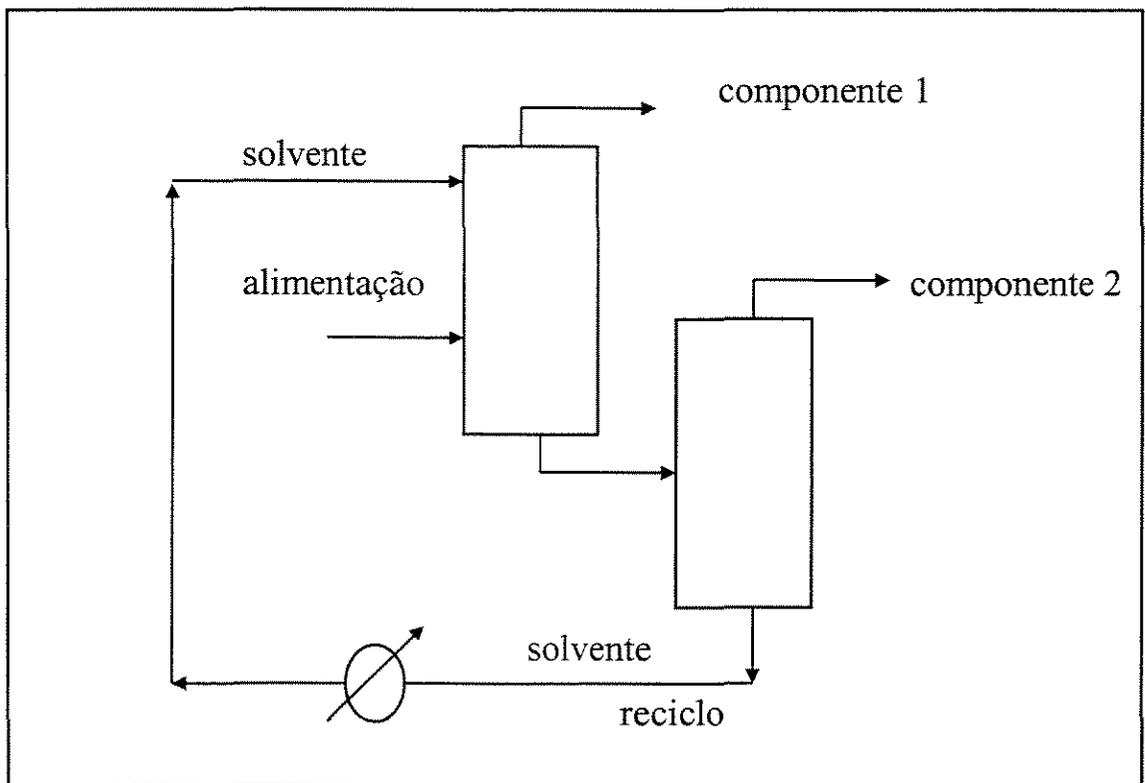


Figura 6-1 - Esquema do processo de destilação extrativa

O solvente escolhido é, geralmente, menos volátil que qualquer dos componentes e para manter a sua concentração elevada ao longo da maior parte da coluna, é necessário introduzi-lo sempre acima do estágio de entrada da alimentação. A distância do estágio de

alimentação do solvente no topo da coluna será ditada pela necessidade de reduzir a concentração do solvente a um nível insignificante no vapor ascendente, antes de retirar o produto de topo. É uma tarefa de otimização.

A utilização de solventes com baixa volatilidade é uma prática comum nos processos de destilação extrativa, de modo que as aplicações industriais, na sua maioria, fazem uso de compostos com alto ponto de ebulição.

A taxa de transferência do solvente líquido de prato para prato é relativamente constante, em virtude da sua pequena volatilidade. O refluxo no topo de uma coluna de destilação extrativa também tende a diluir o solvente, pois aumenta o teor de substâncias diversas na corrente de líquido. A vantagem intrínseca das altas taxas de refluxo, no caso da destilação extrativa, deve ser ponderada com o efeito que provoca sobre a concentração do solvente e com as mudanças que ocorrem nas volatilidades relativas.

Os procedimentos básicos de cálculo da destilação extrativa são os mesmos que na destilação convencional, e o projeto é usualmente mais simples que o de uma coluna de destilação azeotrópica. A taxa do solvente, a taxa de refluxo e as condições térmicas da alimentação são escolhidas de modo a se obter o perfil desejado da concentração do solvente na coluna. Esta concentração deve provocar uma diferença satisfatória entre as volatilidades relativas dos componentes chaves, mas deve evitar a formação de duas fases líquidas em qualquer prato. A combinação ótima das variáveis é encontrada mediante a resolução de diversos casos e a análise econômica de cada um deles.

6.1.1 - Vantagens da Destilação Extrativa

Separação de misturas azeotrópicas em componentes puros é um objetivo comum encontrado na indústria química. A destilação azeotrópica e extrativa são operações importantes para a separação destas misturas. Em ambos os processos, a introdução de um terceiro componente é utilizada para quebrar o azeótropo binário.

A destilação extrativa era considerada desfavorável em relação à destilação azeotrópica devido ao alto consumo de energia. Isto se modificou quando Lynn e Hanson (1986) demonstraram que a destilação extrativa podia ser mais favorável em termos energéticos. Estudos de integração térmica feitos por Knapp e Doherty (1990) confirmaram estes resultados. Maciel e Brito (1995a) demonstraram que a destilação extrativa representa uma forma economicamente atrativa de se separar azeótropos binários e provaram a estabilidade do processo.

Na destilação extrativa, o terceiro componente tem como objetivo alterar a volatilidade relativa dos componentes originais da mistura. O componente mais leve é removido no topo, enquanto que o solvente mais o componente intermediário são recolhidos na base da primeira coluna. Ao contrário da destilação azeotrópica, é fundamental que a adição do terceiro componente, aqui chamado de solvente, não cause a formação de novo azeótropo, e que não haja separação de fases líquidas. Como na destilação azeotrópica, na destilação extrativa é necessária uma segunda coluna para recuperação do terceiro componente.

Na destilação extrativa, o solvente tem um ponto de ebulição tão acima dos demais componentes do sistema que depois de alterar a volatilidade relativa, a sua recuperação pode ser feita por uma destilação convencional.

O número de solventes possíveis para uma separação por destilação extrativa é maior, em regra geral, que os convenientes à destilação azeotrópica, pois as suas restrições são muito menores.

Na destilação extrativa há, ainda, a possibilidade de se obter a separação desejada com o auxílio de apenas uma coluna, sem onerar os gastos com utilidades e configuracionais (Brito et al., 1997 e Brito, 1997).

A configuração mais comum para separar misturas azeotrópicas binárias em dois componentes puros é através da destilação extrativa que utiliza pelo menos duas colunas

(figura 6-1). Na primeira coluna, chamada de coluna extrativa, o azeótropo binário é quebrado e o componente com menor ponto de ebulição é recuperado como destilado puro, enquanto na segunda coluna, chamada de coluna de recuperação do solvente, o componente intermediário é recuperado como destilado puro e o solvente sai como produto de fundo e é reciclado à coluna extrativa.

Quando o solvente apresenta baixa volatilidade, é possível obter a separação utilizando apenas uma coluna como foi mostrado nos trabalhos de Brito (1997) e Brito et al. (1997). Neste caso, os três componentes puros são recuperados na mesma coluna. A figura 6-2 mostra o esquema da nova configuração da destilação extrativa onde os 3 componentes são separados em diferentes regiões da mesma coluna.

Brito (1997) mostrou que essa nova configuração é mais econômica energeticamente e mais estável dinamicamente do que a forma convencional de separação.

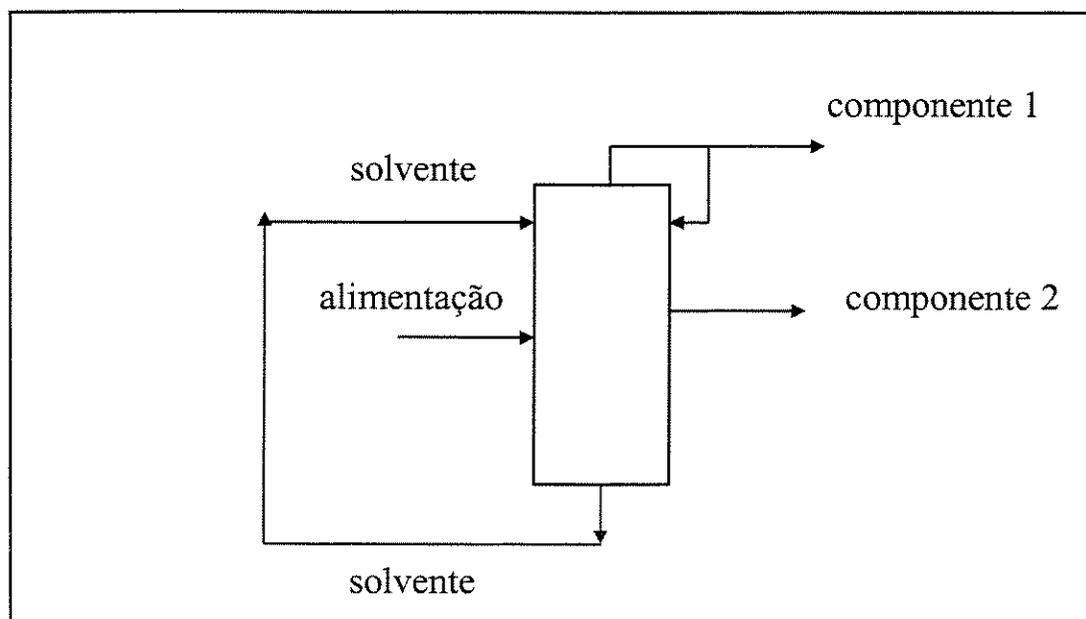


Figura 6-2 - Esquema da Nova Configuração do Processo de Destilação Extrativa

6.2 – PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA NO ESTADO ESTACIONÁRIO

Como visto anteriormente, para que a simulação dinâmica possa ser realizada, é necessário dispor das condições iniciais do sistema. Os resultados das simulações no estado estacionário serão utilizados como ponto de partida das simulações no regime transiente.

O sistema etanol-água-etileno glicol foi escolhido para ilustrar a simulação extrativa. Este sistema foi estudado no trabalho de Brito (1997), segundo a modelagem de estágios de equilíbrio. A **figura 6-3** mostra as condições operacionais da desidratação do etanol utilizando etileno glicol.

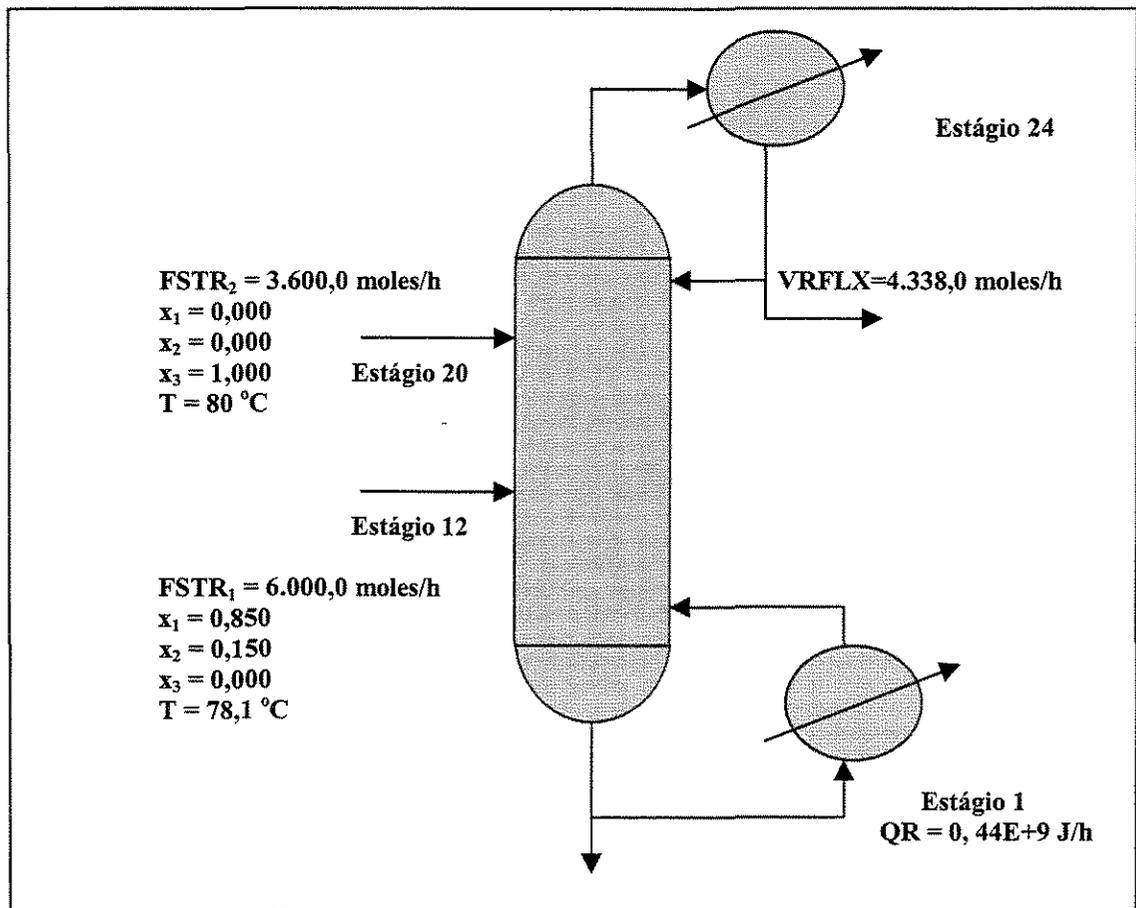


Figura 6-3- Esquema da coluna de destilação extrativa para o sistema etanol-água-etileno glicol.

A coluna de recuperação não foi considerada nesta simulação. O solvente entra puro na coluna de separação, admitindo-se, portanto, que a coluna de recuperação está operando de forma eficiente. O diâmetro do prato é de 0,5 metro.

Os perfis iniciais no estado estacionário, para esse caso estudo, foram mostrados no item 3.3.8 deste trabalho. Não foi possível se encontrar um valor fixo de eficiência que representasse todos os estágios de não equilíbrio. Os perfis com eficiência de 60% foram os mais adequados, considerando-se uma eficiência fixa. Apesar dos perfis gerados pela modelagem de estágios de equilíbrio com 60% de eficiência terem sido considerados os mais próximos dos perfis gerados pela modelagem de estágios de não equilíbrio, é importante ressaltar que tais perfis iniciais não são idênticos, o que ficará bem evidente nos perfis dinâmicos traçados para cada estágio.

6.3 – PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA NO REGIME TRANSIENTE

Com o objetivo de avaliar o impacto de perturbações, positivas e negativas na dinâmica do processo de destilação extrativa foram perturbadas as seguintes variáveis: vazão de refluxo, carga térmica do refeedor, vazão da corrente do azeótropo binário e vazão e composição do solvente, após 1 hora de simulação.

As figuras traçadas comparam os perfis resultantes das simulações utilizando os softwares DISNOD e DINAMICO que utilizam a modelagem de estágios de não equilíbrio e a modelagem de estágios de equilíbrio com 60% de eficiência, respectivamente.

Partindo-se das condições iniciais mostradas na **figura 6-3**, considerando uma coluna com diâmetro de 0,5 metros e com acúmulos volumétricos no refeedor e condensador, constantes e iguais a $0,1 \text{ m}^3$, é feito o estudo do comportamento dinâmico da coluna de destilação extrativa, mediante perturbações em diferentes variáveis.

Para se verificar os efeitos das diferentes variáveis na dinâmica do processo de

destilação extrativa, foram considerados aumentos e diminuições nos valores iniciais destas variáveis.

Nas simulações dinâmicas, com o intuito principal de se comparar os perfis das modelagens de equilíbrio e não equilíbrio, foi considerado o balanço de energia na forma algébrica.

As simulações foram feitas em malha aberta, ou seja, sem qualquer controlador atuando com exceção dos volumes no refeedor e no condensador que são considerados constantes, portanto, controlados.

Todas as perturbações são feitas no tempo igual a 1 hora e os perfis dinâmicos resultantes para os estágios 2 (próximo do refeedor), 12 (estágio de alimentação do azeótropo binário), 20 (estágio de alimentação do solvente) e 23 (próximo do condensador) são mostrados até completar 10 horas de simulação.

6.3.1- Perturbações na Vazão de Refluxo

No tempo igual a 60 minutos, a vazão de refluxo é perturbada em seu valor inicial, passando de 4338,0 moles/h para 4.638,0 moles/h nas **figuras 6-4 a 6-7** e para 4.038,0 moles/h nas **figuras 6-8 a 6-11**.

O aumento na vazão de refluxo acarreta, de maneira geral, uma diminuição nas temperaturas das fases líquida, vapor e interface dos estágios, em consequência, do aumento da quantidade de líquido no interior da coluna. Isto porque a carga térmica fornecida ao refeedor é mantida constante, e se torna insuficiente para vaporizar a quantidade de líquido a mais que retorna para a coluna.

O aumento na vazão de refluxo acarreta no estágio 2, próximo ao refeedor, um aumento nos fluxos molares de líquido e vapor (**figuras 6-4(a) e 6-4(b)**). Há, em consequência do aumento da quantidade de líquido na coluna, uma diminuição na

temperatura do estágio (**figura 6-4(c)**) e um aumento na concentração de etanol (**figura 6-4(d)**), o que indica uma perda deste componente no produto de fundo.

No estágio 12 (**figura 6-5**) onde é alimentado o binário azeotrópico, também os fluxos molares aumentam e as temperaturas no estágio são reduzidas com o aumento na vazão de refluxo.

Com relação à temperatura, pode-se notar na **figura 6-5(c)**, a proximidade das temperaturas na fase líquida e interface com a temperatura na fase vapor. No estágio 12 esta diferença é menor que 0,20 K, enquanto no estágio 2, abaixo do estágio de alimentação do azeótropo binário, as diferenças entre as temperaturas na fase líquida, interface e na fase vapor é de mais de 20 K.

O mesmo ocorre com relação à diferença na concentração de etanol na fase vapor e interface. No estágio 12 (**figura 6-5(e)**), pode-se ver que a força motriz, ou seja, a diferença de concentração entre a interface e a fase vapor é grande, em torno de 0,15, enquanto que no estágio 12 é próxima a 0,003.

O aumento na vazão de refluxo acarretou uma maior pureza no destilado, entretanto, da mesma maneira que a concentração do etanol aumentou no topo, também aumentou no fundo, o que acarreta uma perda considerável de etanol no produto de fundo.

Com a redução na vazão de refluxo, a quantidade de líquido que volta para a coluna diminui e, portanto, de maneira geral, a temperatura aumenta, pois o calor no refeedor é mantido constante. Com o aumento da temperatura, a quantidade de água que é vaporizada aumenta e a concentração de etanol diminui, reduzindo a pureza no destilado.

Pelos perfis mostrados nas **figuras (6-4 a 6-11)** pode-se verificar que apesar da perturbação ter sido feita no topo, a base é que apresenta uma resposta mais sensível e rápida.

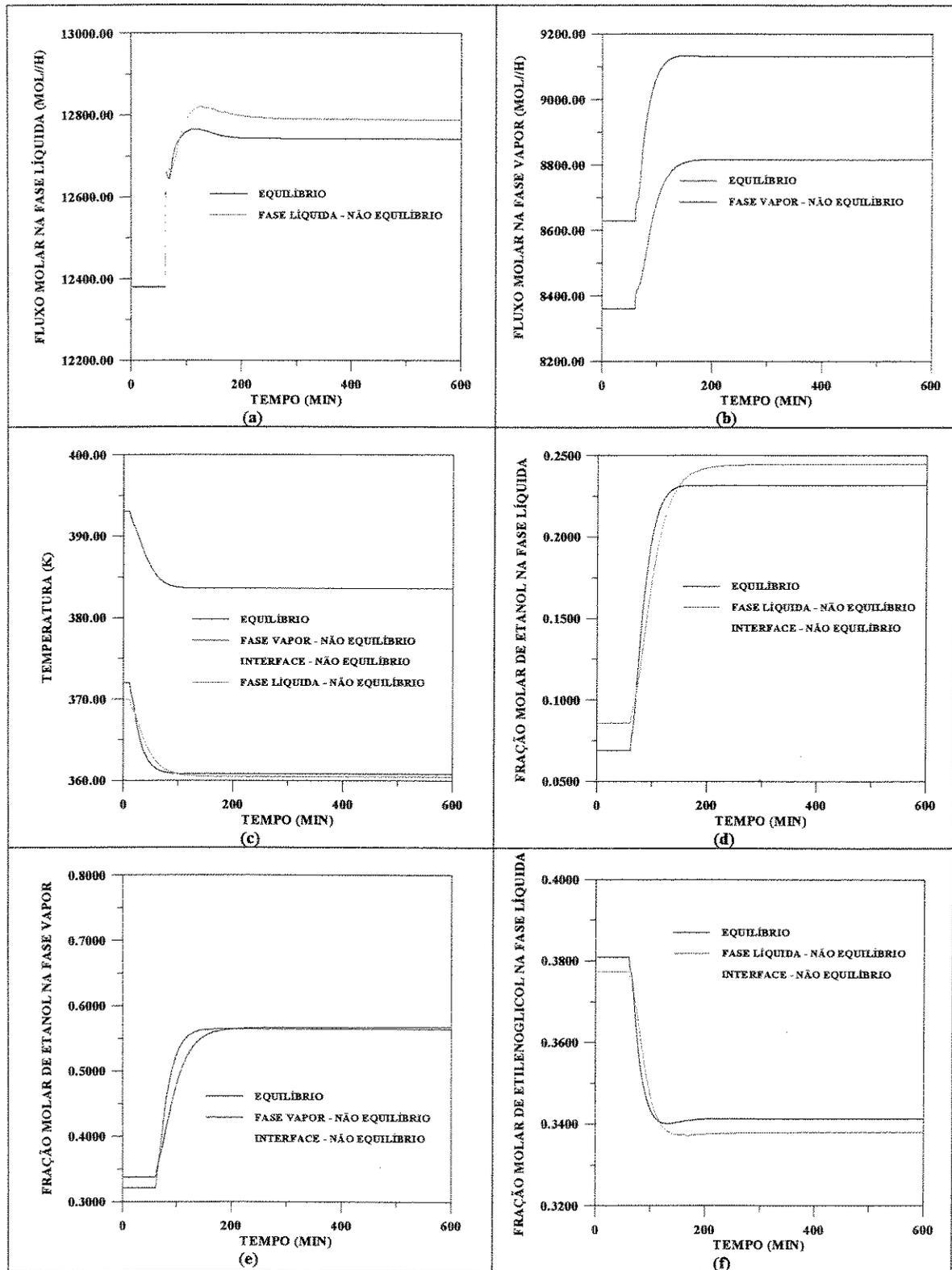


Figura 6-4 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 2 (próximo ao refeedor), após um aumento na vazão de refluxo

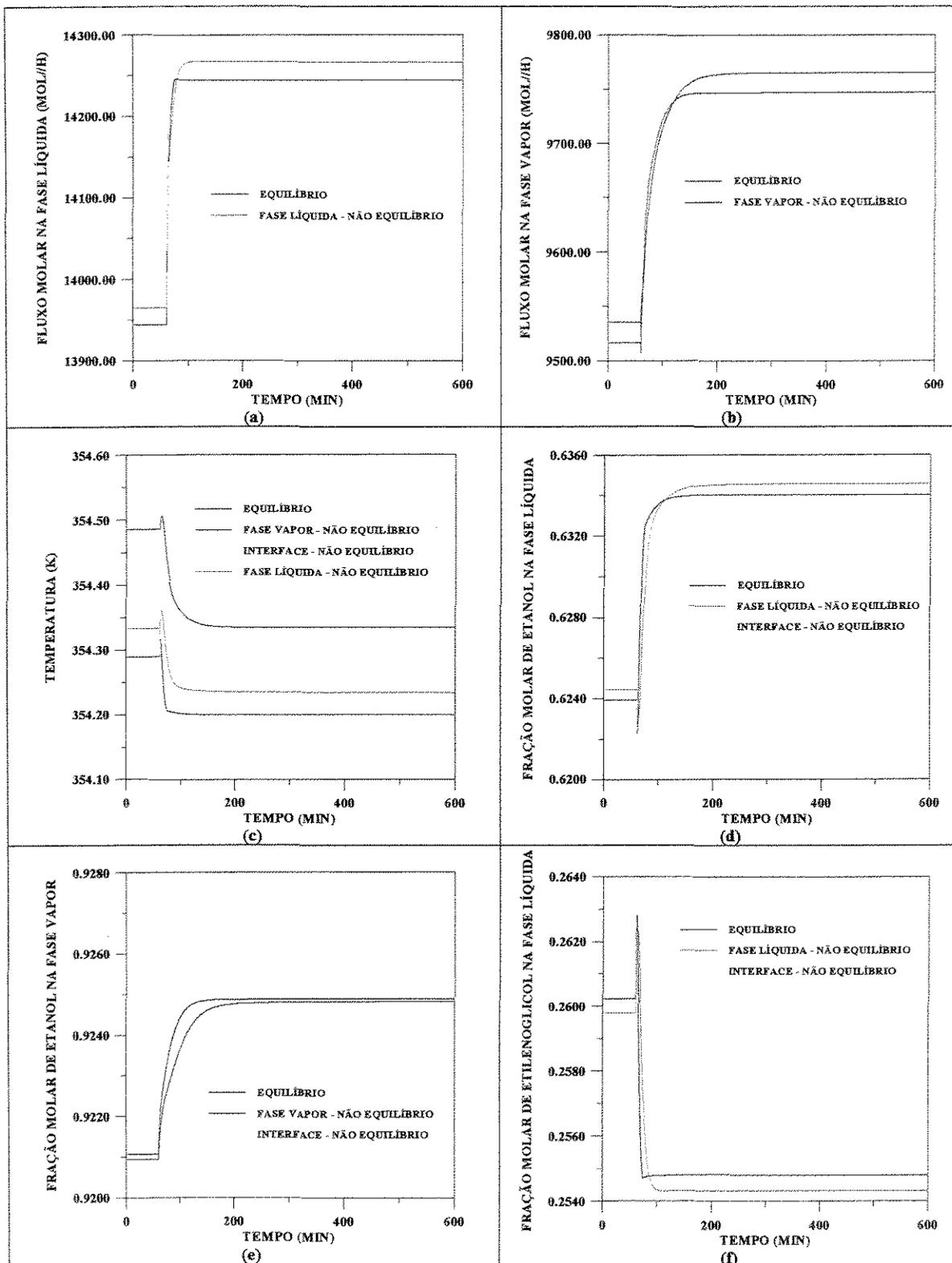


Figura 6-5 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 12 (estágio de alimentação do azeótropo binário), após um aumento na vazão de refluxo

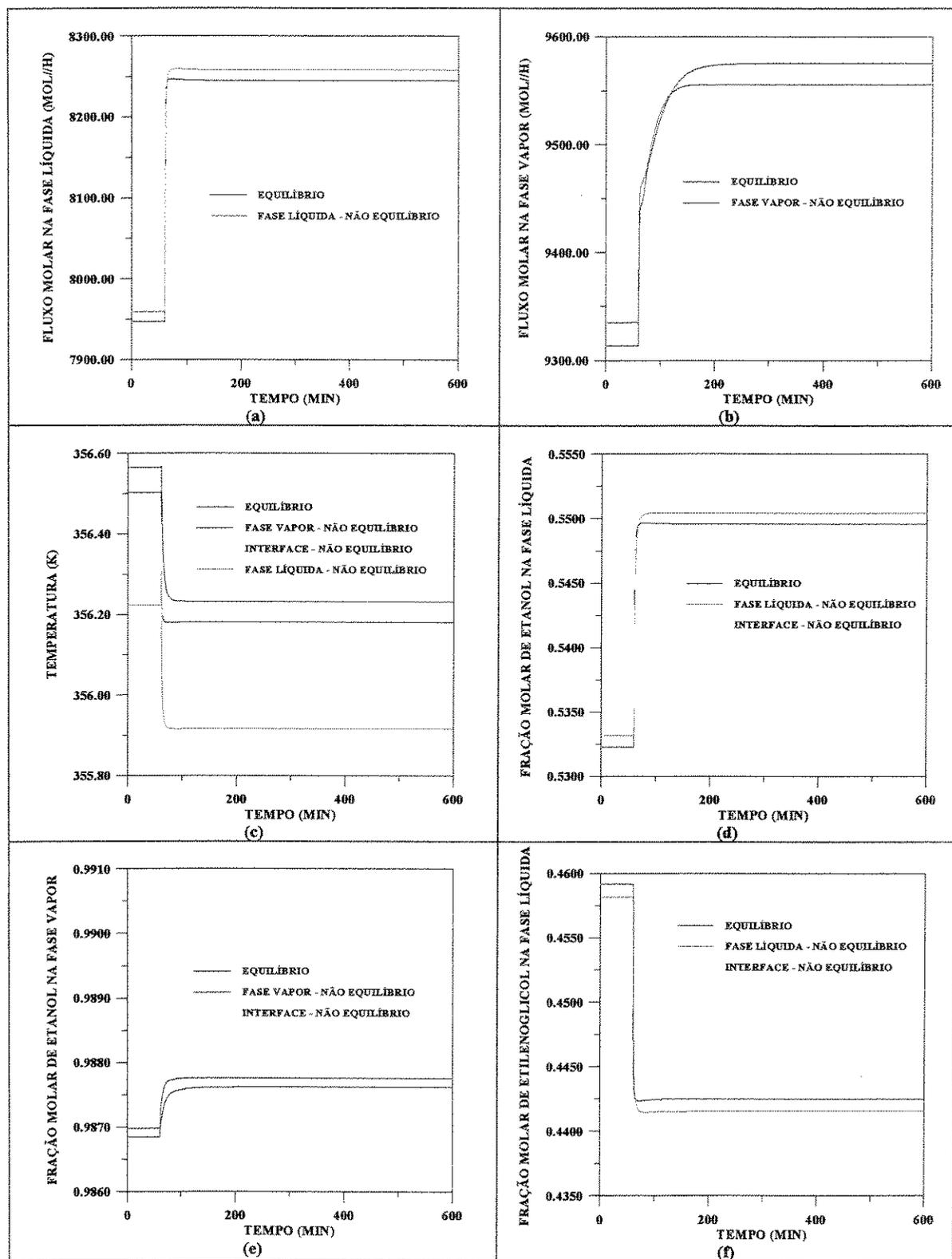


Figura 6-6 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 20 (estágio de alimentação do solvente), após um aumento na vazão de refluxo

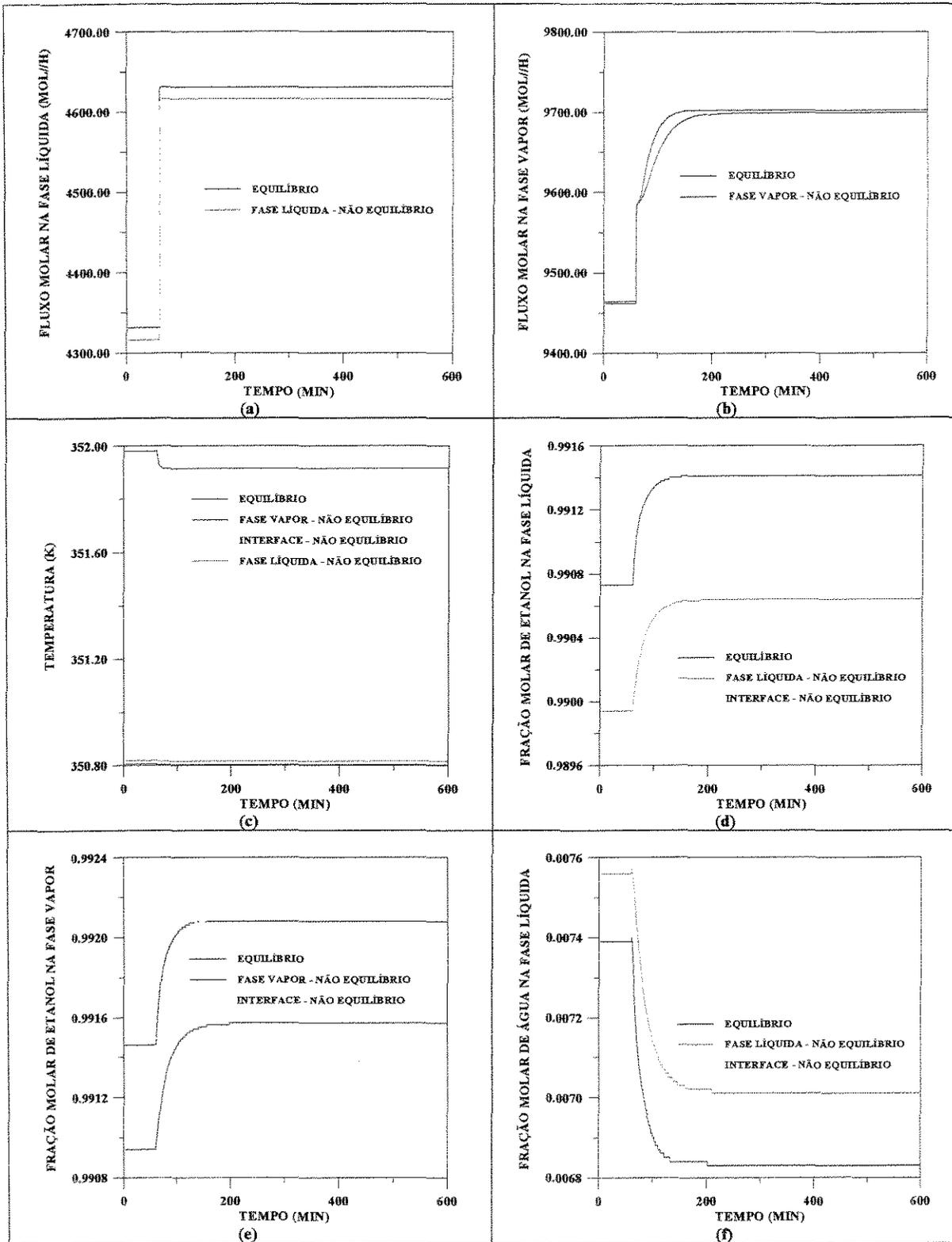


Figura 6-7 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 23 (próximo do condensador), após um aumento na vazão de refluxo

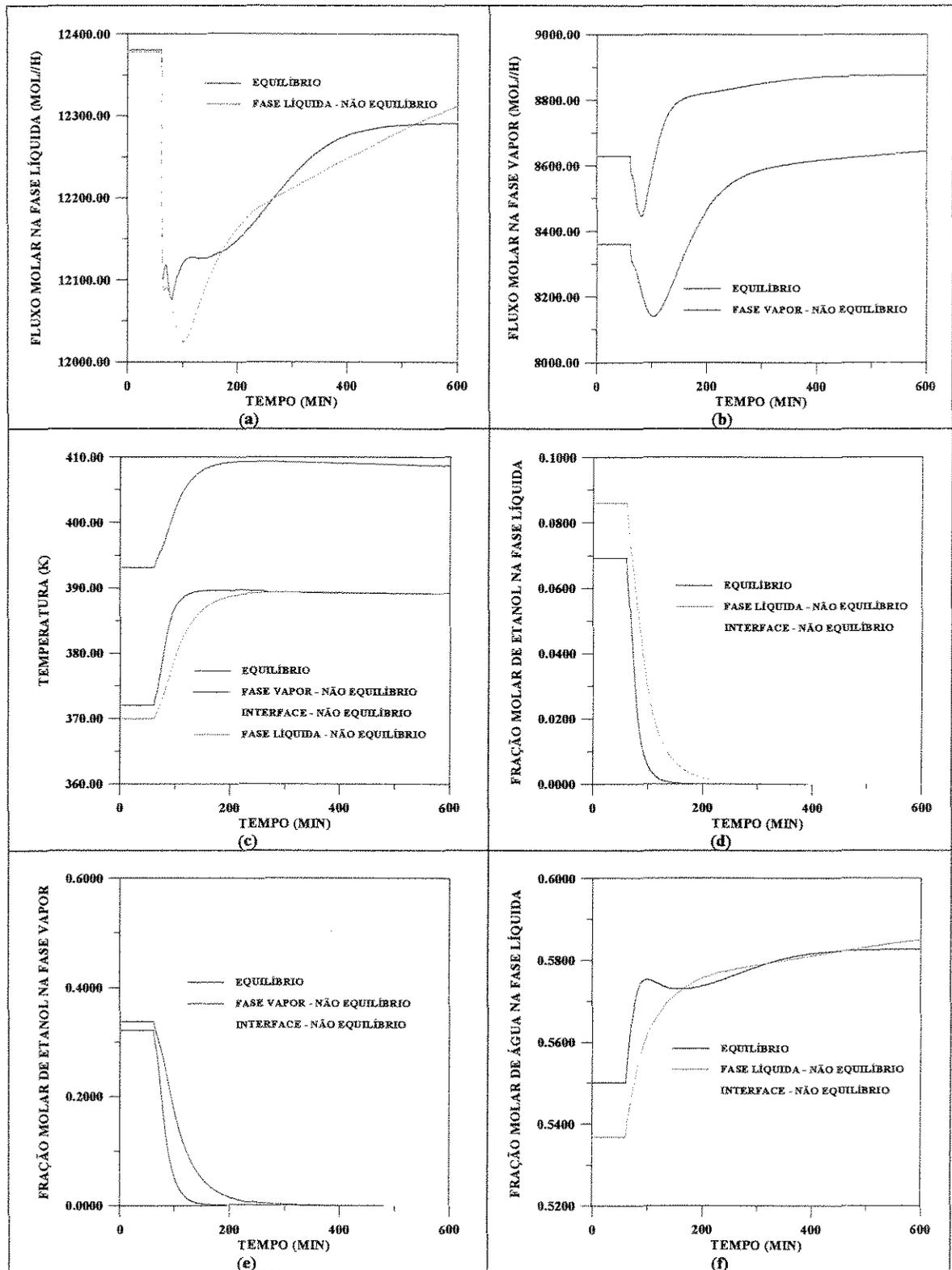


Figura 6-8 – Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 2 (próximo ao refervedor), após uma diminuição na vazão de refluxo

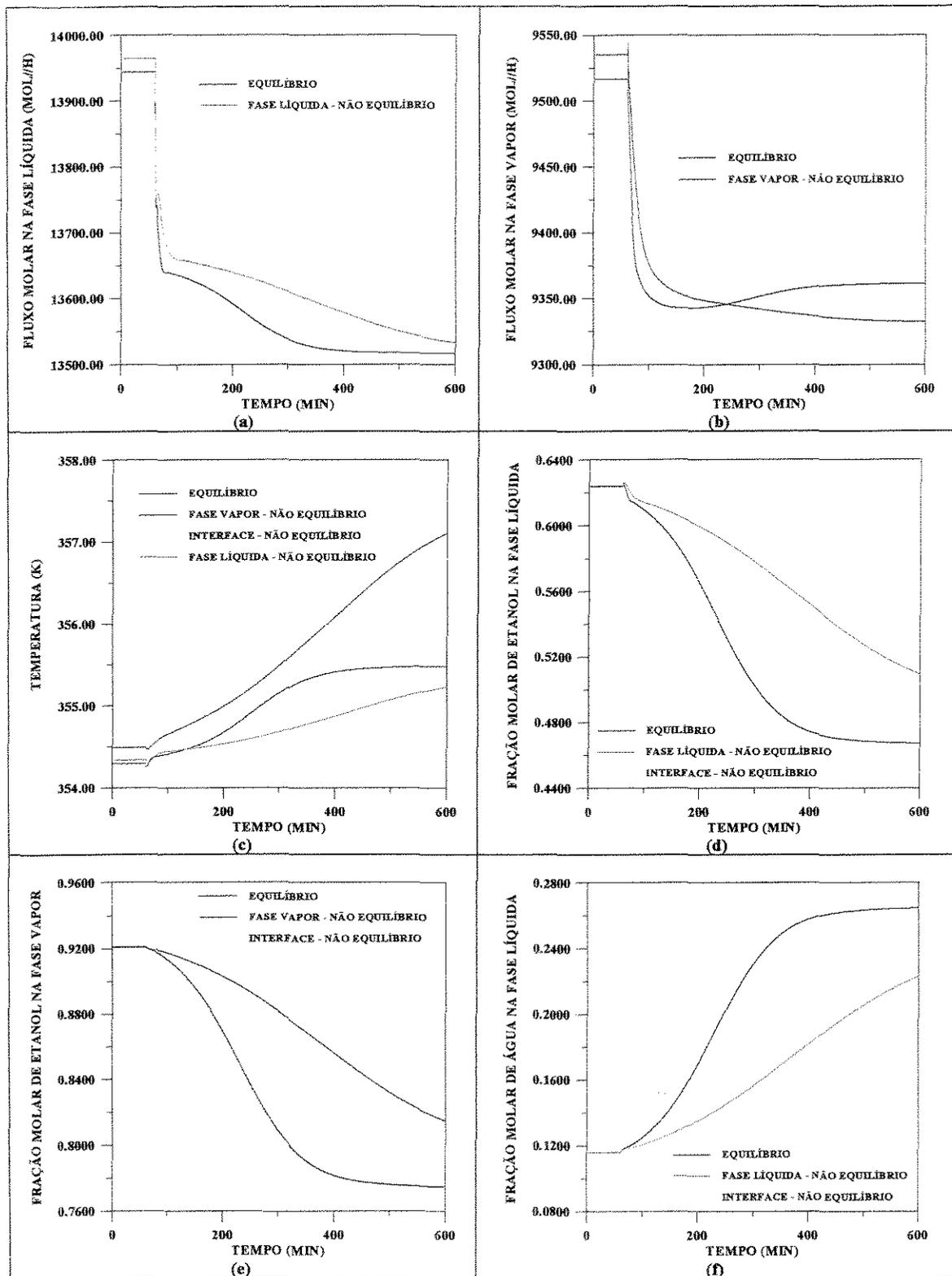


Figura 6-9 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 12 (estágio de alimentação do azeótropo binário), após uma diminuição na vazão de refluxo

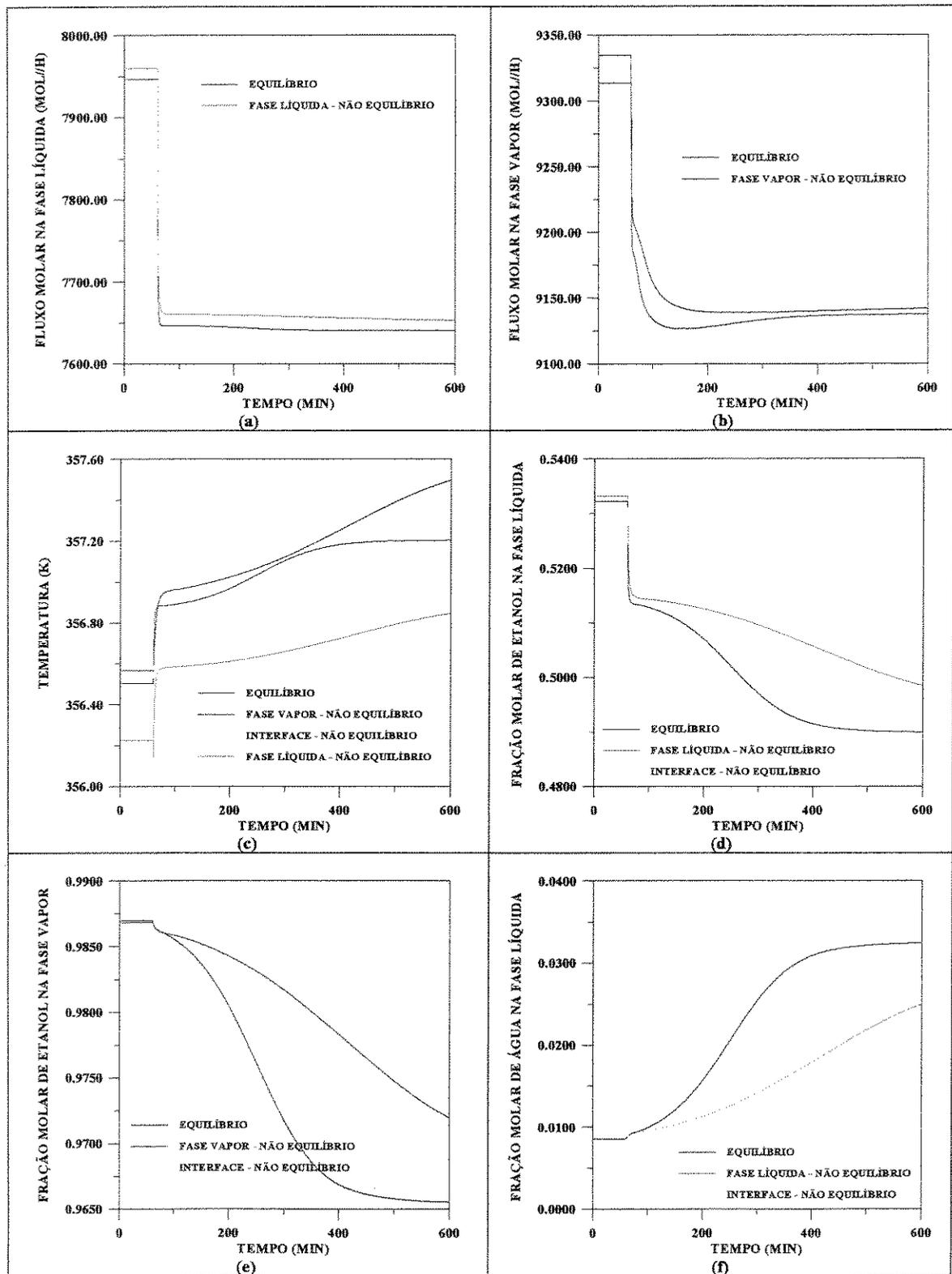


Figura 6-10 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 20 (estágio de alimentação do solvente), após uma diminuição na vazão de refluxo

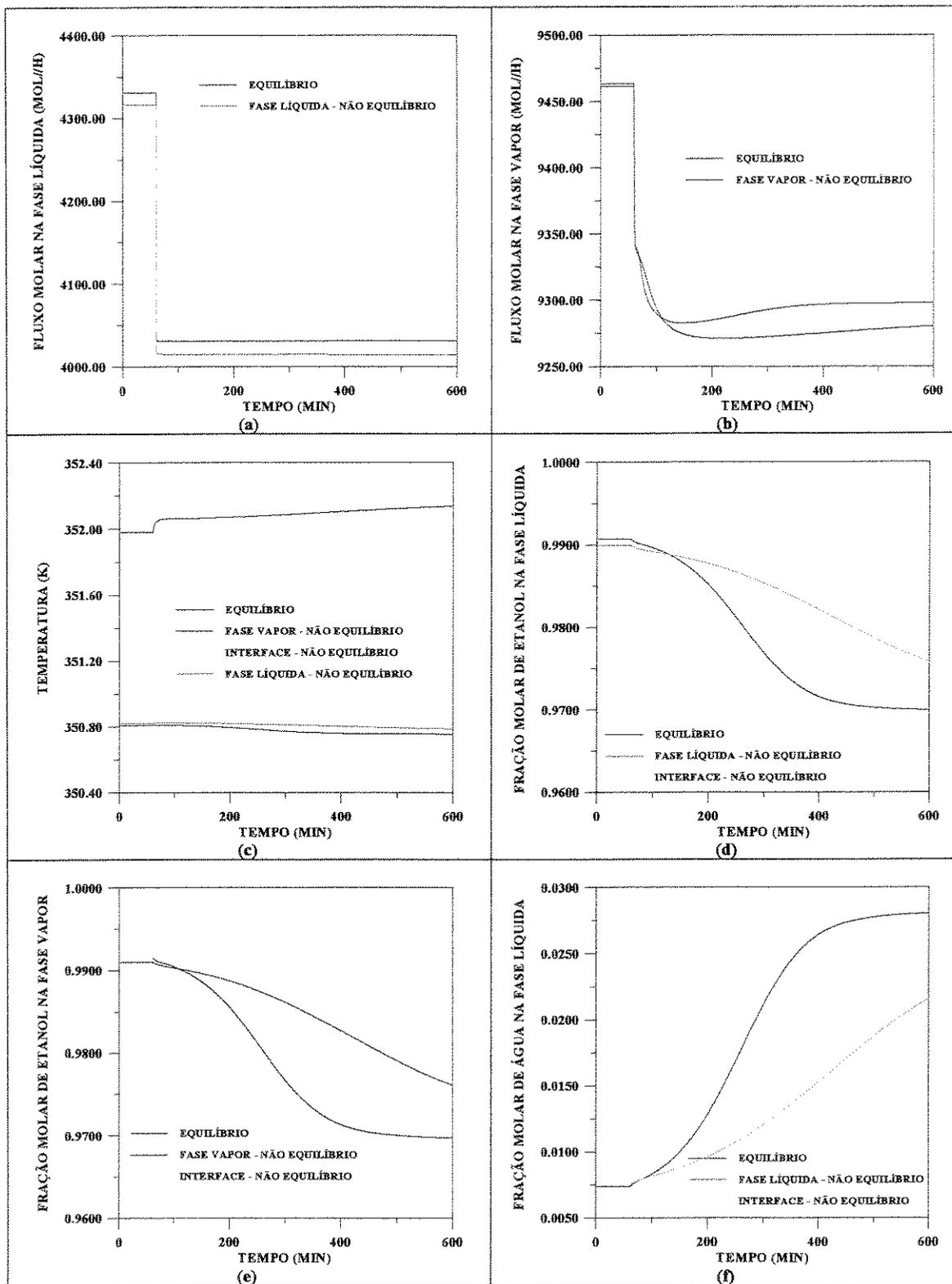


Figura 6-11 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 23 (próximo ao condensador), após uma diminuição na vazão de refluxo

Nas **figuras 6-4 a 6-7**, que mostram os resultados após um aumento na vazão de refluxo, já se pode verificar diferenças qualitativas e quantitativas nas respostas dinâmicas das modelagens de estágios de não equilíbrio e de equilíbrio com 60% de eficiência. Pode-se notar que o modelo de estágios de equilíbrio tem um período transiente menor, atingindo o novo estado estacionário mais rapidamente que o modelo de estágios de não equilíbrio, o que é uma diferença muito importante entre as modelagens dinâmicas (**figura 6-5(e)**).

Nas **figuras 6-8 a 6-11**, que mostram os perfis após uma diminuição na vazão de refluxo, os resultados foram ainda mais diferentes. Pode-se verificar grandes diferenças nos comportamentos do fluxo molar da fase líquida (**figura 6-8(a)**) e na fração molar de água na fase líquida (**figura 6-8(f)**), onde a modelagem de estágios de não equilíbrio se mostra mais estável que a modelagem de estágios de equilíbrio, que apresenta mais oscilações até atingir o novo estado estacionário.

Uma verificação interessante na perturbação da vazão de refluxo é que a proximidade dos perfis, no novo estado estacionário, das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência continua, praticamente a mesma, após o aumento da vazão de refluxo (**figuras 6-4 a 6-7**) para todos os estágios. Entretanto, a diminuição da vazão de refluxo faz com que os perfis da modelagem de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência se aproximem, ou se afastem, de acordo com o estágio analisado. Para o estágio 2 (próximo ao refeedor) os perfis se aproximam (**figura 6-8**), o que pode significar que, com esta nova vazão de refluxo, a eficiência nesse estágio pode ter se alterado e estar mais próxima da eficiência de 60%. Para os estágios 12 (estágio de alimentação do azeótropo binário), 20 (estágio de alimentação do solvente) e 23 (próximo do condensador), os perfis da modelagem de estágios de não equilíbrio se afastam dos perfis do modelo de estágios de equilíbrio no novo estado estacionário (**figuras 6-9, 6-10 e 6-11**).

A partir desses resultados, torna-se mais evidente a importância da modelagem de estágios de não equilíbrio que levando em conta somente as propriedades do sistema e características da hidráulica da coluna, determina as alterações nas transferências de massa

e energia decorrentes das perturbações ocorridas. Portanto, um estágio que num determinado estado estacionário tinha perfis gerados pelo modelo de estágios de não equilíbrio próximos dos perfis da modelagem de estágios de equilíbrio com 60% de eficiência, pode em um novo estado estacionário, ter seus perfis mais próximos do modelo de estágios de equilíbrio com eficiências maiores ou menores.

Através da **figura 6-8(a)**, que compara os perfis de fluxo molar de líquido para as modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência, pode-se concluir que, apesar dos perfis no estado estacionário, para este estágio, serem coincidentes, após a perturbação, o comportamento dinâmico é diferente e resulta em novos estados estacionários diferentes para as duas modelagens. A mesma conclusão se chega a partir dos perfis mostrados nas **figuras 6-9(d,e,f), 6-10(e,f) e 6-11(e,f)** que, apesar de terem valores praticamente idênticos no estado estacionário inicial, percorrem caminhos dinâmicos diferentes e resultam em novos estados estacionários diferentes para as modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência. A princípio, devido ao fato de serem coincidentes os perfis de não equilíbrio e equilíbrio no estado estacionário, poderia se acreditar que, também os perfis dinâmicos seriam coincidentes, entretanto, isso não ocorreu.

Nas **figuras 6-8 a 6-11**, onde houve a redução da vazão de refluxo, pode se visualizar que o modelo de estágios de equilíbrio tem um período transiente menor, atingindo o novo estado estacionário mais rapidamente que o modelo de estágios de não equilíbrio. O mesmo ocorreu nos perfis mostrados nas simulações da destilação convencional do sistema ideal, n-hexano, n-heptano e n-octano, no capítulo 5 deste trabalho.

Verificou-se que, para as perturbações feitas na vazão de refluxo, na modelagem de estágios de equilíbrio com 60% de eficiência, todos os perfis em todos os estágios já estavam praticamente estabilizados após 10 horas de simulação. O mesmo não ocorreu com o modelo de estágios de não equilíbrio que demora mais tempo para atingir o novo estado estacionário.

Na **figura 6-8(f)**, pode-se notar que com a diminuição da vazão de refluxo, a fração molar de líquido de água na interface, que era superior à do seio da fase líquida, no novo estado estacionário está abaixo desse valor, o que indica que a água no estágio 2 passa a ser transferida da fase líquida para a vapor.

As alterações mais significativas em decorrência da perturbação na vazão de refluxo ocorreram na base da coluna, onde foram bastante alteradas as temperaturas e composições, mais do que nos demais estágios mostrados e que estão acima do estágio de alimentação do azeótropo binário. Com exceção, apenas, dos fluxos de líquido e vapor que são bastante alterados em todos os estágios. Além disso, os estágios acima da alimentação do binário azeotrópico apresentam um maior atraso na resposta do que os estágios abaixo da alimentação (estágio 12) que atingem mais rapidamente o novo estado estacionário. Este comportamento é o mesmo independente de se utilizar a modelagem de estágios de equilíbrio ou a modelagem de estágios de não equilíbrio.

O período transiente acarretado pelo aumento na vazão de refluxo é pequeno, após 200 minutos de simulação, todos os estágios já haviam atingido o novo estado estacionário, tanto para a modelagem de estágios de equilíbrio quanto para a modelagem de estágios de não equilíbrio. Para essa perturbação não é tão sensível a diferença do período transiente das modelagens como é para a redução da vazão de refluxo. Como pode ser verificado nas **figuras 6-8 a 6-11**, o período transiente decorrente da diminuição da vazão de refluxo é bem grande, sendo que, os estágios mais próximos do topo, após 600 minutos de simulação, ainda não haviam atingido o novo estado estacionário. Para essa perturbação, fica evidente a diferença da velocidade de resposta das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio. No estágio 23, próximo ao condensador, após 600 minutos de simulação a modelagem de estágios de equilíbrio com 60% de eficiência já atingiu o novo estado estacionário, enquanto que o modelo de estágios de não equilíbrio somente atingirá um novo estado estacionário após cerca de 800 minutos de simulação, conforme **figura 6-12(b)**.

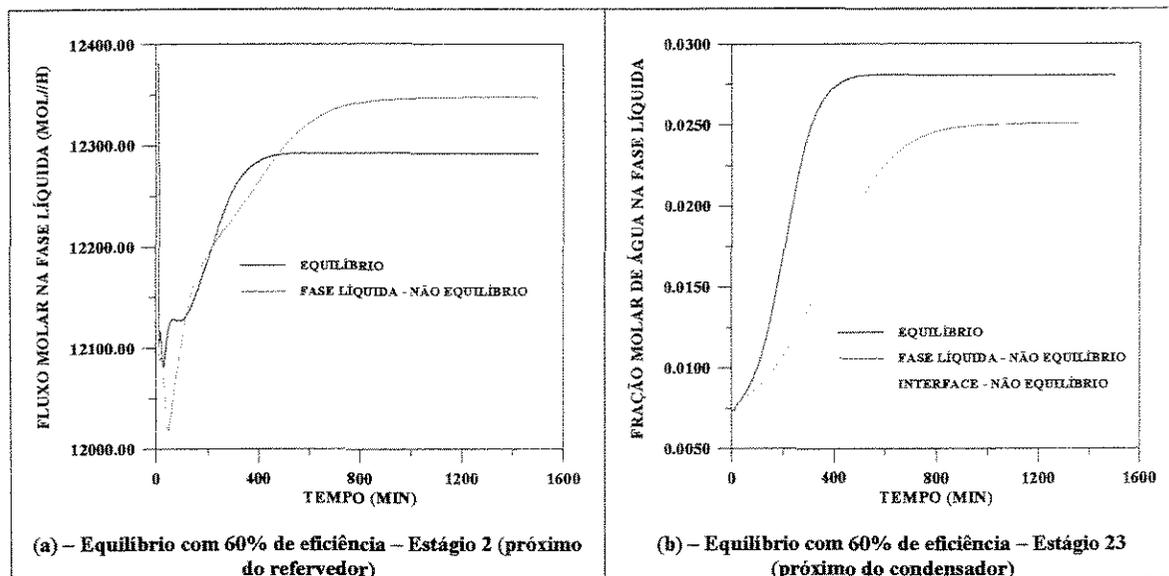


Figura 6-12 – Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio, após uma diminuição na vazão de refluxo

A **figura 6-12(a)** mostra a grande diferença no período transiente das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência, no estágio 2, próximo do refeedor, após a redução na vazão de refluxo. O novo estado estacionário para a modelagem de estágios de não equilíbrio somente é atingido cerca de 300 minutos após a modelagem de estágios de equilíbrio. Além disso, pela figura, fica evidente que, os novos estados estacionários atingidos pelas modelagens, são bem diferentes, mesmo sendo os estados estacionários iniciais bem próximos.

As **figuras 6-13, 6-14 e 6-15** comparam os perfis da modelagem de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com diferentes eficiências, para os estágios 2 (próximo do refeedor), 20 (estágio de alimentação do azeótropo binário) e 23 (próximo do condensador), respectivamente. Através dos perfis mostrados, fica evidente que não há como se reproduzir os perfis de não equilíbrio fixando-se uma única eficiência para todos os estágios.

As diferenças nos perfis das modelagens de não equilíbrio e equilíbrio, tanto no estado estacionário, quanto no regime transiente, são muito mais evidentes, quando se trabalha com um sistema não ideal como o etanol, água e etileno glicol.

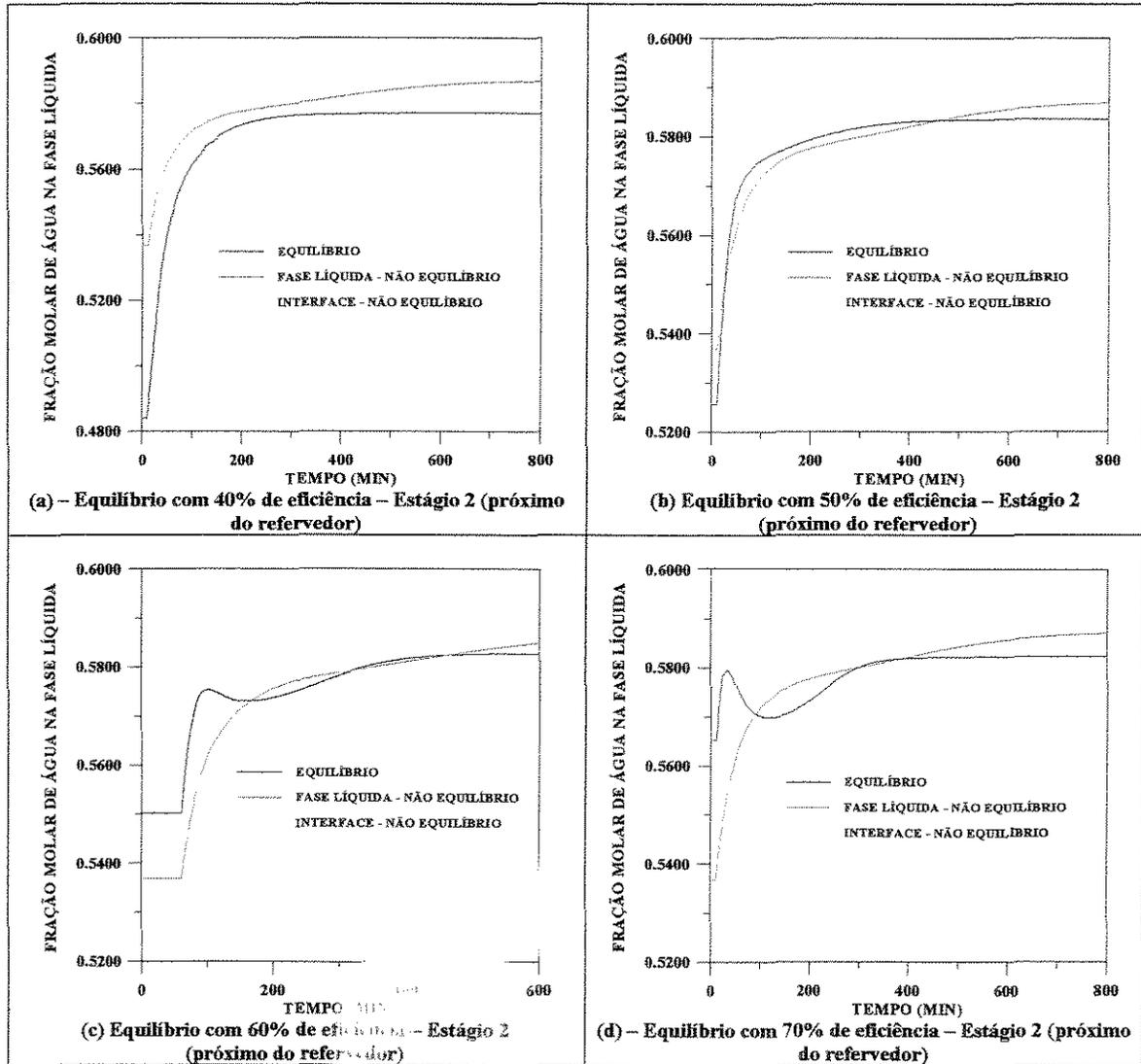


Figura 6-13 – Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio, após uma diminuição na vazão de refluxo

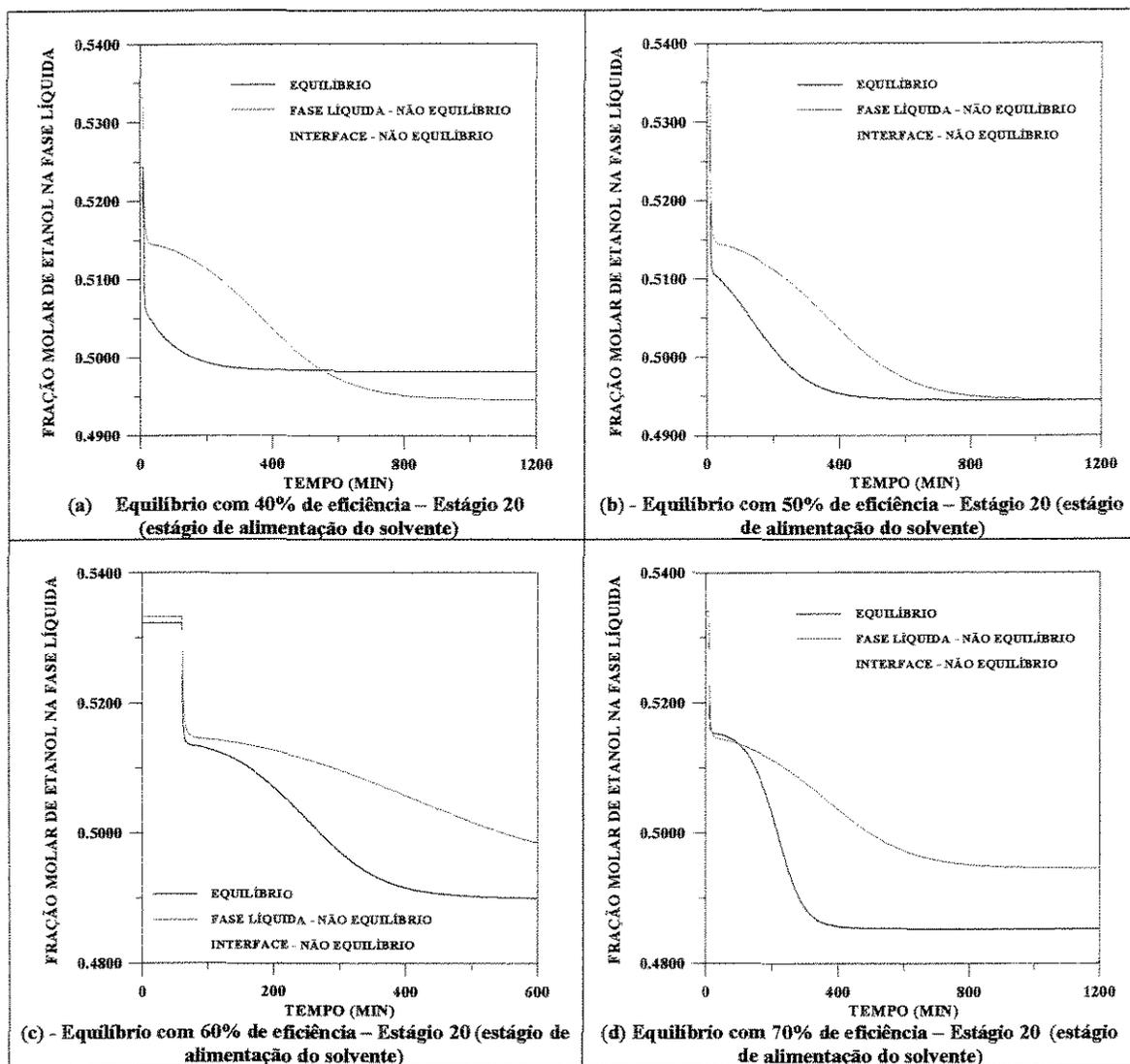


Figura 6-14 – Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio, após uma diminuição na vazão de refluxo

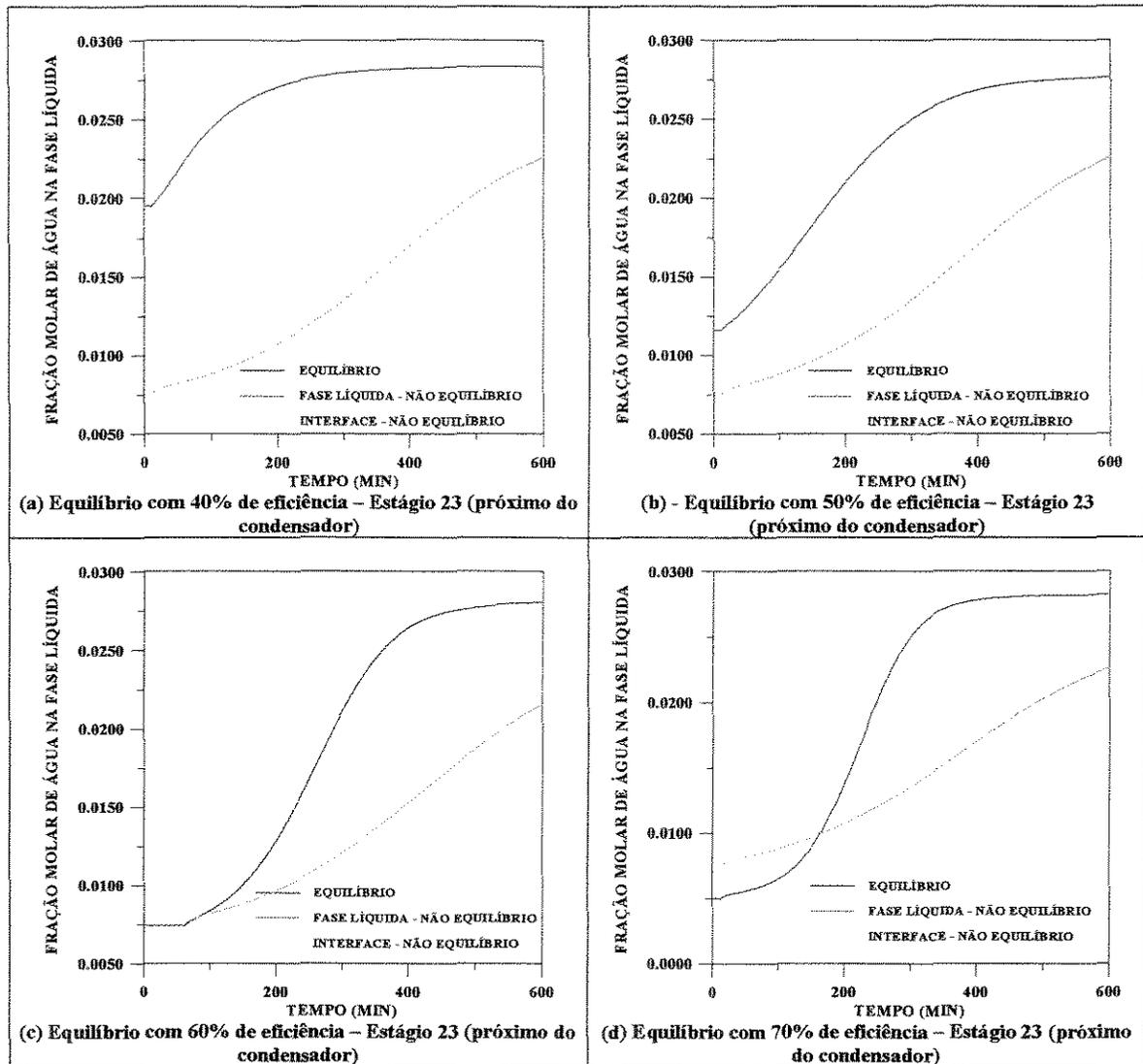


Figura 6-15 – Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio, após uma diminuição na vazão de refluxo

6.3.2- Perturbações no Calor do Refervedor

A carga térmica, como a vazão de refluxo, é uma variável que pode ser manipulada para a manutenção de especificações.

É verificado o comportamento dinâmico da coluna de destilação nos estágios 2 (próximo do refeedor), 12 (estágio de alimentação do azeótropo binário), 20 (estágio de alimentação do solvente) e 23 (próximo do condensador), diminuindo-se de $0,44 \cdot 10^9$ J/h para $0,40 \cdot 10^9$ J/h nas **figuras 6-16 a 6-19** e aumentando-se de $0,44 \cdot 10^9$ J/h para $0,48 \cdot 10^9$ J/h nas **figuras 6-20 a 6-23**.

Pelas **figuras 6-16 a 6-19** pode-se verificar que o aumento na carga térmica acarreta um aumento na temperatura e um aumento na vaporização, do qual decorre uma diminuição no fluxo molar de líquido.

Como a quantidade de energia fornecida aumentou, a quantidade de líquido vaporizada aumenta e, portanto, o fluxo de vapor aumenta na coluna. Com a maior quantidade de água vaporizada, há uma diminuição na concentração de etanol em toda a coluna, reduzindo, em consequência, a qualidade do etanol extraído no topo, conforme se pode verificar na **figura 6-19(e)**.

Pela **figura 6-16(e)**, que mostra o perfil de fração molar do etanol na fase vapor no estágio 2, pode-se verificar que a fração molar na interface é maior que no seio da fase vapor o que indica que a transferência de etanol vai da fase líquida para a vapor. Com o aumento do calor no refeedor, todo o etanol da base evapora e a fração molar de etanol, tanto na fase vapor, como na interface e na fase líquida, vão para zero (**figuras 6-16(e) e 6-16(d)**).

Na **figura 6-18(f)**, verifica-se a tendência do etilenoglicol de ir para a fase líquida com o aumento da carga térmica fornecida ao refeedor.

O comportamento dinâmico, quando do aumento do calor do refeedor, é similar a redução na vazão de refluxo, por sua vez, a diminuição do calor no refeedor equivale ao aumento na vazão de refluxo.

A diminuição da carga térmica acarreta o efeito inverso do aumento, ou seja, um aumento na quantidade de líquido e uma diminuição da temperatura, além da melhor qualidade do etanol extraído. Pelas **figuras 6-16 a 6-23**, pode-se verificar que o aumento na carga térmica acarreta um maior período transiente que a diminuição, da mesma maneira que a redução na vazão de refluxo causou um período transiente maior que o aumento.

Entretanto, para a perturbação na carga térmica, ambas as modelagens, de equilíbrio e não equilíbrio, atingem o novo estado estacionário antes de 10 horas de simulação em todos os estágios, diferentemente do que ocorreu na perturbação da vazão de refluxo.

Em termos qualitativos, a principal diferença dos perfis dinâmicos da modelagem de estágios de não equilíbrio e equilíbrio é o período transiente. A **figura 6-17(c)** é bem ilustrativa, mostra resultados idênticos para os estados estacionários, entretanto, o caminho percorrido é bem diferente.

As **figuras 6-17(c), 6-18(c) e 6-19(c)** mostram que a temperatura na fase vapor aumenta numa proporção muito maior do que as temperaturas na fase líquida e na interface, na modelagem de estágios de não equilíbrio. Portanto, utilizando-se a modelagem de estágios de não equilíbrio, é possível se visualizar as diferenças nos comportamentos dinâmicos das fases líquida e vapor no mesmo estágio.

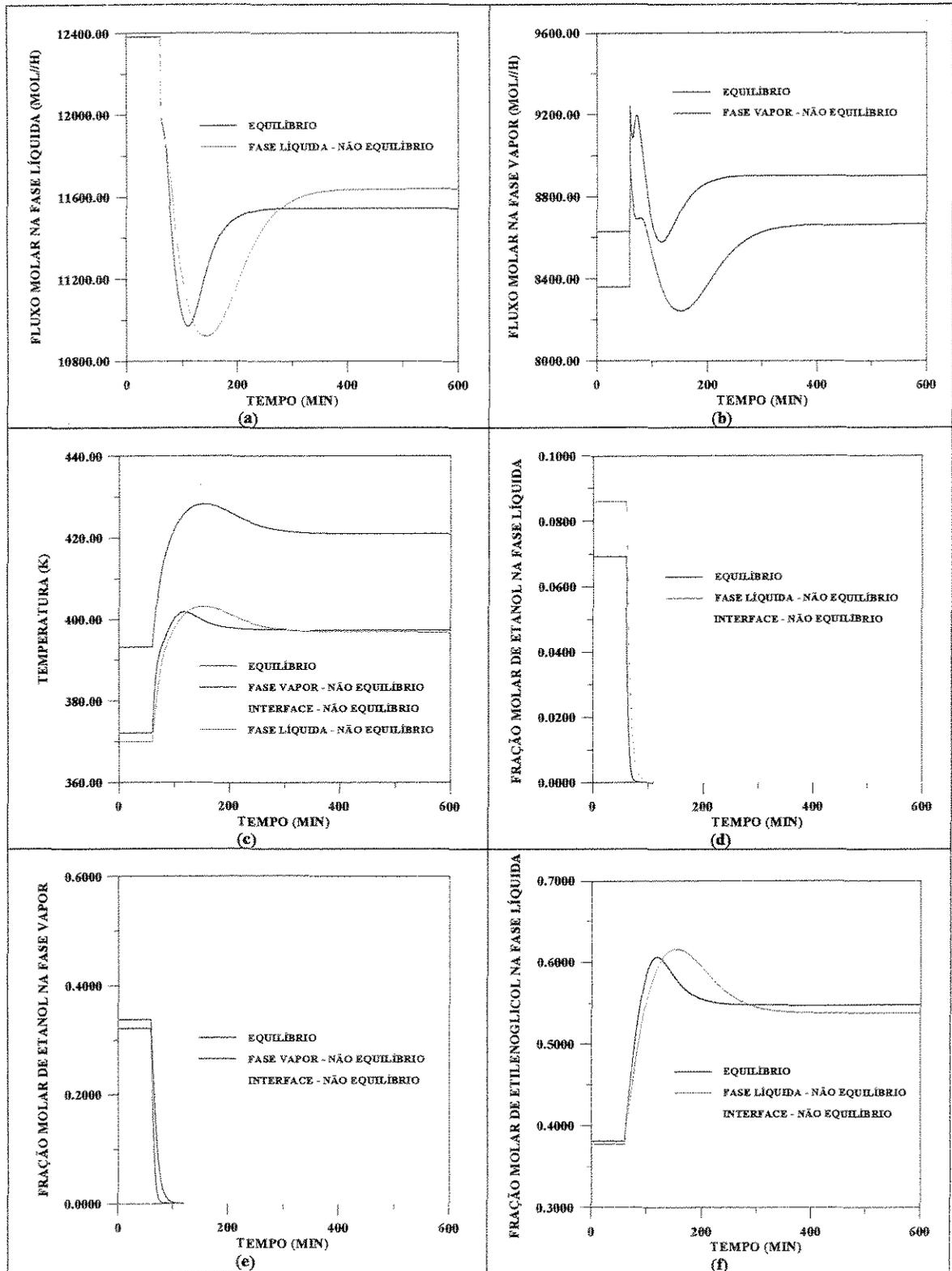


Figura 6-16 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 2 (próximo ao refeedor), após um aumento no calor fornecido ao refeedor

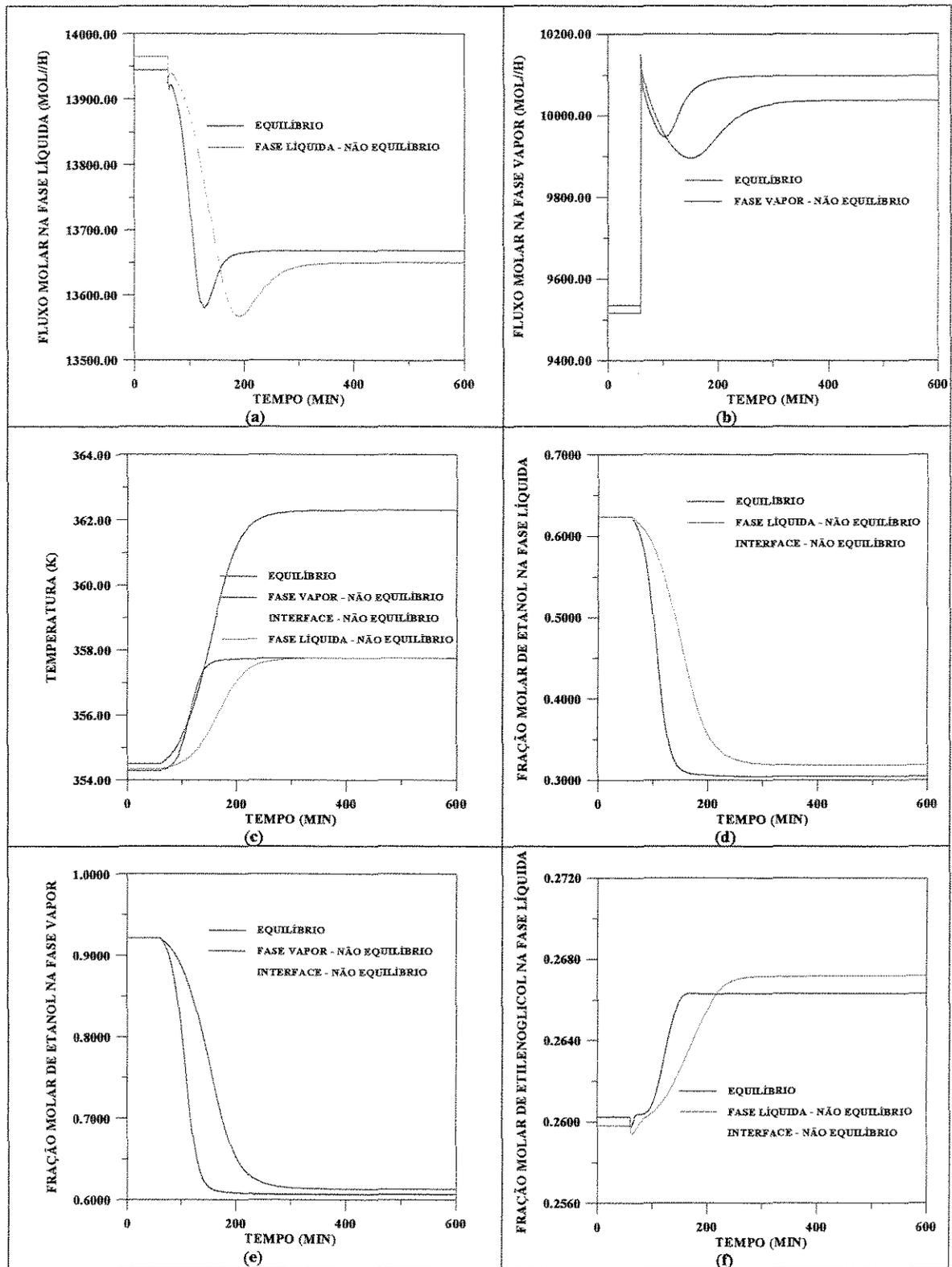


Figura 6-17 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 12 (estágio de alimentação do azeótropo binário), após um aumento no calor fornecido ao refeedor

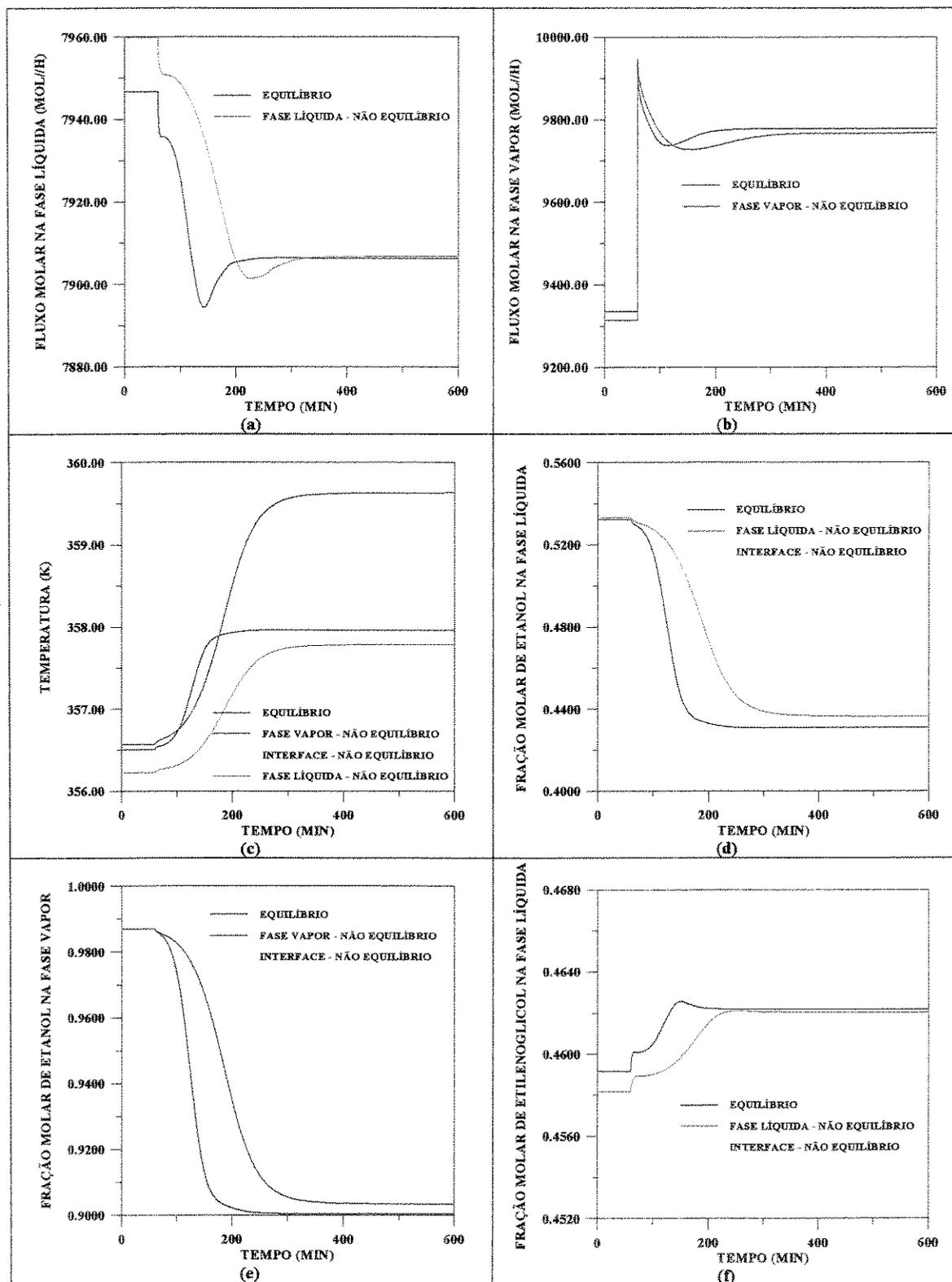


Figura 6-18 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 20 (estágio de alimentação do solvente), após um aumento no calor fornecido ao refeedor

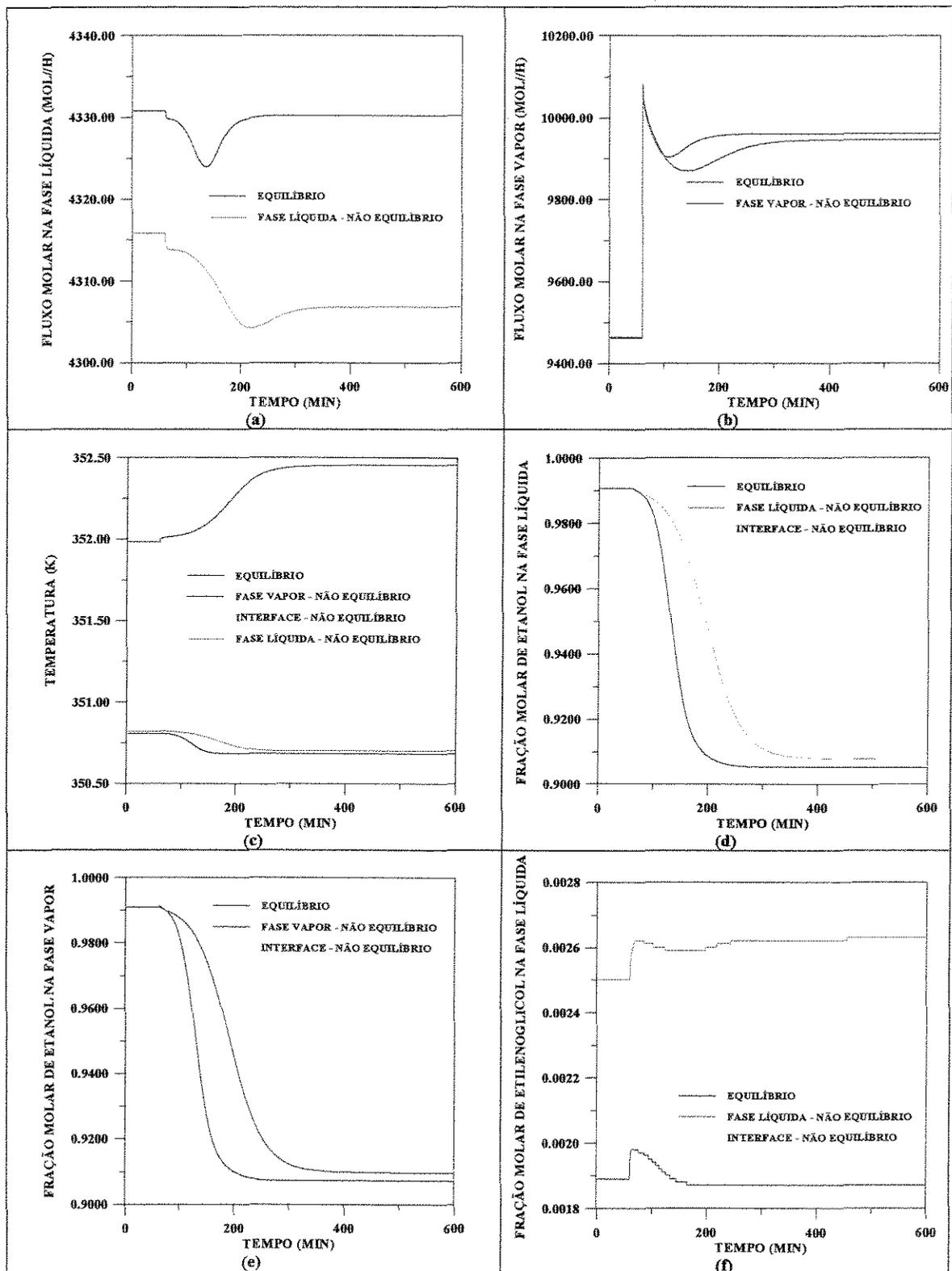


Figura 6-19 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 23 (próximo ao condensador), após um aumento no calor fornecido ao refeedor

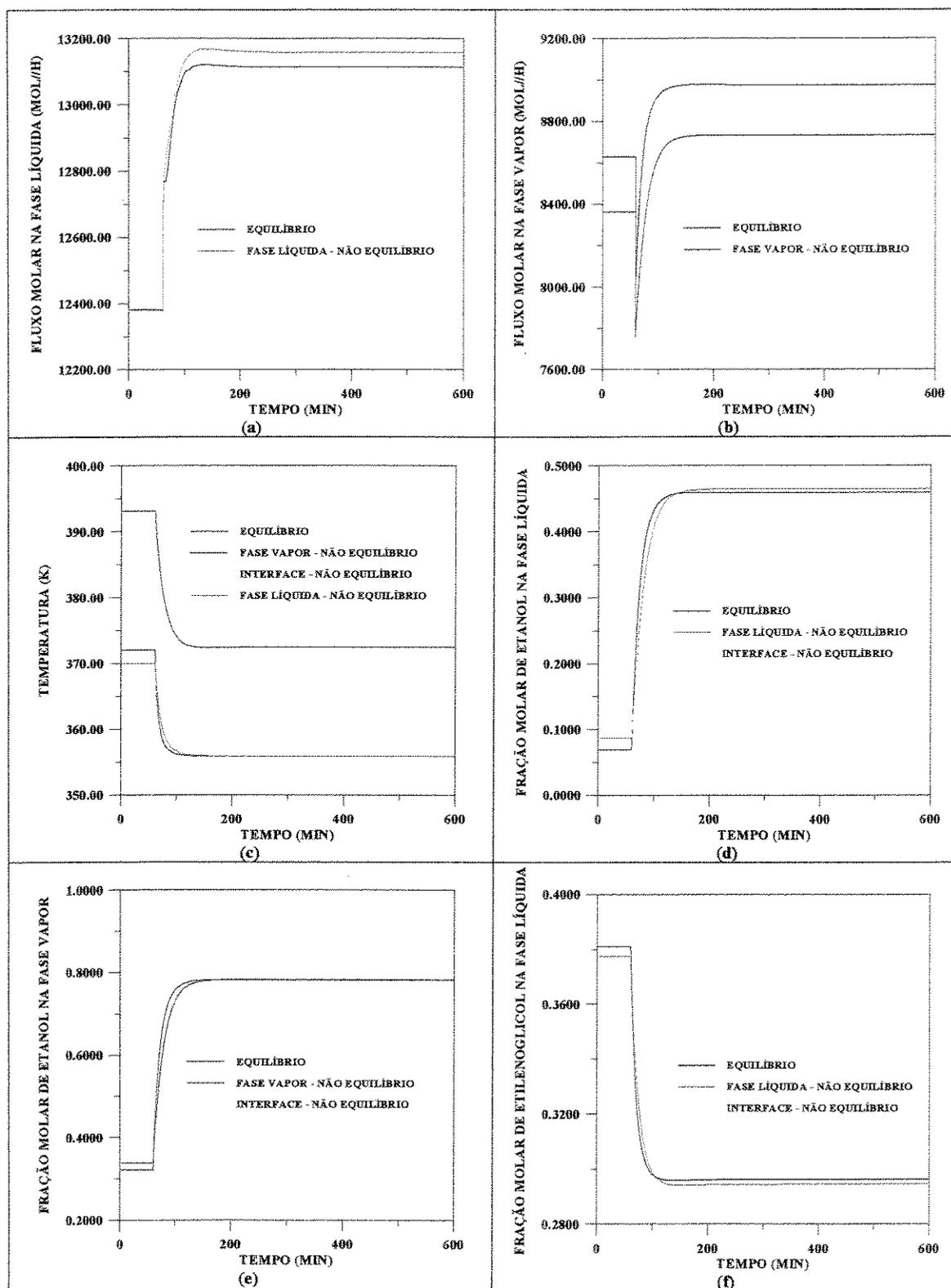


Figura 6-20 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 2 (próximo ao refeedor), após uma diminuição no calor fornecido ao refeedor

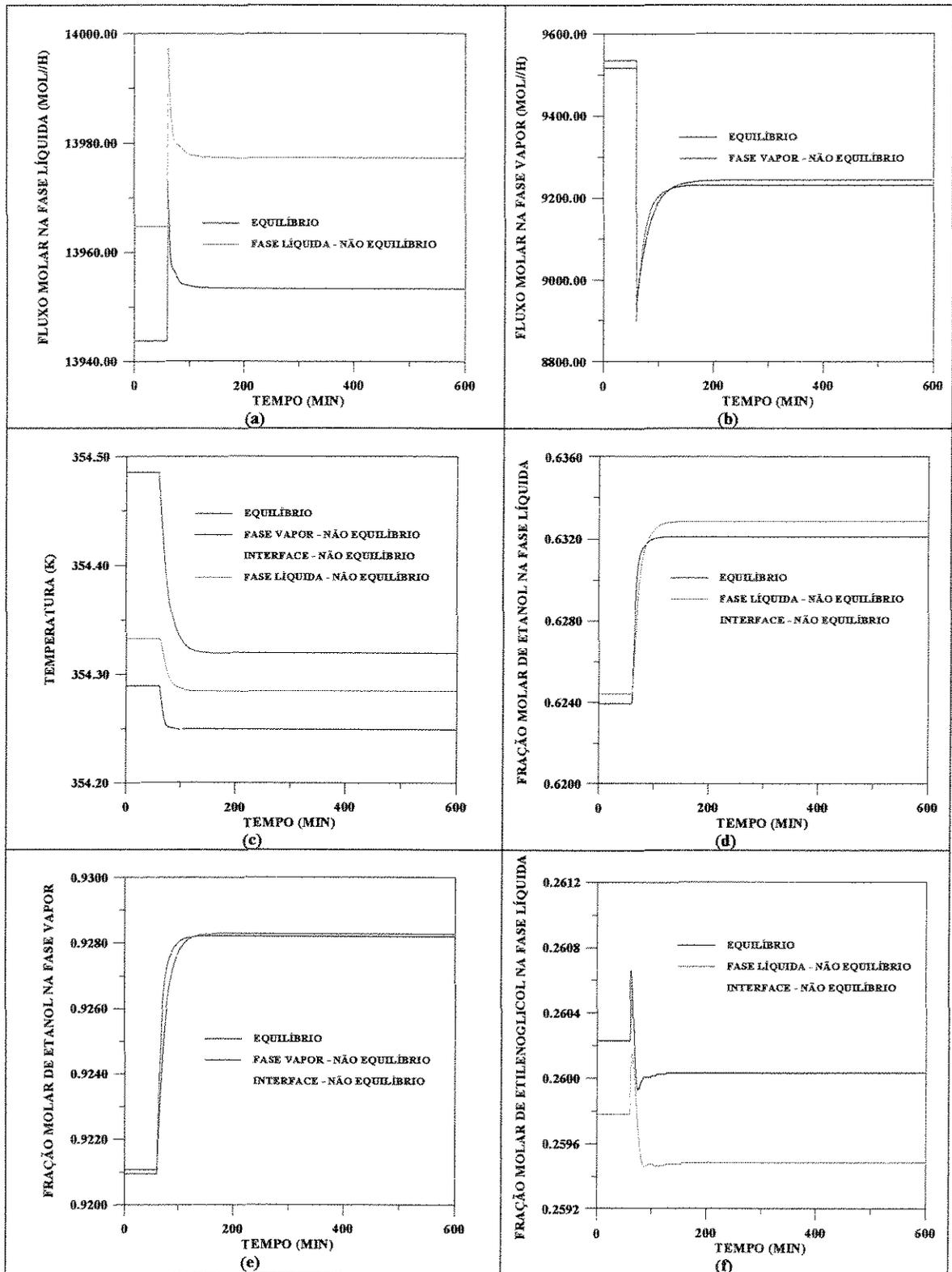


Figura 6-21 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 12 (estágio de alimentação do azeótropo binário), após uma diminuição no calor fornecido ao refeedor

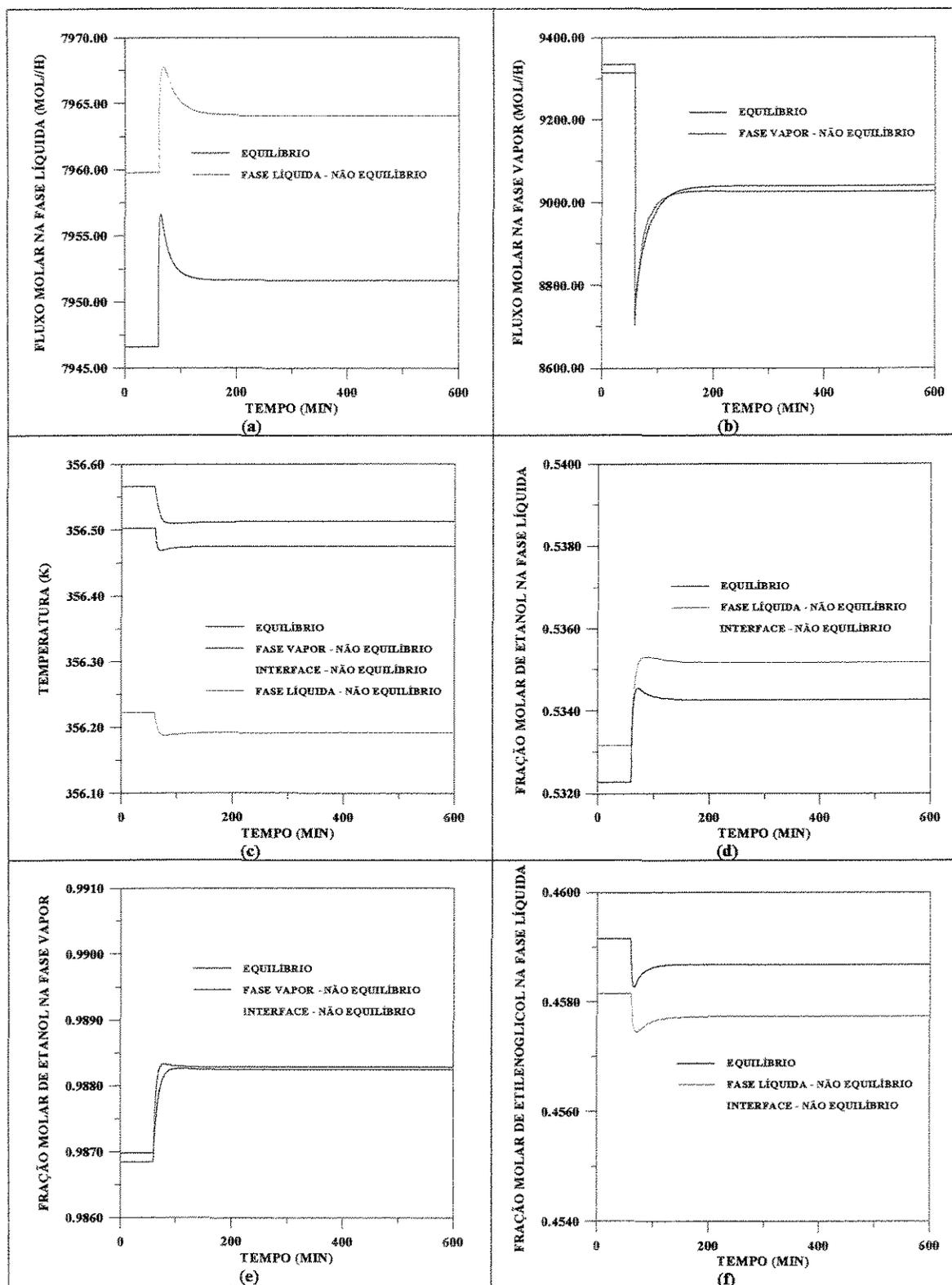


Figura 6-22 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 20 (estágio de alimentação do solvente), após uma diminuição no calor fornecido ao refeedor

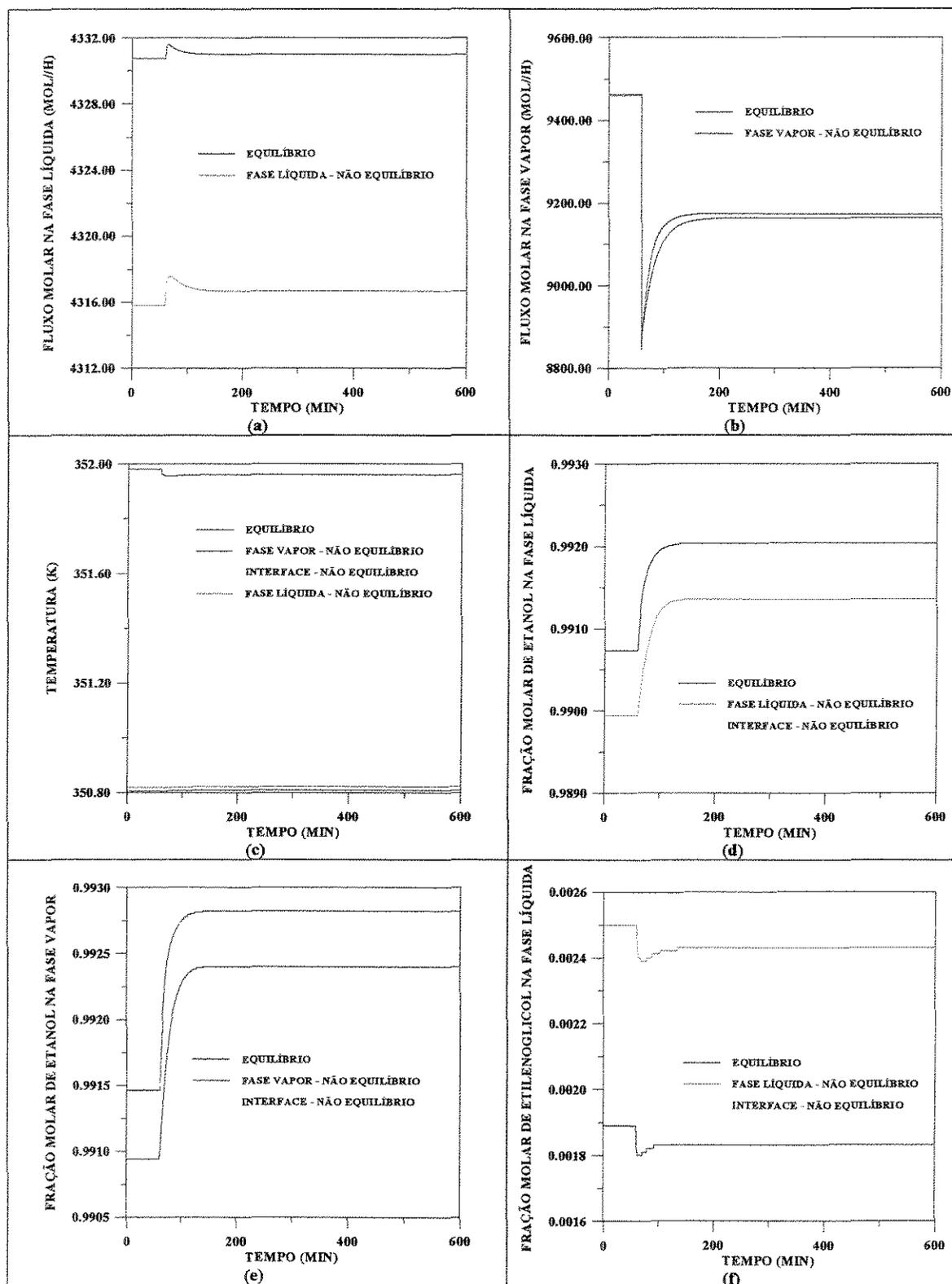


Figura 6-23 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 23 (próximo ao condensador), após uma diminuição no calor fornecido ao refeedor

A **figura 6-24** mostra alguns dos perfis no novo estado estacionário, obtidos após o aumento no calor fornecido ao refeedor. Apesar de se ter verificado, pelos perfis traçados nas **figuras 6-16 a 6-19**, que, em alguns estágios, não houve mais a mesma proximidade dos perfis de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência, no novo estado estacionário, quando plotados os dados para toda a coluna os perfis aparentam ser bem próximos.

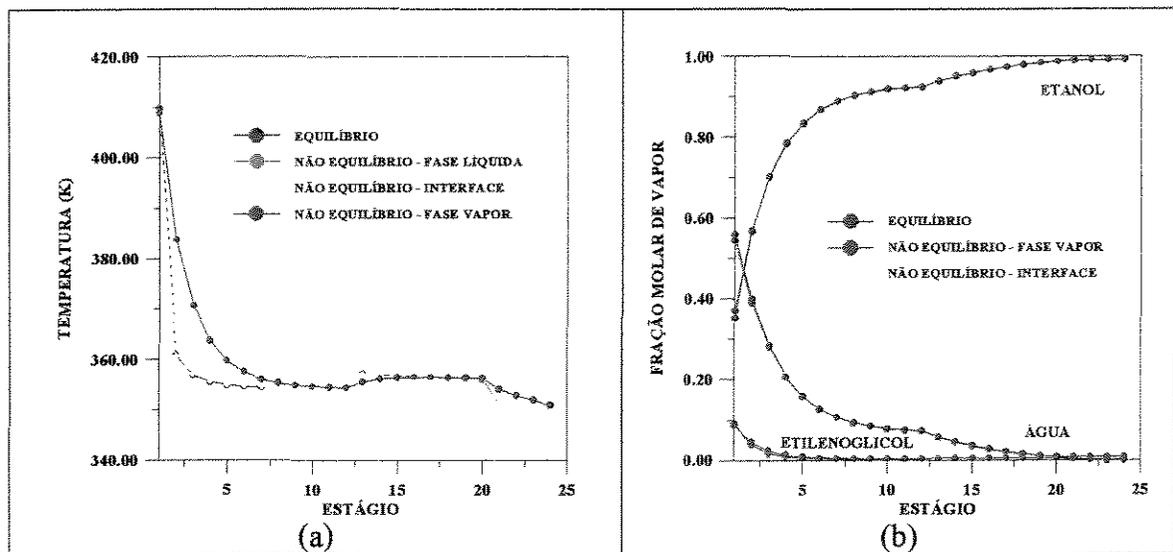


Figura 6-24 - Comparação dos perfis de temperatura e composição (fração molar de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com 60% de eficiência, após o aumento no calor do refeedor

A **figura 6-25** compara alguns perfis da modelagem de estágios de não equilíbrio com os perfis de equilíbrio com diferentes eficiências, após o aumento no calor fornecido ao refeedor. Comparando-se as **figuras 6-25(a,b)** e **6-16(a)** para o estágio 2, **6-25(c,d)** e **6-17(a)** e **6-25(e,f)** e **6-17(c)** para o estágio de alimentação do azeótropo binário, pode-se concluir pela impossibilidade de se obter perfis dinâmicos do modelo de estágios de equilíbrio com uma eficiência fixa para todos os componentes em todos os estágios que coincidam com os perfis do modelo de estágios de não equilíbrio.

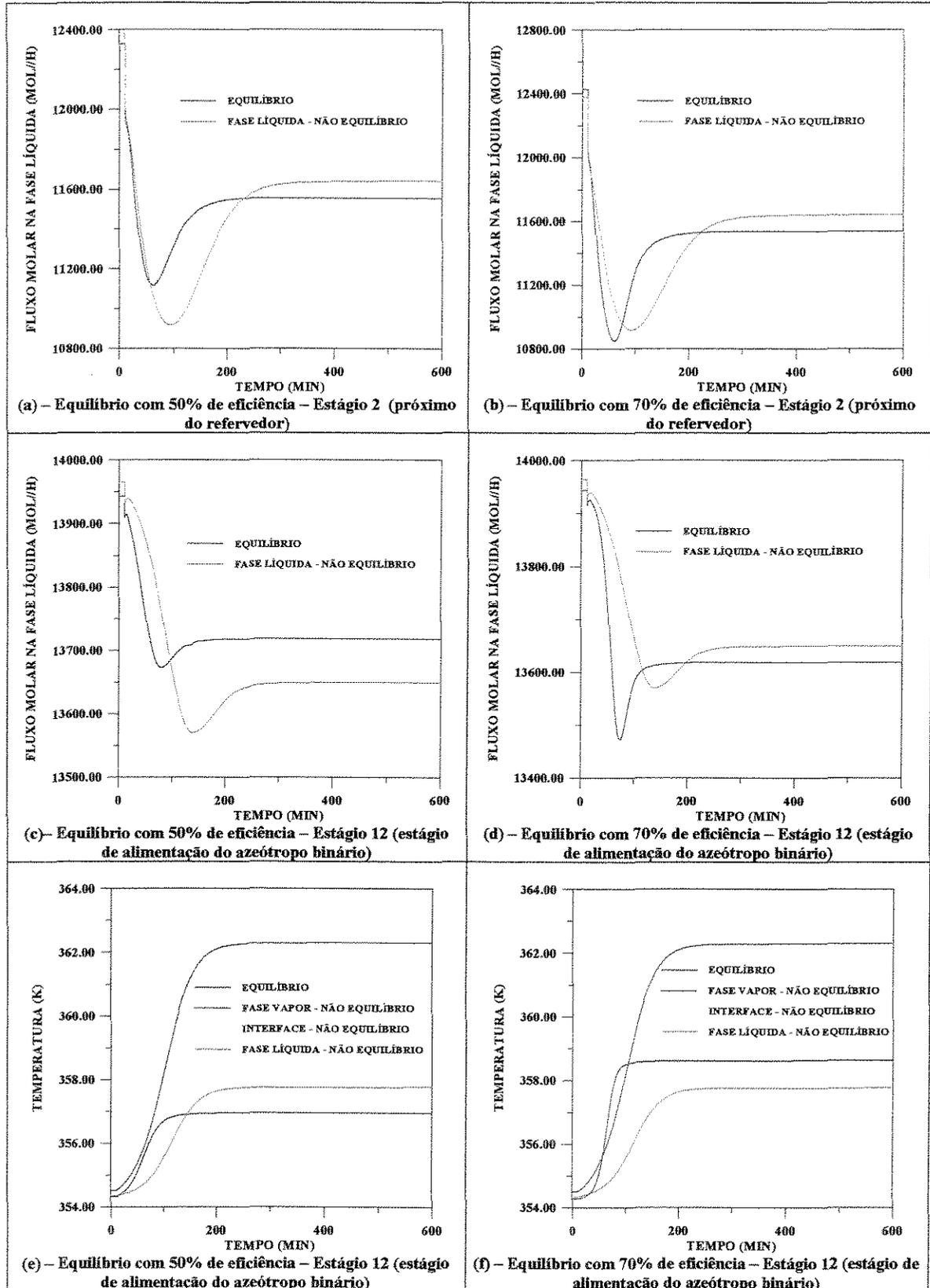


Figura 6-25 – Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio, após o aumento no calor fornecido ao refeedor

6.3.3 – Perturbações na Vazão de Alimentação do Azeótropo Binário

Nas **figuras 6-26 a 6-33**, foram traçados os perfis dinâmicos do sistema etanol, água e etilenoglicol, considerando perturbações na vazão do binário azeotrópico.

No caso do aumento da vazão alimentada, que passa de 100 moles/h para 105 moles/h, a carga térmica do refeedor, que foi mantida constante, se torna insuficiente para manter a mesma vaporização.

Nos estágios 2 (próximo ao refeedor) e 12 (onde é alimentado o azeótropo binário), conforme **figuras 6-26 e 6-27**, pode-se observar que há o aumento do fluxo de líquido na coluna, e, conseqüentemente, a diminuição da temperatura nos estágios abaixo do estágio de alimentação do azeótropo binário. Praticamente todo o líquido que entrou a mais, vai sair pelo fundo da coluna. Com o aumento na alimentação do binário azeotrópico, a concentração de etanol também aumenta.

Nos estágios acima da alimentação do binário azeotrópico, o fluxo de líquido é até mesmo reduzido e a temperatura pouco se altera, conforme **figuras 6-28 e 6-29**, que mostram as respostas dinâmicas dos estágios 20 (onde é alimentado o solvente) e 23 (próximo do condensador), respectivamente.

O comportamento dinâmico após a redução de 100 moles/h para 95 moles/h na vazão do azeótropo binário é mostrado nas **figuras 6-30 a 6-33**. Pelas figuras, a diminuição da vazão de alimentação acarreta um aumento na temperatura de todos os estágios, bem como a redução da concentração do etanol. O calor que é fornecido ao refeedor não se alterou e, portanto, acarretou um aumento na vaporização de água, o que faz com que a concentração de etanol diminua.

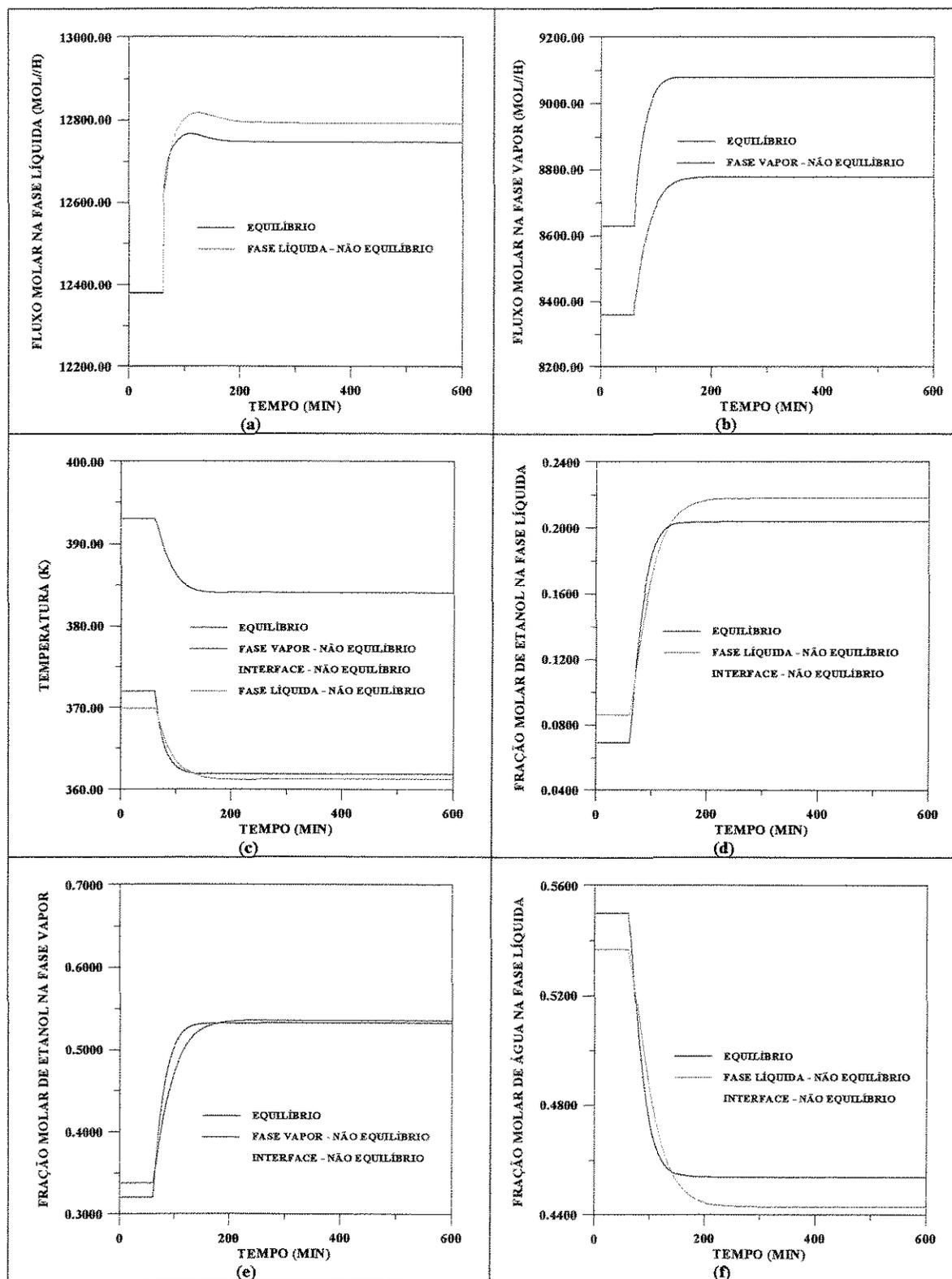


Figura 6-26 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 2 (próximo do refeedor), após um aumento de 5% na vazão do binário azeotrópico

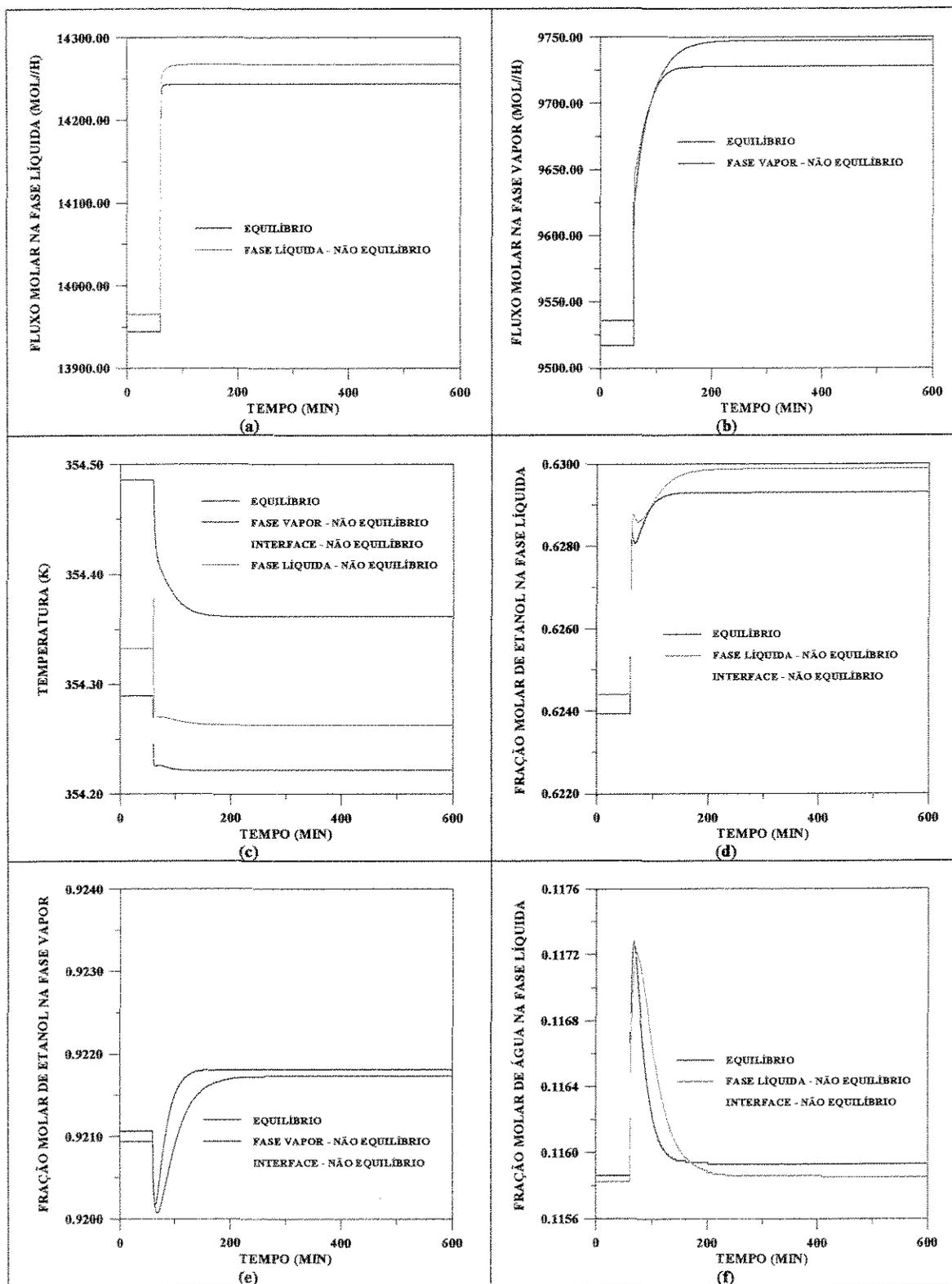


Figura 6-27 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 12 (estágio de alimentação do azeótropo binário), após um aumento de 5% na vazão do binário azeotrópico

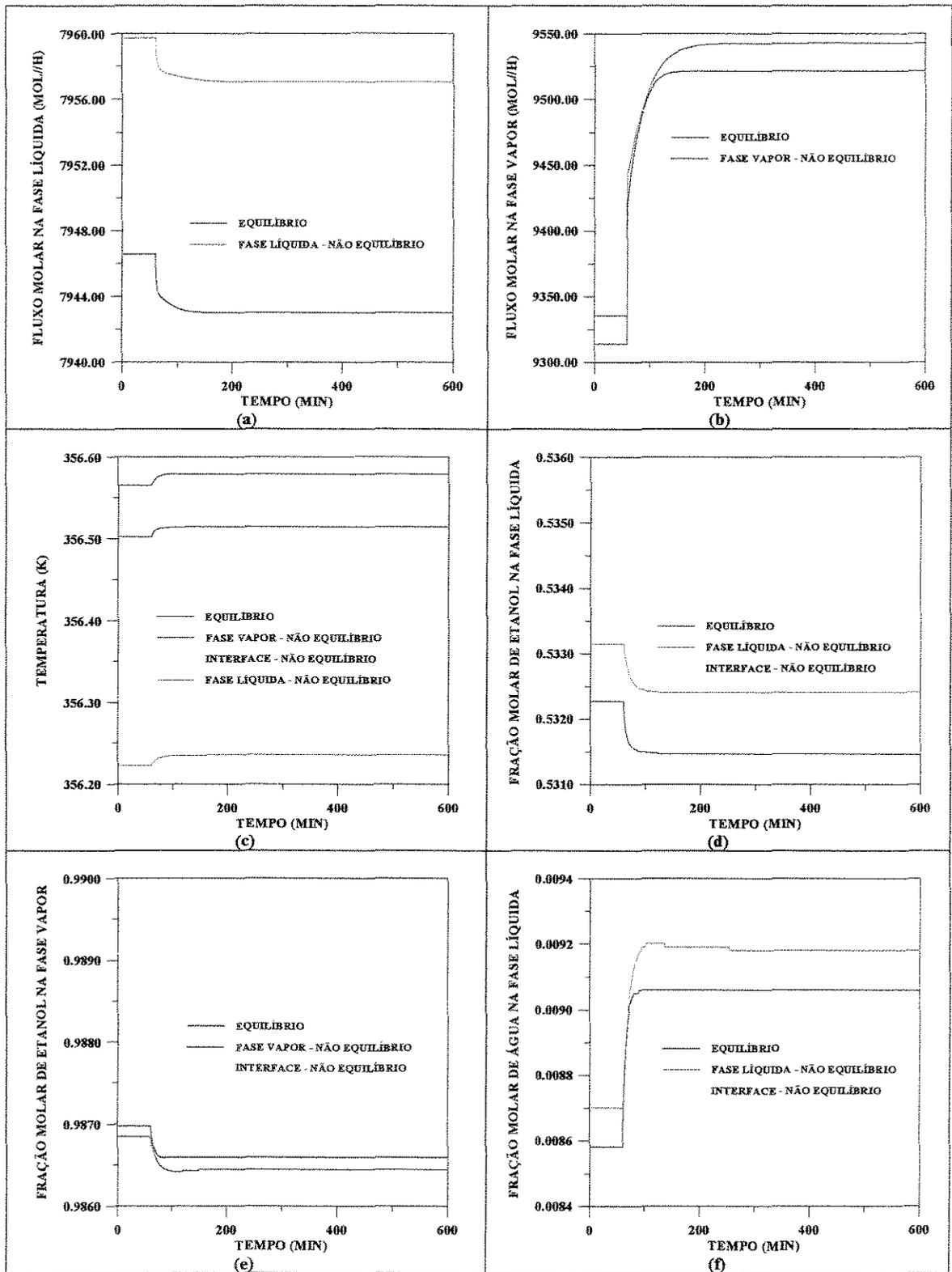


Figura 6-28 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 20 (estágio de alimentação do solvente), após um aumento de 5% na vazão do binário azeotrópico

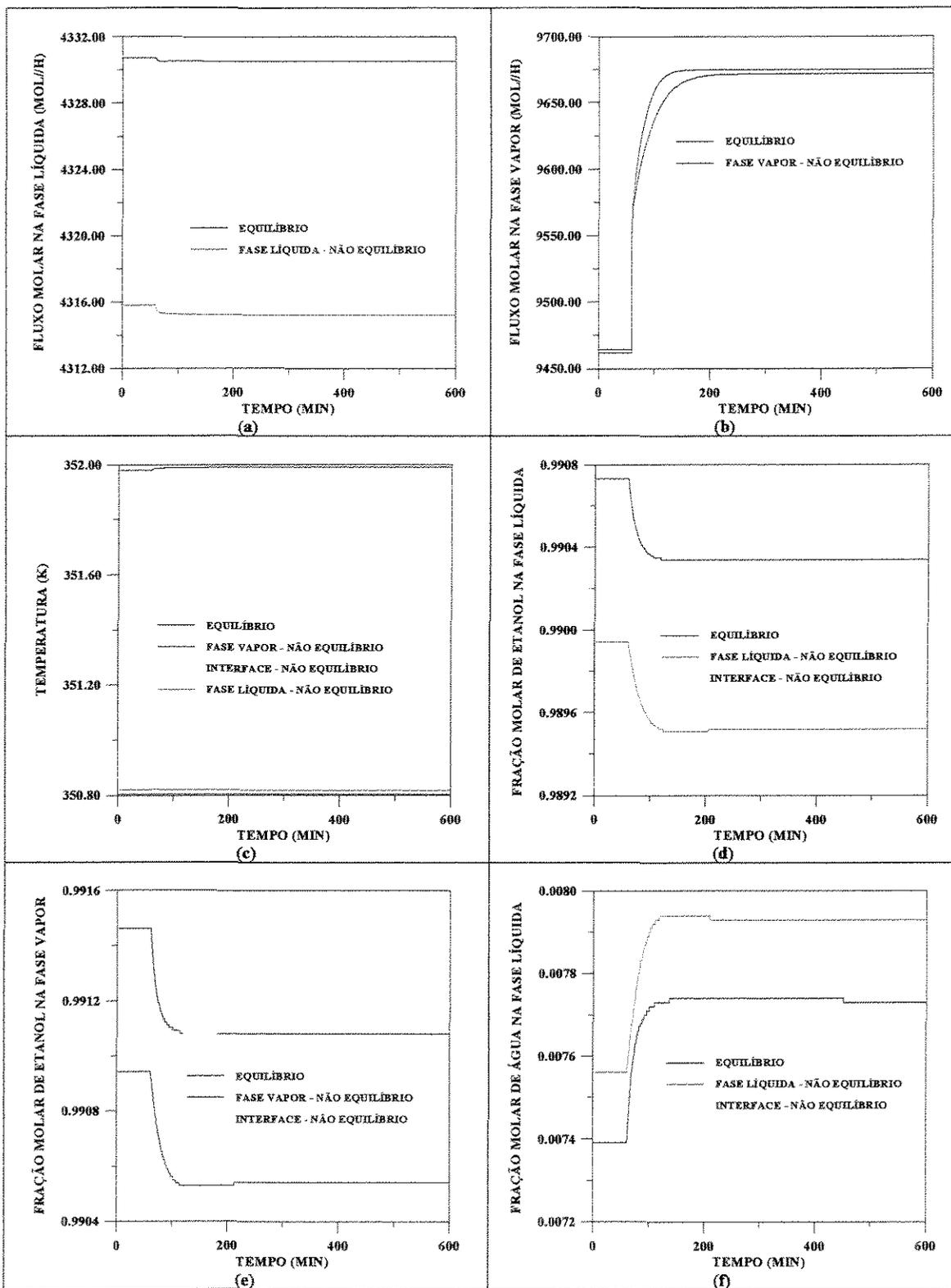


Figura 6-29 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 23 (próximo do condensador), após um aumento de 5% na vazão do binário azeotrópico

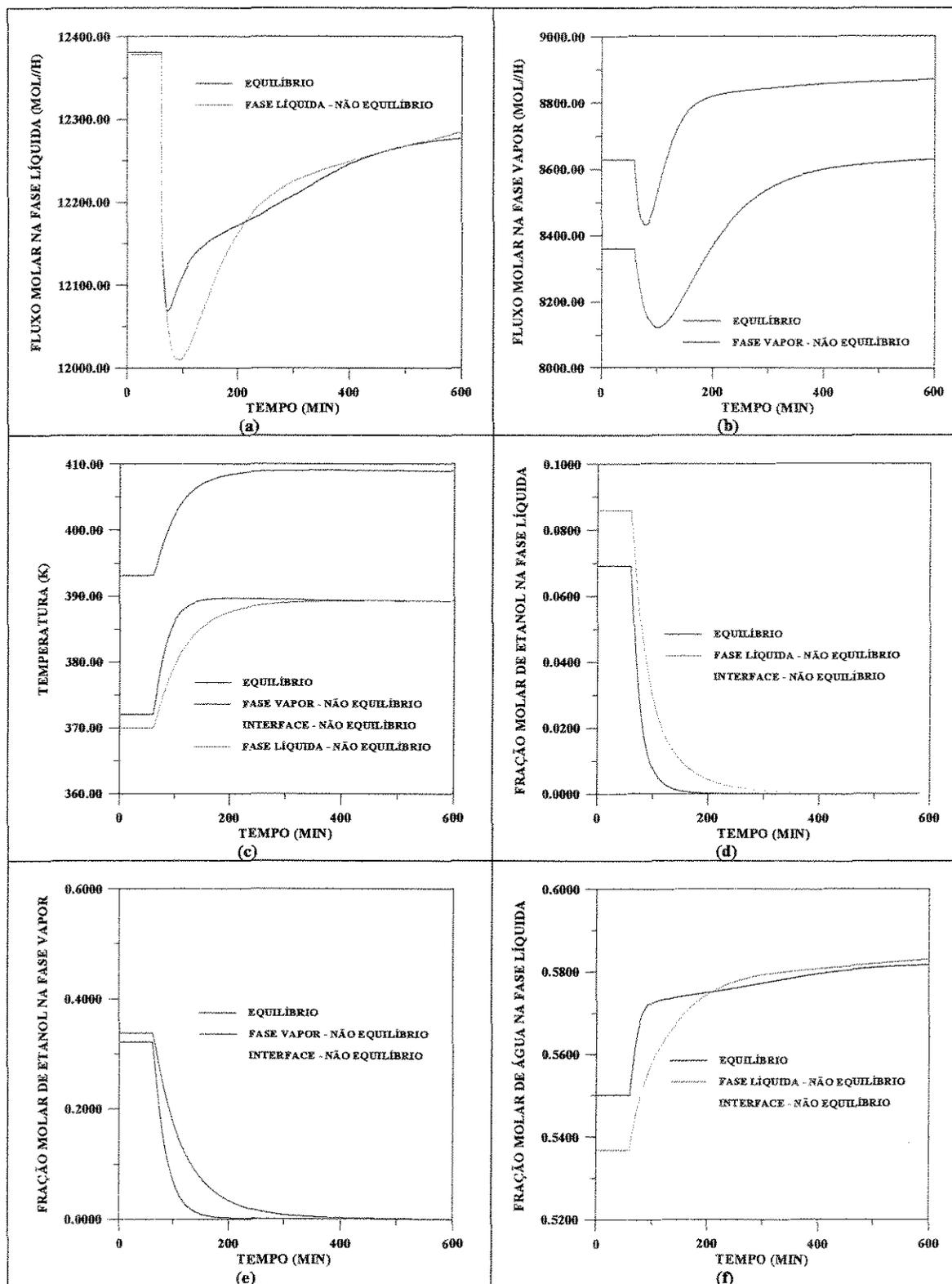


Figura 6-30 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 2 (próximo do refeedor), após uma diminuição de 5% na vazão do binário azeotrópico

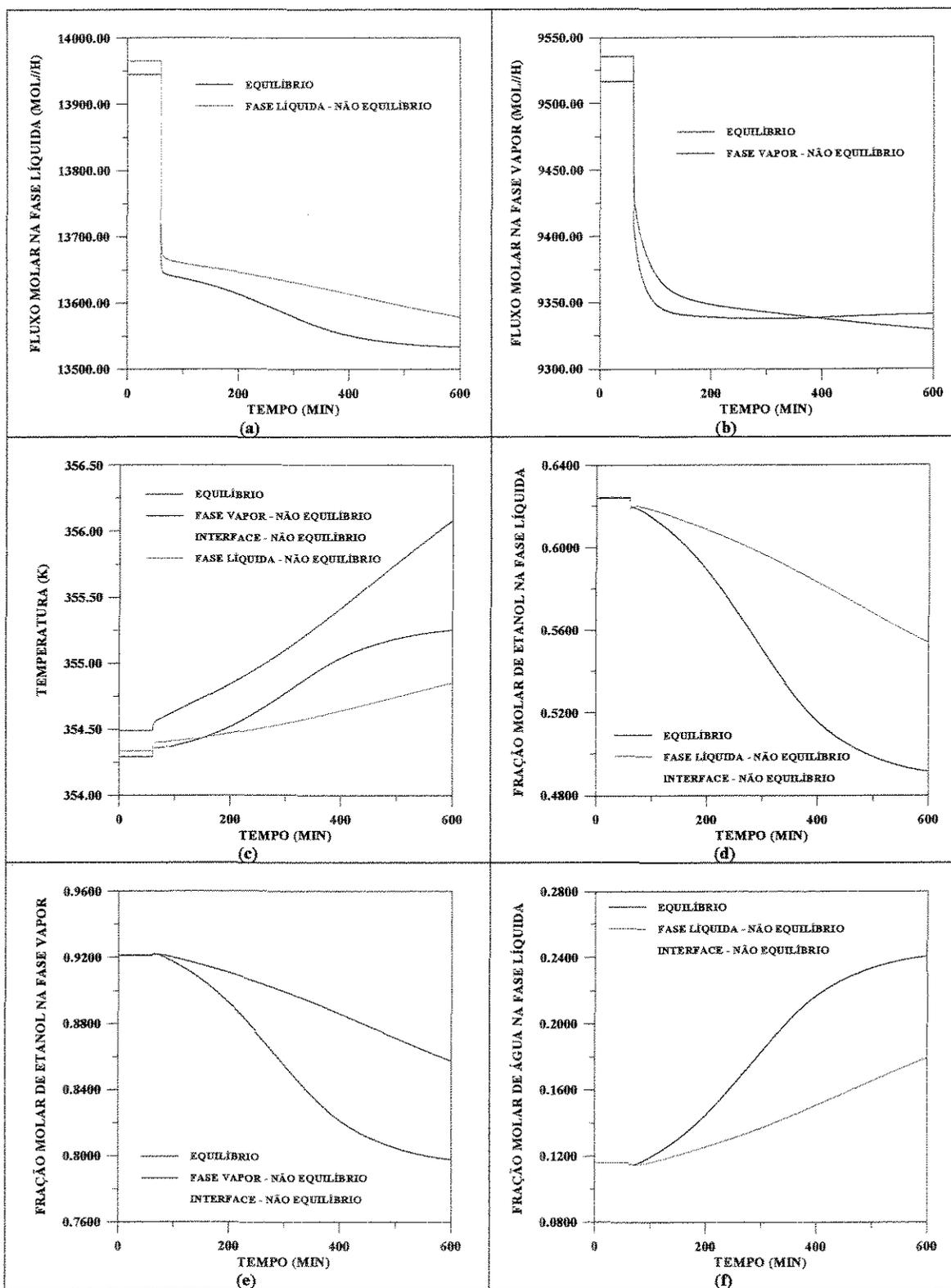


Figura 6-31 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 12 (estágio de alimentação do solvente), após uma diminuição de 5% na vazão do binário azeotrópico

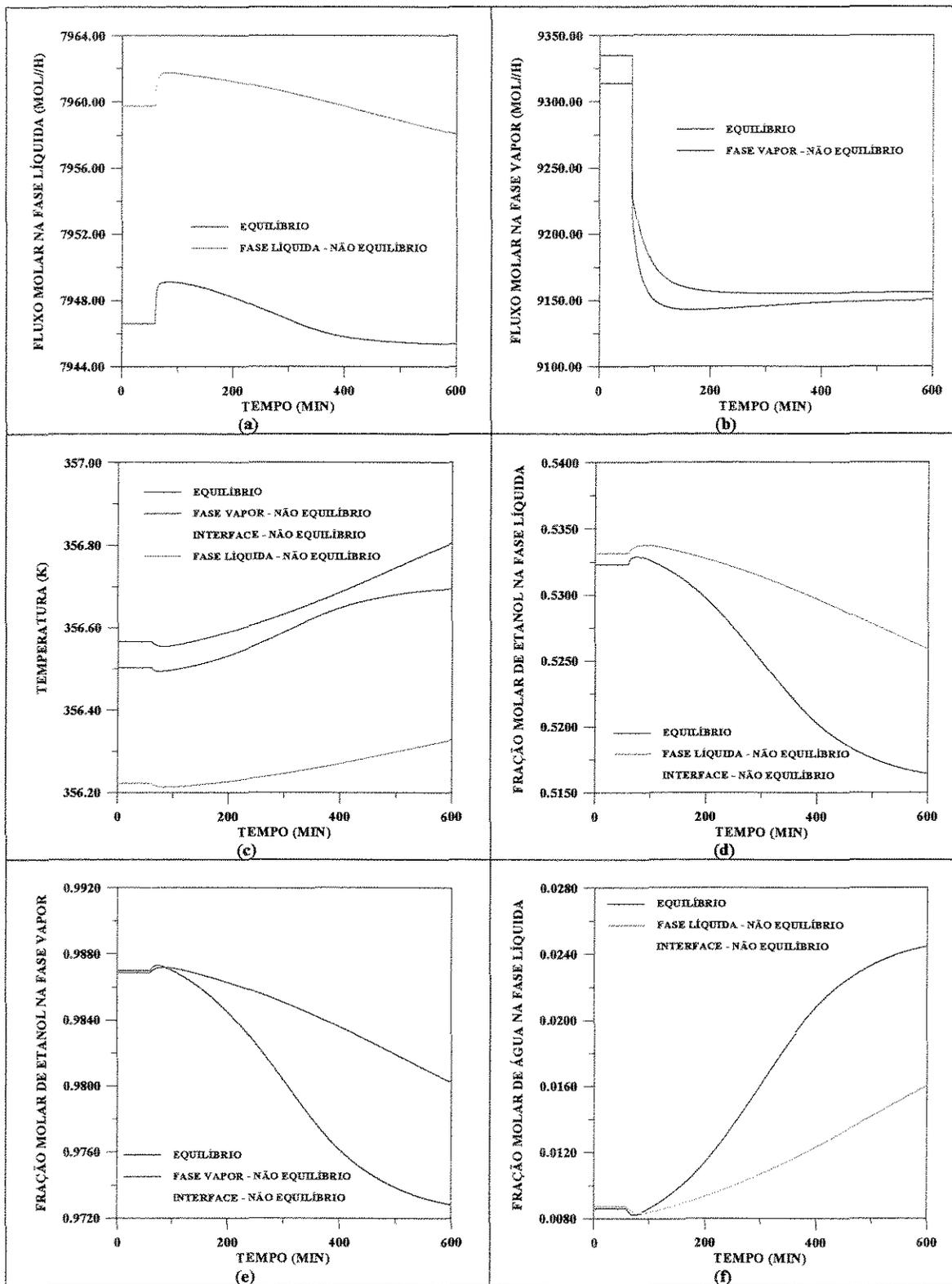


Figura 6-32 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 20 (estágio de alimentação do solvente), após uma diminuição de 5% na vazão do binário azeotrópico

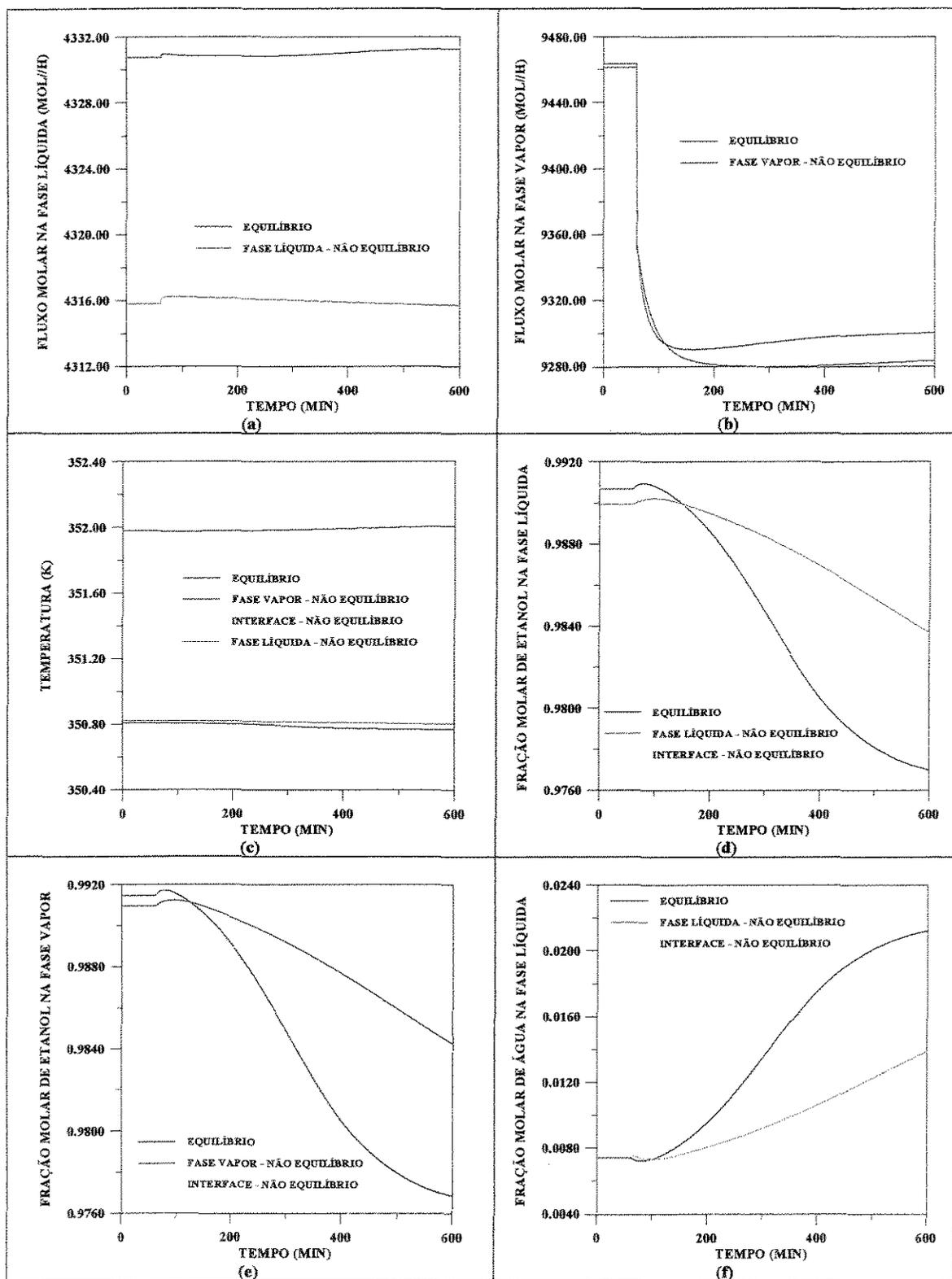


Figura 6-33 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 23 (próximo do condensador), após uma diminuição de 5% na vazão do binário azeotrópico

Para essa variável, vazão de alimentação do azeótropo binário, uma redução acarreta um maior período transiente que um aumento. Novamente, é bem fácil a visualização de como o modelo de estágios de equilíbrio com 60% de eficiência, atinge o novo estacionário mais rapidamente que a modelagem de estágios de não equilíbrio.

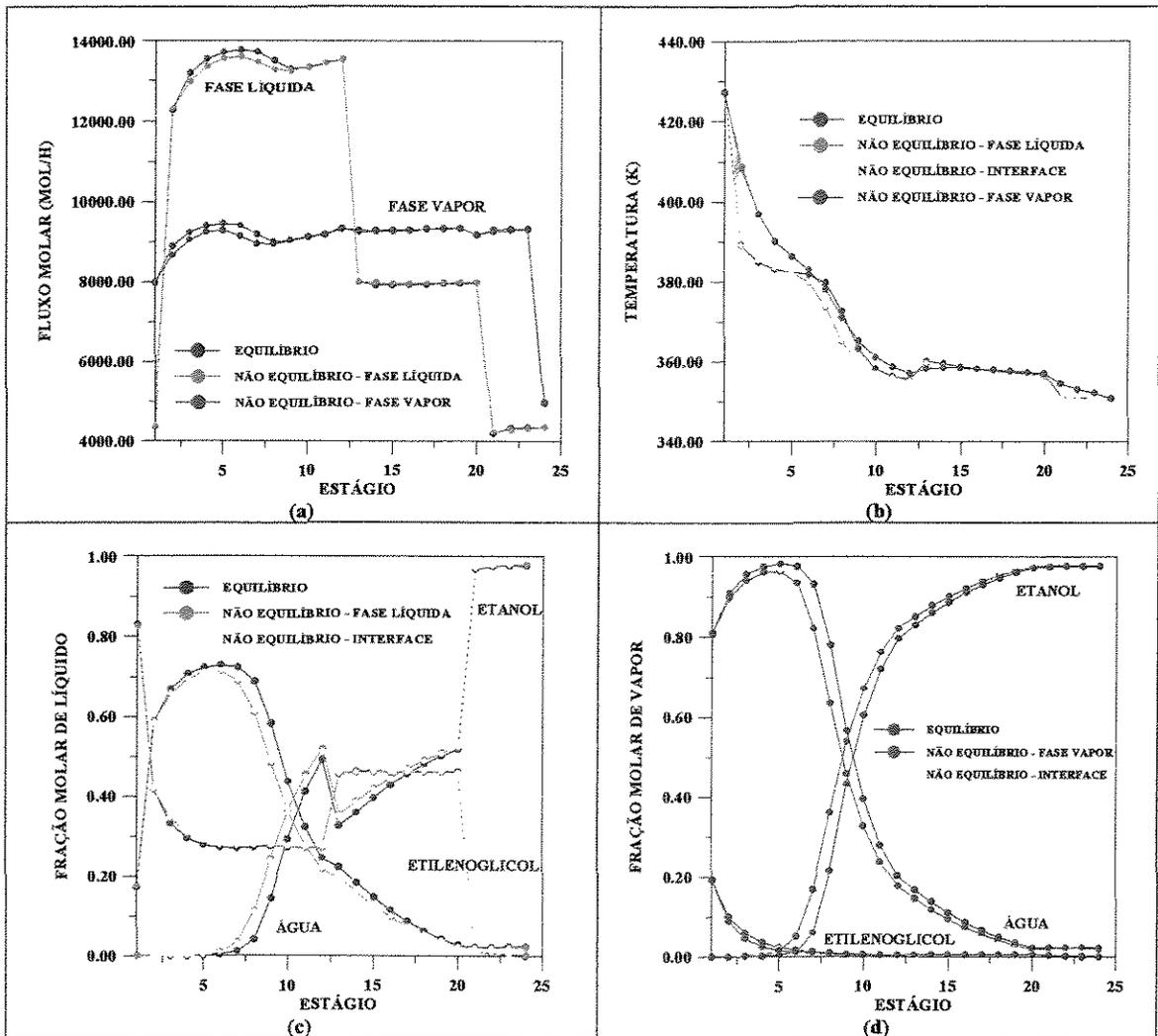


Figura 6-34 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com eficiência de 60%, após a diminuição de 5% na vazão do azeótropo binário

A figura 6-34 compara os perfis do novo estado estacionário atingido para as modelagens de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência. Nesse exemplo, fica bem claro o aumento na diferença existente entre esses perfis. Portanto, além da modelagem de estágios de não equilíbrio levar um tempo diferente para atingir seu novo estado estacionário, este é, ainda, bem diferente do obtido pelo modelo de estágios de equilíbrio com 60% de eficiência.

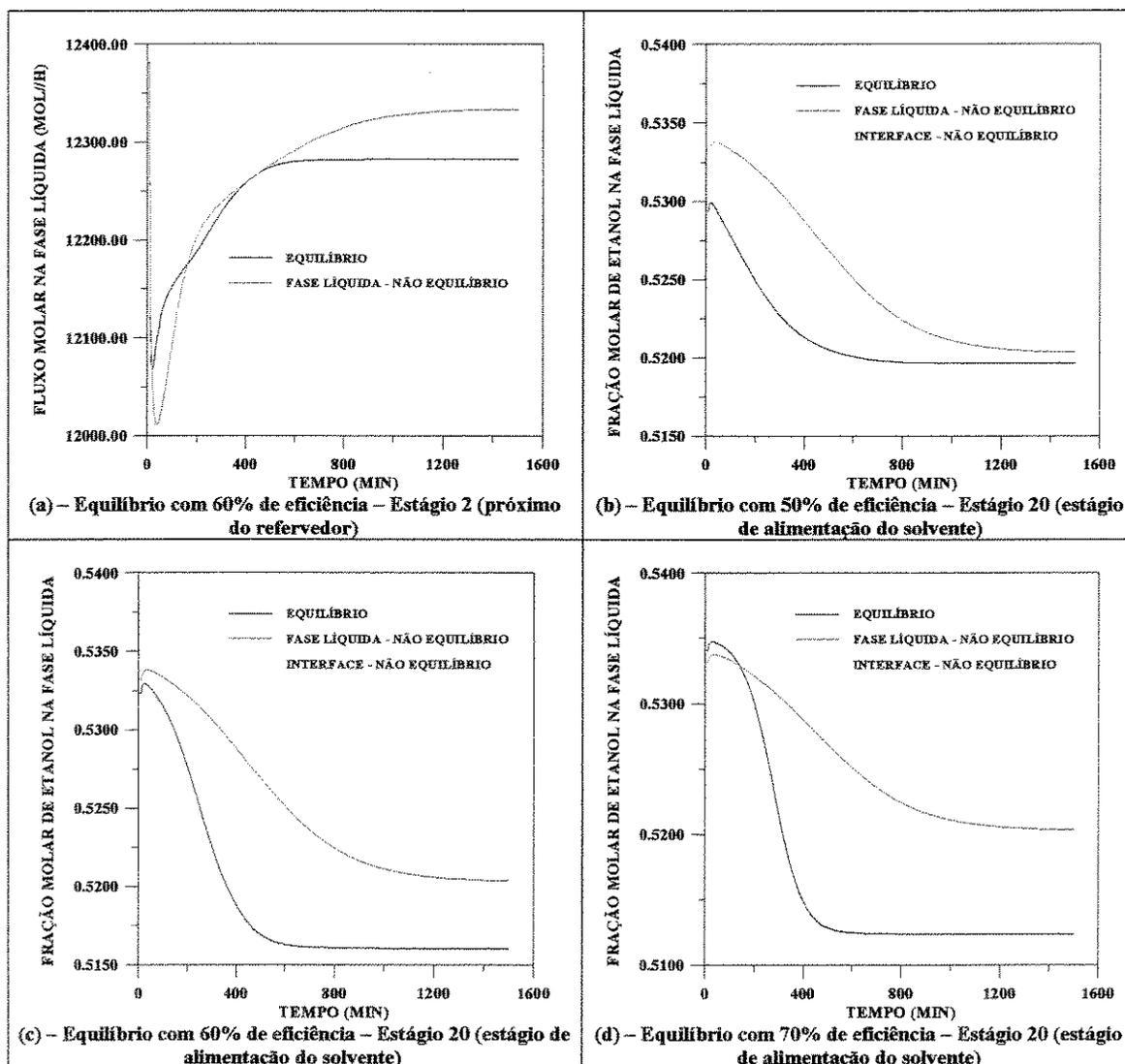


Figura 6-35 – Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio, após uma diminuição na vazão do azeótropo binário

A **figura 6-35(a)** mostra que, o modelo de estágios de não equilíbrio somente atinge um novo estado estacionário, cerca de 300 minutos após o modelo de estágios de equilíbrio com 60% de eficiência, no estágio 2 (próximo do refeedor). As **figuras 6-35(b,c,d)** comparam os perfis, nos estágios de não equilíbrio, da fração molar de etanol na fase líquida, no estágio de alimentação do solvente, com os perfis obtidos utilizando a modelagem de estágios de equilíbrio com diferentes eficiências.

Como dito anteriormente, os perfis dinâmicos fornecidos pelas modelagens de não equilíbrio e equilíbrio não são coincidentes, em alguns estágios é possível se notar grandes diferenças, como por exemplo no caso da **figura 6-30(a)** que mostra o perfil de fluxo molar total na fase líquida, no estágio 2, onde, apesar de próximos os valores iniciais e finais, o pico da resposta inversa é bastante diferente, sendo que o modelo de estágios de não equilíbrio mostra uma redução maior, logo no início da perturbação, em torno de 50 moles/h a mais que o modelo de estágios de equilíbrio.

6.3.4- Perturbações na Vazão de Alimentação de Solvente

Supondo-se que haja uma alteração na vazão de solvente que entra no estágio 20, foram traçadas algumas das respostas dinâmicas da coluna de destilação extrativa. As **figuras 6-36 a 6-39** mostram os perfis dinâmicos, após um aumento na vazão de solvente que passa de 3.600,0 moles/h para 3.900,0 moles/h. As **figuras 6-40 a 6-43** mostram o comportamento dinâmico, após a diminuição na vazão de solvente que passa para 3.300,0 moles/h.

Como o etilenoglicol apresenta um ponto de ebulição extremamente elevado, um aumento na sua vazão não acarreta a contaminação do produto de topo. Com o aumento da vazão, obtém-se, até mesmo, um aumento na concentração do etanol no topo (**figura 6-39(e)**).

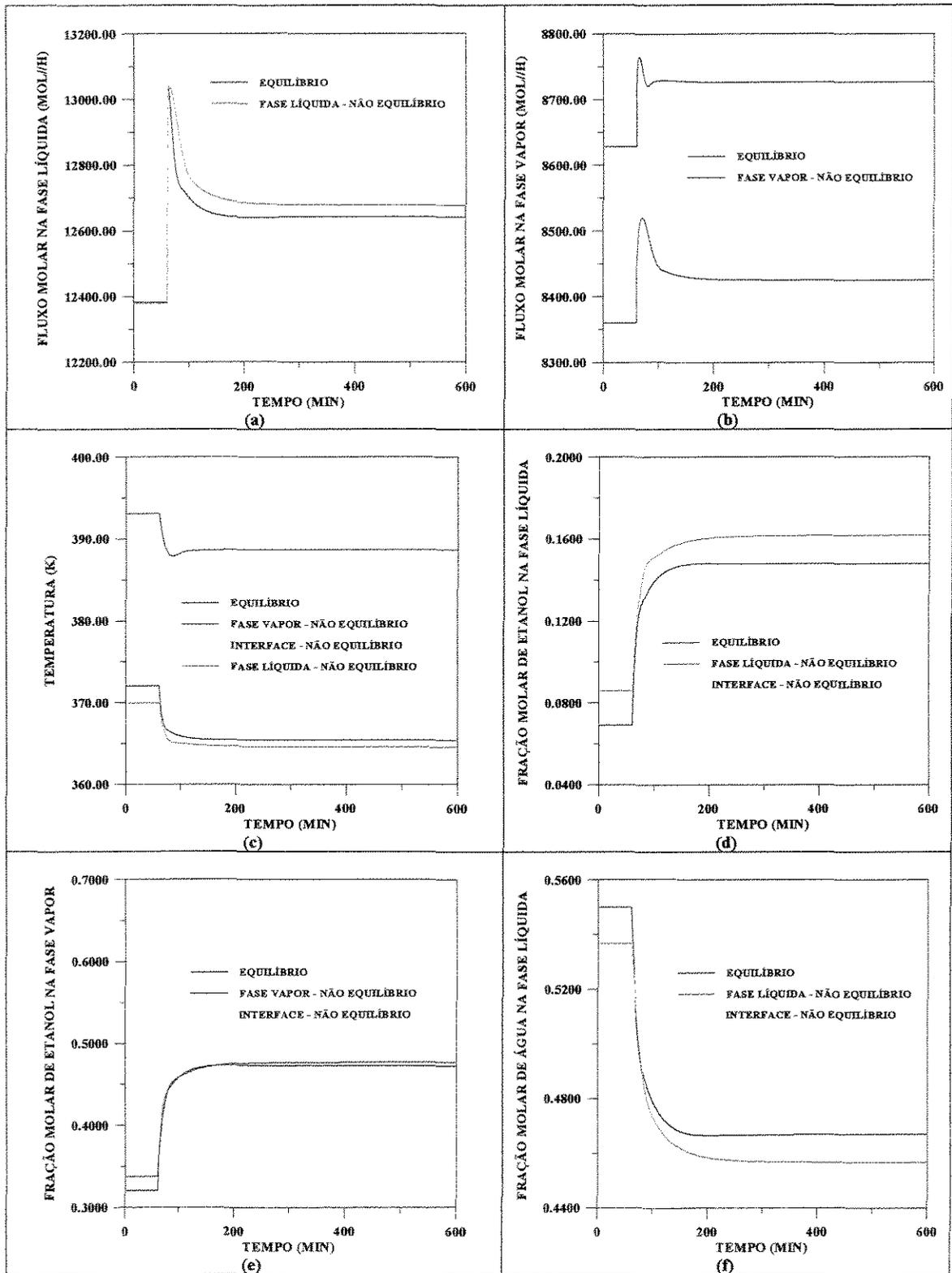


Figura 6-36 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 2 (próximo do refeedor), após um aumento na vazão do solvente

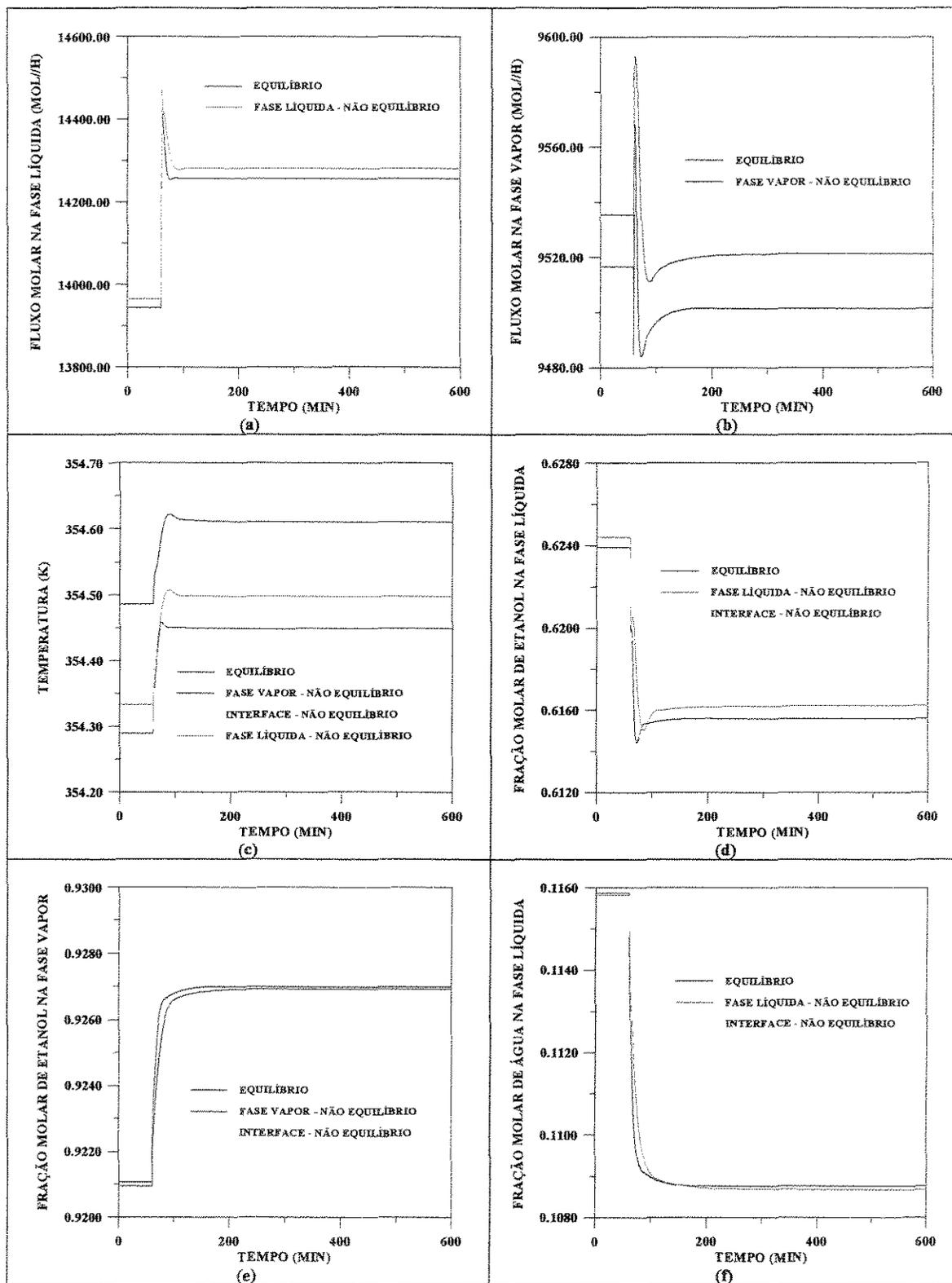


Figura 6-37 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 12 (estágio de alimentação do azeótropo binário), após um aumento na vazão do solvente

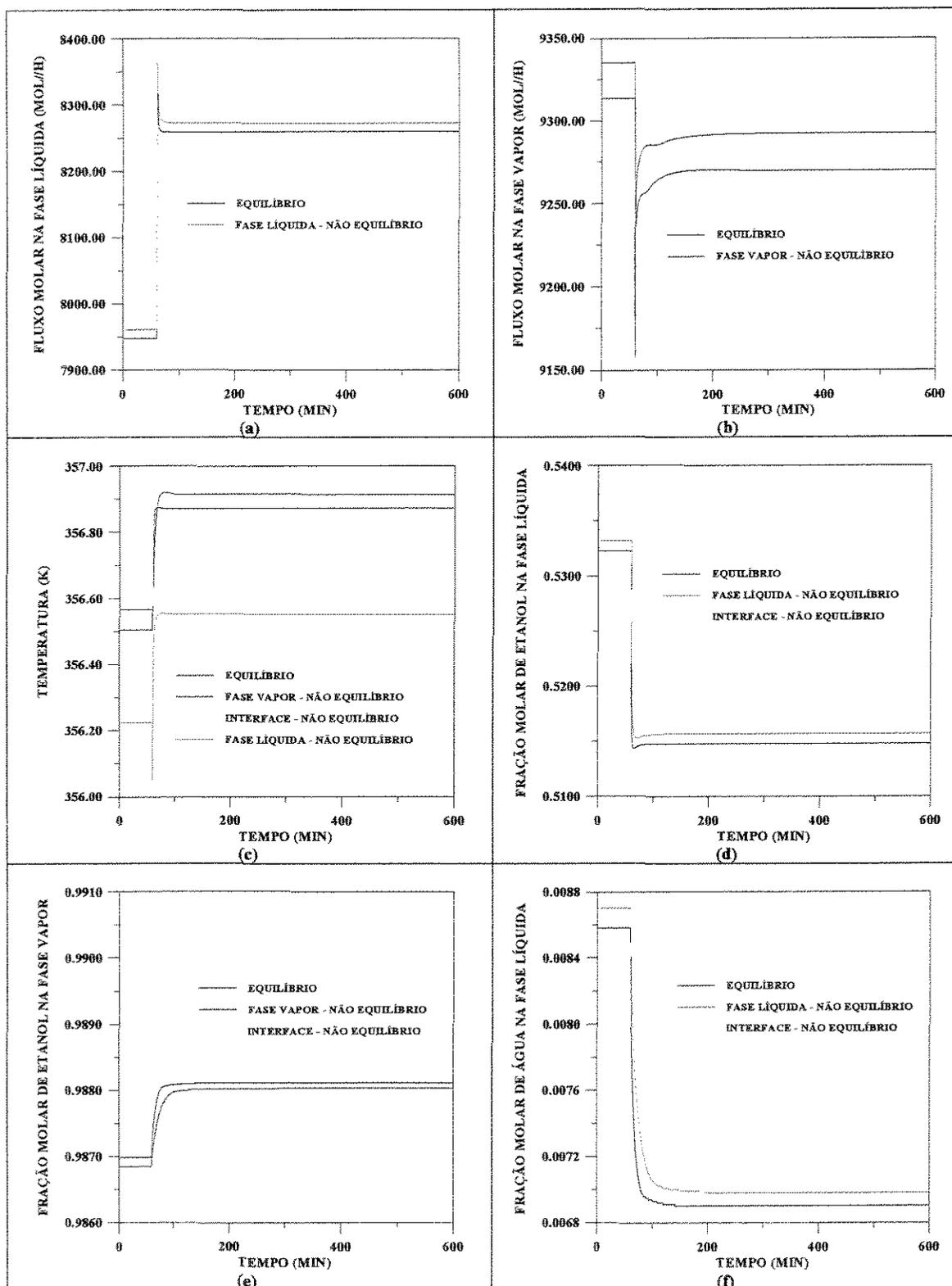


Figura 6-38 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 20 (estágio de alimentação do solvente), após um aumento na vazão do solvente

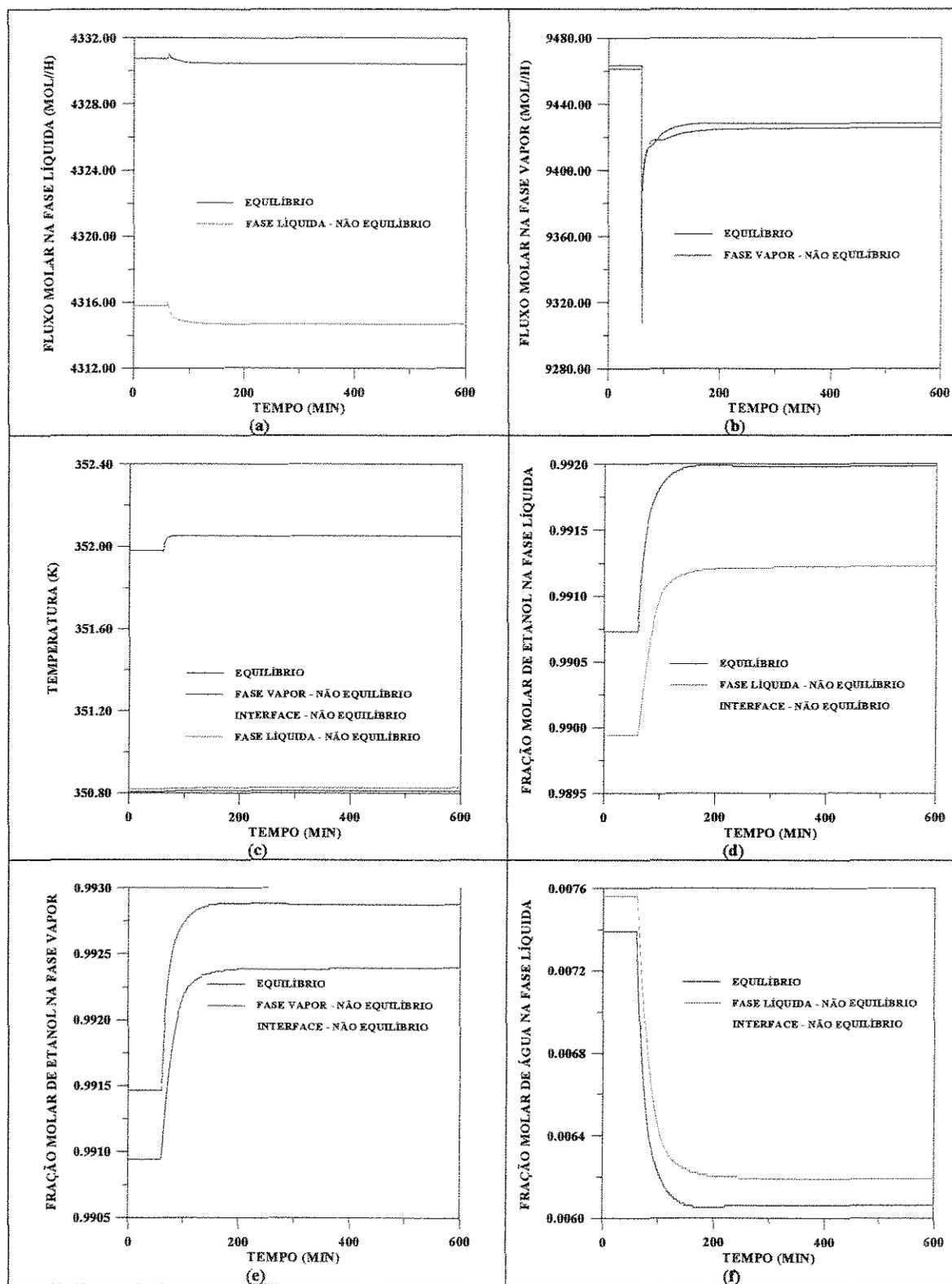


Figura 6-39 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 23 (próximo do condensador), após um aumento na vazão do solvente

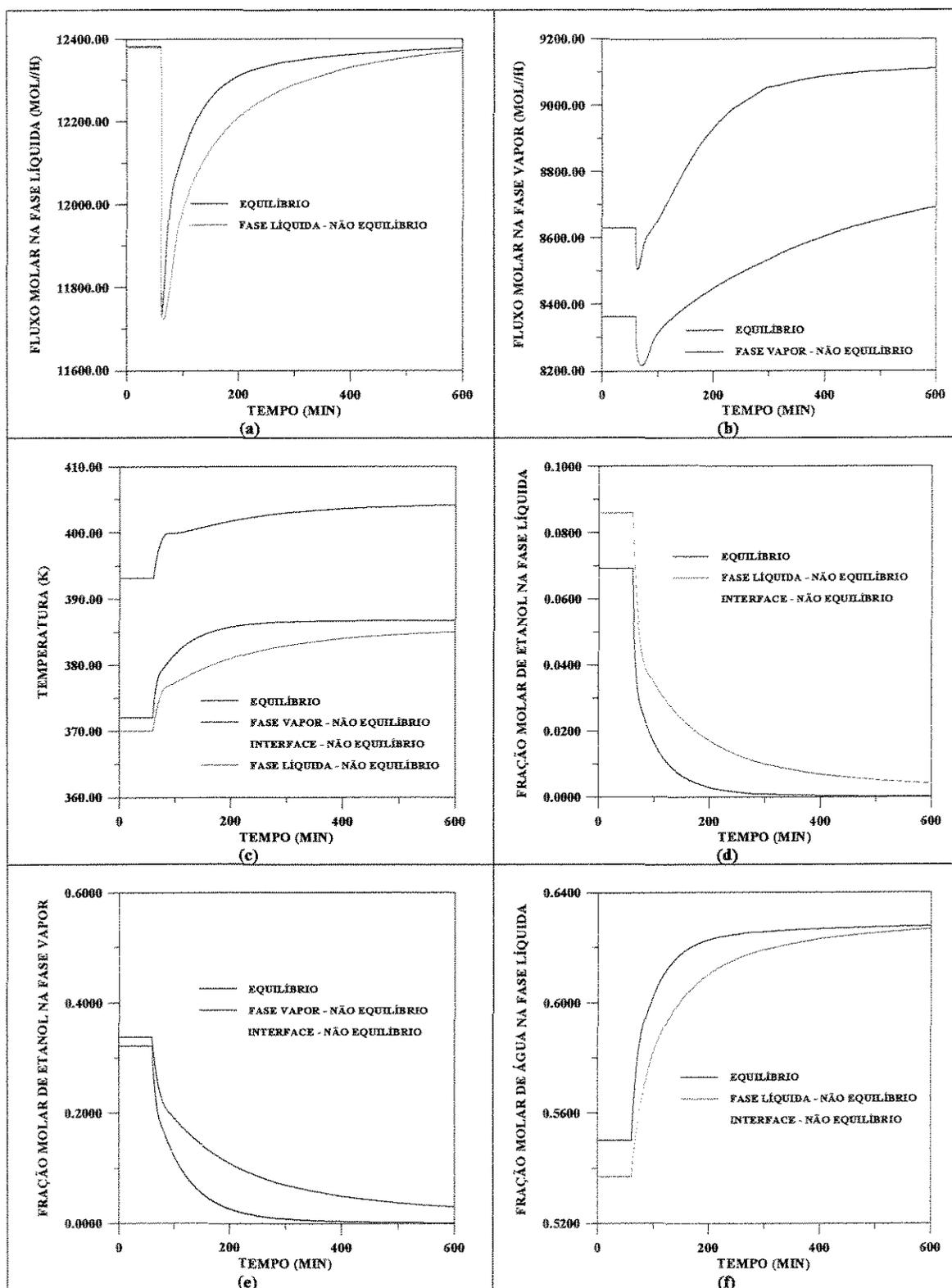


Figura 6-40 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 2 (próximo do refeedor), após uma diminuição na vazão do solvente

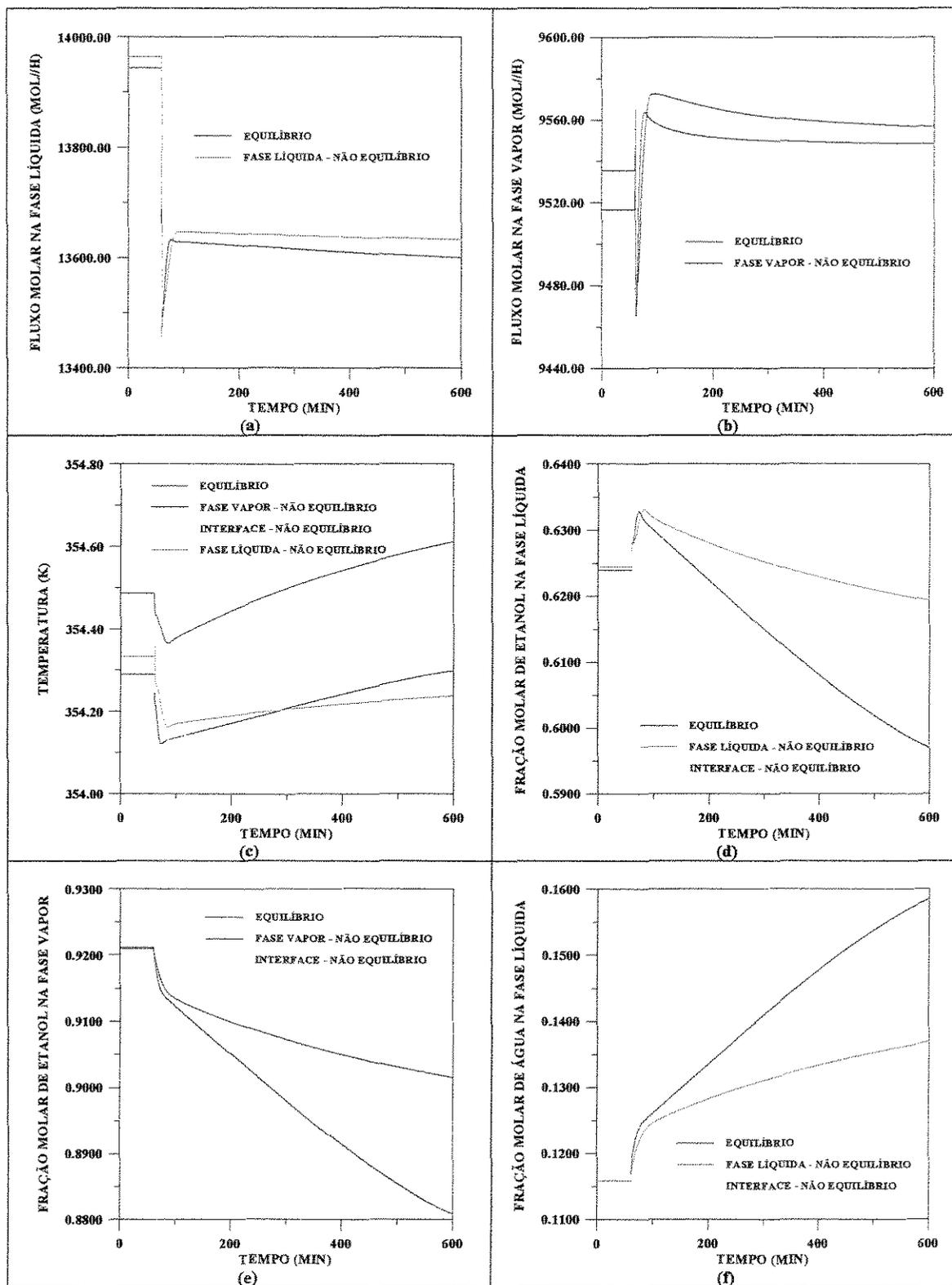


Figura 6-41 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 12 (estágio de alimentação do azeótropo binário), após uma diminuição na vazão do solvente

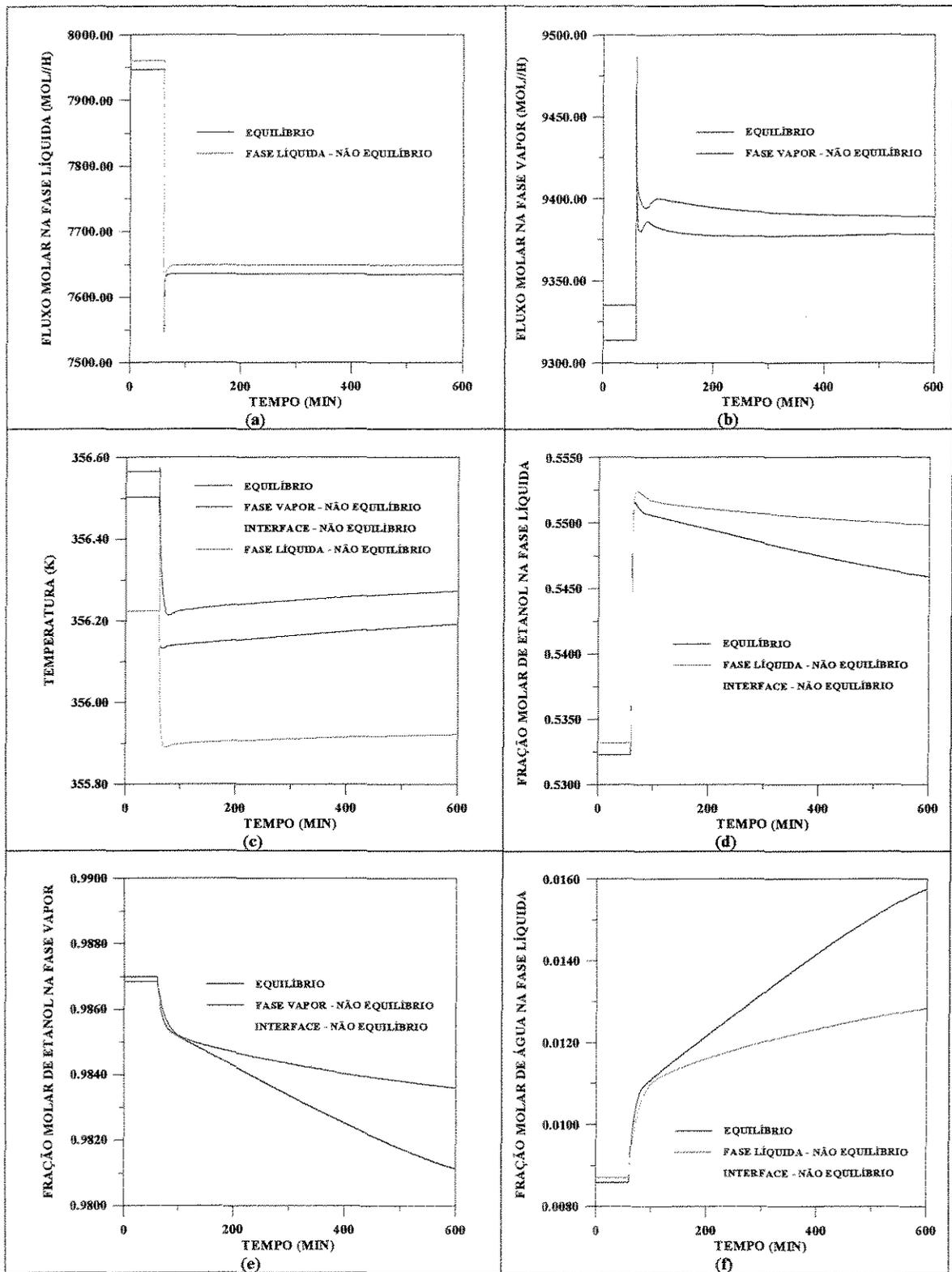


Figura 6-42 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 20 (estágio de alimentação do solvente), após uma diminuição na vazão do solvente

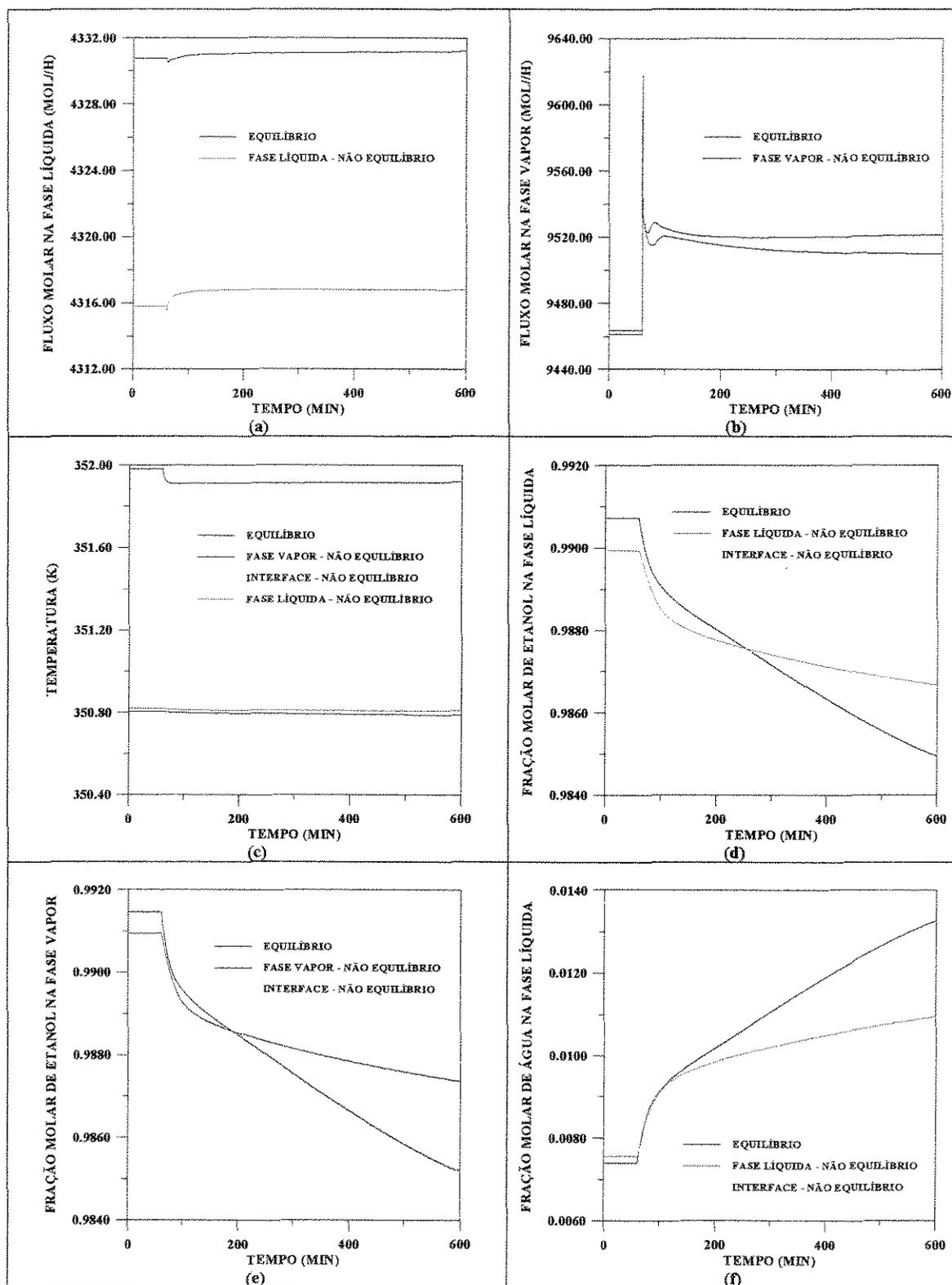


Figura 6-43 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 23 (próximo do condensador), após uma diminuição na vazão do solvente

No estágio 20, onde está sendo alimentado o solvente, com o aumento na vazão de solvente (figura 6-38(a)), há um brusco aumento no fluxo de líquido. Com a entrada de mais etilenoglicol, a concentração de água e etanol diminuem na fase líquida (figura 6-38(d,f)). No estágio 2, próximo ao refeedor, observa-se uma perda de etanol (figura 6-36(d)).

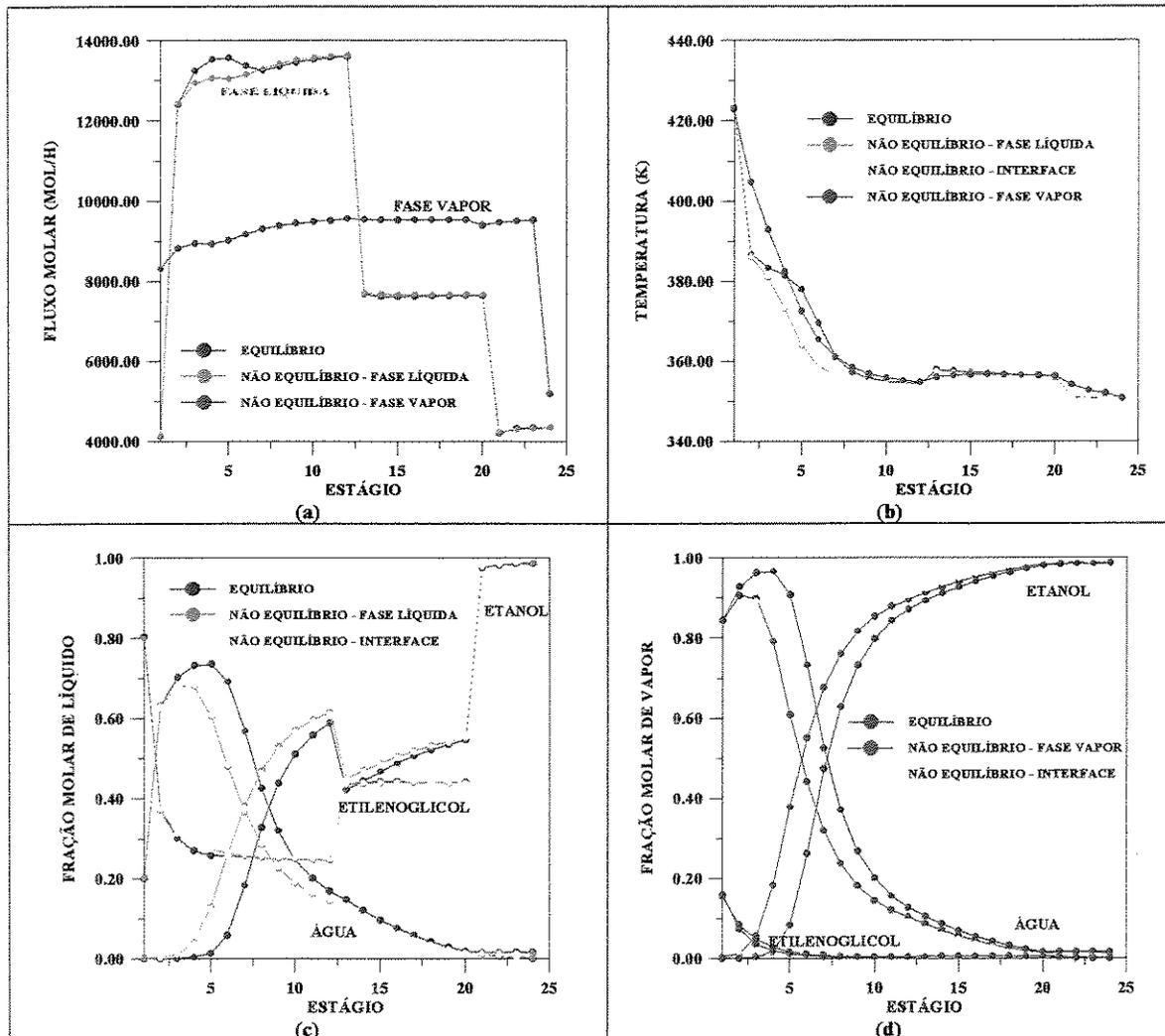


Figura 6-44 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com eficiências de 60%, após a diminuição da vazão de alimentação do solvente

A redução da vazão de solvente provoca uma perda na qualidade do produto obtido no topo (figura 6-43 (e)). O comportamento dinâmico decorrente da redução é o inverso do que ocorre quando do aumento da vazão de solvente.

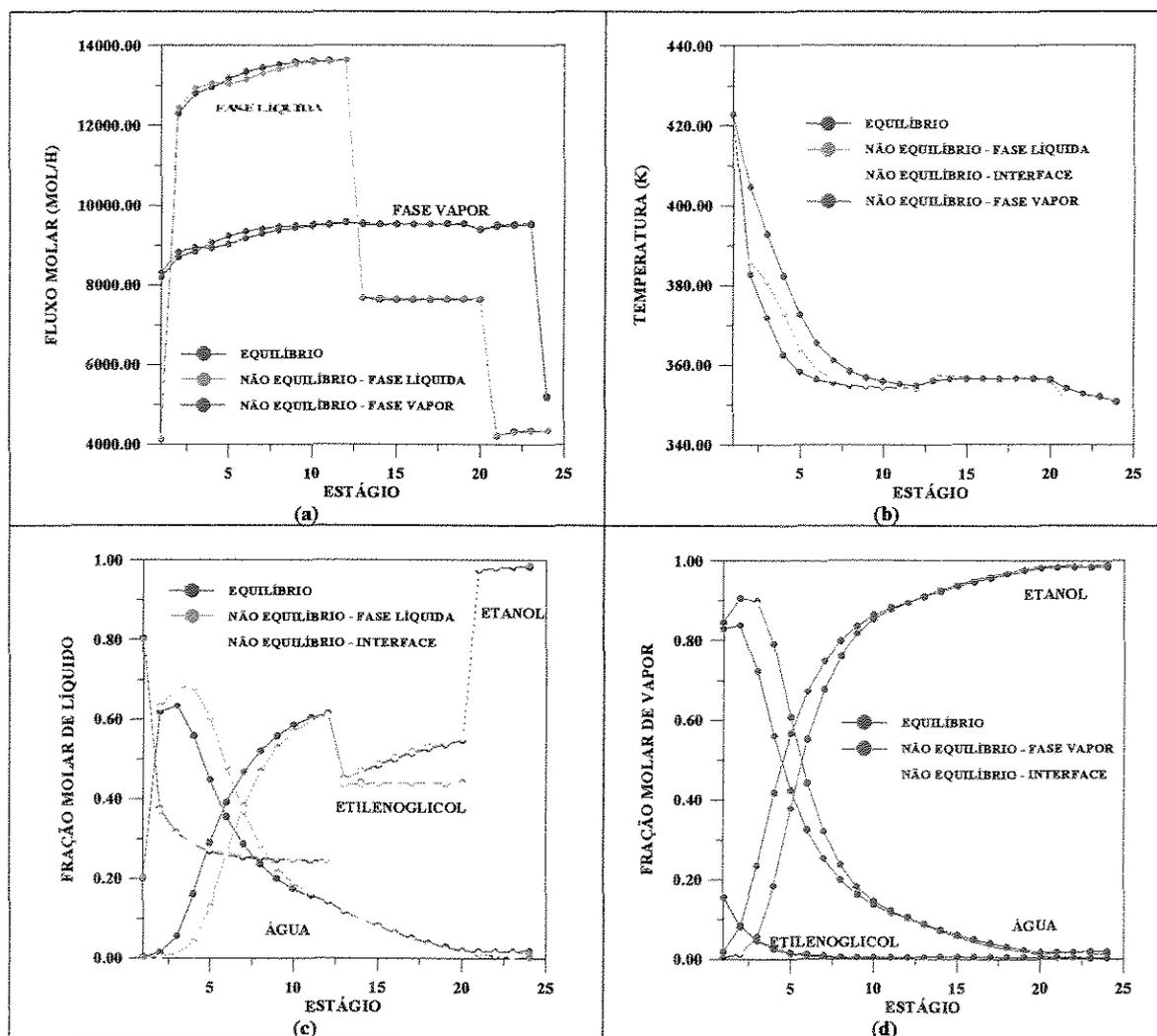


Figura 6-45 - Comparação dos perfis de temperatura, fluxos molares e composição (fração molar de líquido e de vapor) do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com eficiências de 50%, após a diminuição da vazão de alimentação do solvente

As **figuras 6-44 e 6-45** comparam o novo estado estacionário obtido pela modelagem de estágios de não equilíbrio com o obtido pela modelagem de estágios de equilíbrio com eficiências de 60% e 50%, respectivamente. Como se pode verificar, o novo estado estacionário do modelo de estágios de não equilíbrio, não é representado por nenhuma dessas eficiências.

Pelos resultados se verifica a impossibilidade de se fixar uma determinada eficiência ao estágio, pois os perfis de não equilíbrio e de equilíbrio com uma eficiência fixa, que eram semelhantes a uma dada condição operacional, após uma perturbação, podem se tornar muito diferentes. Por isso, é de extrema importância os desenvolvimentos que estão sendo realizados por Barros e Maciel no sentido de encontrar não uma estimativa, mas realmente valores de eficiência em função das condições operacionais da coluna.

6.3.5- Perturbações na Composição do Solvente Alimentado

A composição do solvente que alimenta a coluna de destilação depende do bom funcionamento da coluna de recuperação. Se essa coluna não for eficiente, o solvente pode sair contaminado com água.

Considerando que exista uma contaminação do solvente com 1% de água, são mostrados os perfis resultantes após essa perturbação, ou distúrbio na composição do solvente, nas **figuras 6-46 a 6-49**.

A principal consequência da contaminação do solvente que entra na coluna é a redução na qualidade do etanol que sai no topo (**figura 6-49 (e)**), devido ao aumento na concentração de água (**figura 6- 49(f)**).

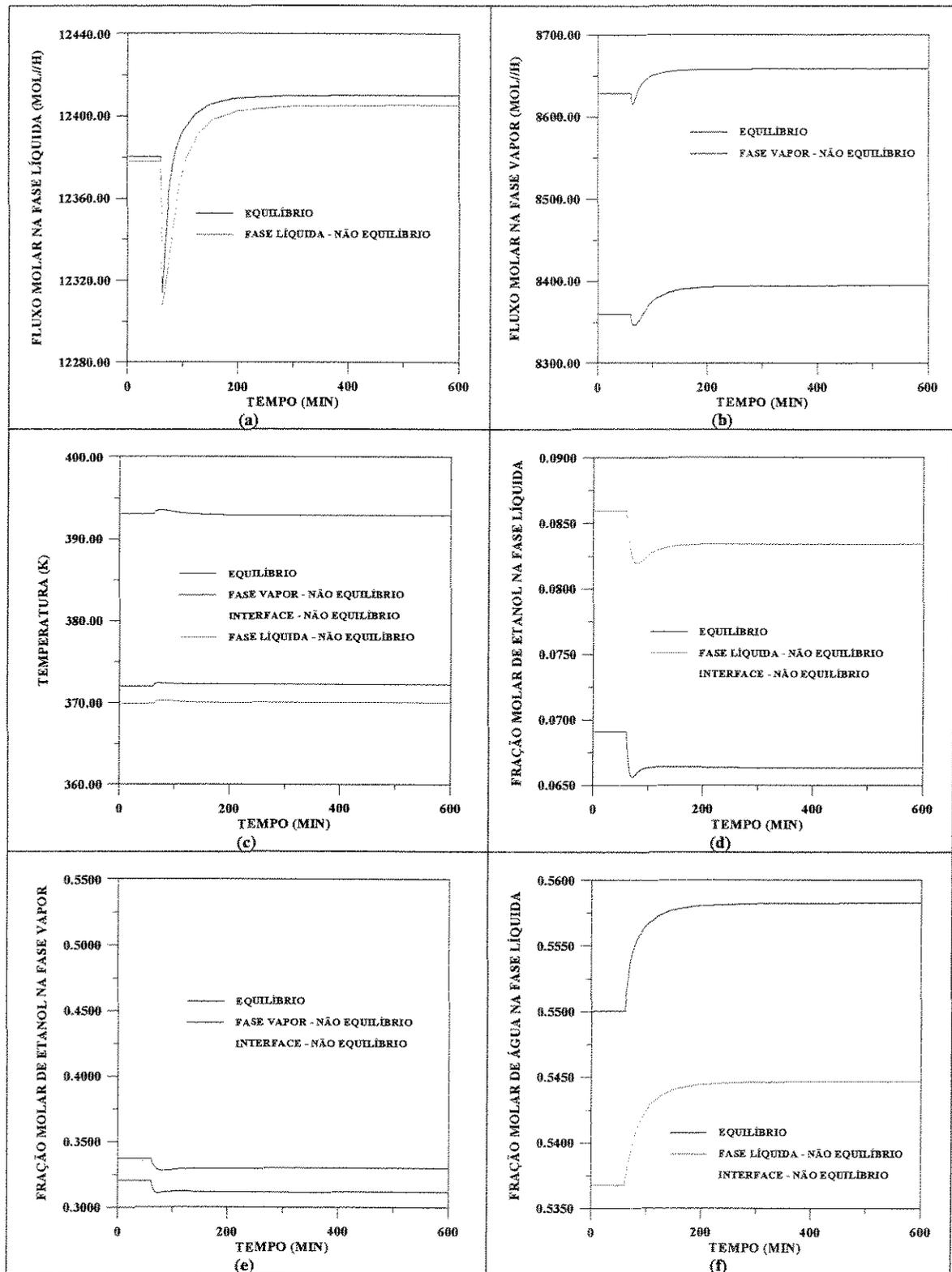


Figura 6-46 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 2 (próximo do reservador), após uma perturbação na composição do solvente

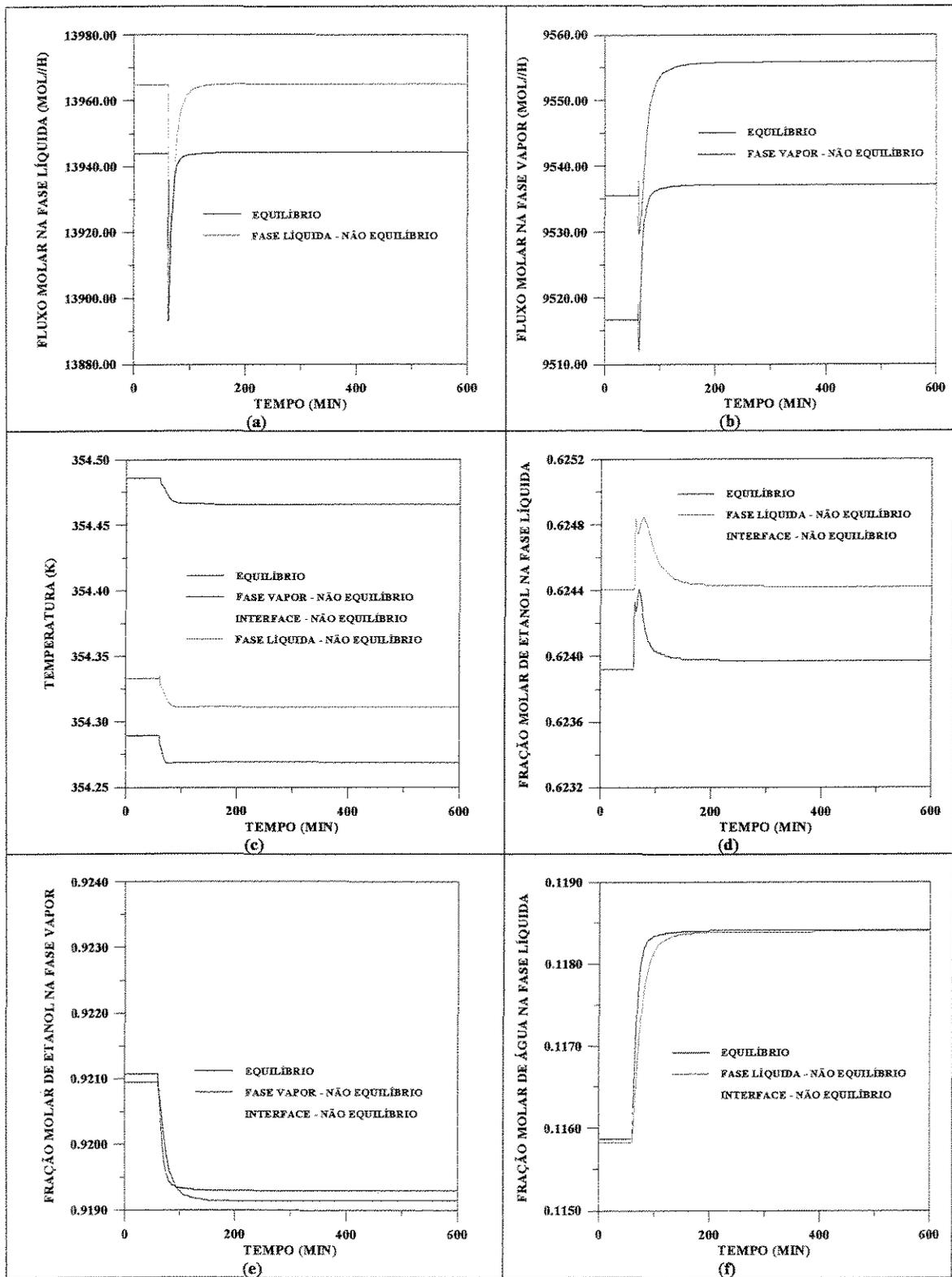


Figura 6-47 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 12 (estágio de alimentação do azeótropo binário), após uma perturbação na composição do solvente

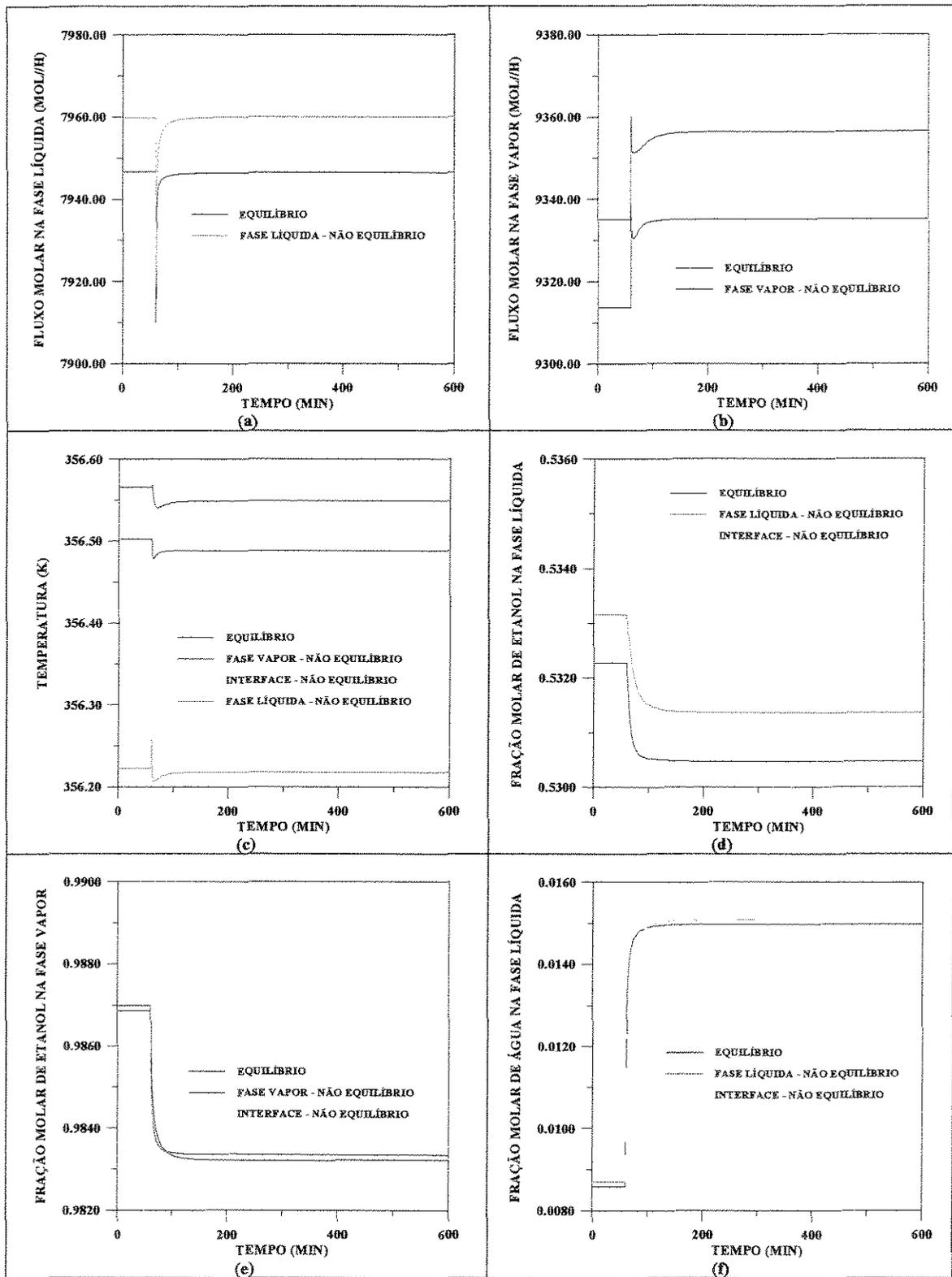


Figura 6-48 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 20 (estágio de alimentação do solvente), após uma perturbação na composição do solvente

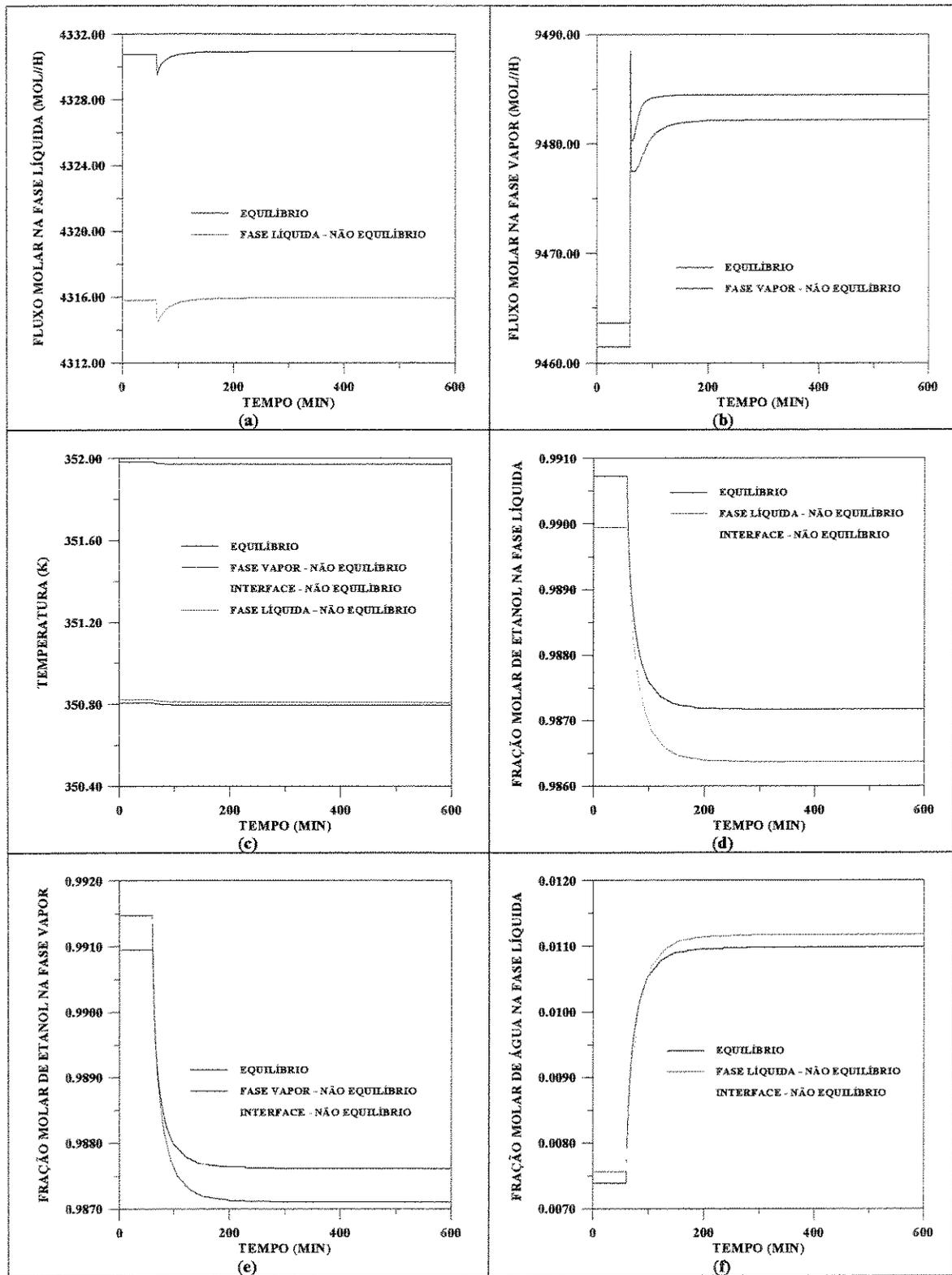


Figura 6-49 - Comparação dos perfis dinâmicos das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio com 60% de eficiência no estágio 23 (próximo do condensador), após uma perturbação na composição do solvente

Este distúrbio acarreta perturbação em toda a coluna, conforme se pode verificar nos perfis dinâmicos traçados para os estágios 2 (próximo do refeedor), 12 (estágio de alimentação do azeótropo binário), 20 (estágio de alimentação do solvente) e 23 (próximo do condensador). Em todos os estágios, há uma diminuição na temperatura, aumento na concentração de água e redução na concentração de etanol, entre outras consequências (**figuras 6-46 a 6-49**).

Para essa perturbação não foram tão evidentes as diferenças no tempo de resposta das modelagens de estágios de não equilíbrio e equilíbrio. Mesmo assim, pela **figura 6-47(f)** pode-se verificar que a resposta da modelagem de estágios de não equilíbrio é um pouco mais lenta.

Nesse caso, as diferenças existentes entre os perfis no estado estacionário inicial, das modelagens de não equilíbrio e equilíbrio, se mantiveram praticamente as mesmas no novo estado estacionário.

6.4- CONCLUSÃO

Como ocorreu no sistema ideal, n-hexano, n-heptano e n-octano, quando da utilização de especificação de calor no refeedor e vazão de refluxo, também para o sistema não ideal, etanol, água e etilenoglicol, o modelo de estágios de não equilíbrio apresentou um maior período transiente. Isto significa que o modelo de estágios de equilíbrio atingiu o novo estado estacionário mais rapidamente.

Pelos resultados das simulações dinâmicas do sistema não ideal, fica mais evidente que, mesmo nos casos em que o modelo de estágios de não equilíbrio apresenta resultados próximos aos do modelo de estágios de equilíbrio com uma eficiência fixa no estado estacionário, a resposta dinâmica é diferente.

Além do fato de percorrem caminhos dinâmicos diferentes, em muitos casos, os perfis da modelagem de estágios de não equilíbrio convergiram para um novo estado estacionário totalmente diferente do novo estado estacionário atingido pela modelagem de estágios de equilíbrio.

Portanto, não foi possível a utilização de uma única eficiência para todos os componentes em todos os estágios, para representar os perfis dinâmicos da modelagem de estágios de não equilíbrio.

Uma verificação importante é que os perfis de composição e temperatura na interface e fase líquida que aparentavam ser coincidentes segundo os perfis traçados no estado estacionário, não são na realidade idênticos, como se pode verificar nos perfis traçados no regime transiente.

Mas, de modo geral, também para o sistema etanol, água e etilenoglicol, a resistência às transferências de massa e energia na fase líquida é bem inferior a da fase vapor, que na realidade controla o processo.

CAPÍTULO 7

SIMPLIFICAÇÕES NA MODELAGEM DE ESTÁGIOS DE NÃO EQUILÍBRIO

7.1- INTRODUÇÃO

Neste capítulo são estudadas hipóteses simplificativas do modelo de estágios de não equilíbrio dinâmico, visando uma possível redução do tempo computacional.

A construção de modelos mais realísticos possíveis implica num aumento do tempo de computação despendido. Muitas vezes, o tempo computacional final pode inviabilizar a sua utilização, principalmente quando estratégias de controle avançado são aplicadas.

Mesmo com o crescente desenvolvimento de computadores de alta velocidade, o tempo de cálculo na simulação de colunas de destilação pode ser superior ao tempo real de operação, tornando inadequado o modelo para controle “on-line”.

Um dos componentes básicos na modelagem de estágios de não equilíbrio é a consideração da resistência na fase líquida e vapor. No item 3.3.6 do capítulo 3, foi mostrada a influência dos coeficientes de transferência de massa e energia nas fases líquida e vapor na modelagem de estágios de não equilíbrio. A partir desse estudo, procurou-se analisar o efeitos de várias hipóteses simplificativas na simulação da coluna de destilação.

As seguintes simplificações são propostas neste trabalho:

- 1) Desconsideração da resistência à transferência de massa e energia entre a fase líquida e interface;
- 2) Consideração do equilíbrio térmico no estágio;
- 3) Consideração do equilíbrio térmico no estágio e desconsideração da resistência à transferência de massa e energia entre a fase líquida e a interface.

Dentro do estudo das simplificações propostas, foram feitas simulações no estado estacionário e regime transiente de forma a avaliar a estabilidade do processo mediante diferentes perturbações e verificar até que ponto pode-se trabalhar com modelos de estágios de não equilíbrio simplificados, de forma a se reduzir o número de equações a serem resolvidas e, conseqüentemente, o tempo computacional, sem comprometer os resultados referentes à dinâmica do processo.

O objetivo é analisar o desempenho do modelo simplificado frente ao modelo rigoroso, em termos de concordância e esforço computacional.

7.2- DESCONSIDERAÇÃO DA RESISTÊNCIA NA FASE LÍQUIDA

A desconsideração da resistência na fase líquida é feita baseada na observação dos perfis de não equilíbrio obtidos no estado estacionário, e mostrados no item 3.3.2 e também dos resultados obtidos no capítulo 5 para a simulação dinâmica.

Segundo esses resultados, praticamente em todas as simulações, a composição e temperatura na fase líquida e interface são praticamente coincidentes e, portanto, é uma simplificação razoável.

No item 3.3.6.2, onde são fixados altos valores de coeficientes de transferência de massa na fase líquida de forma que a resistência à transferência de massa e, conseqüentemente, de energia na fase líquida se tornam desprezíveis em comparação com a

fase vapor, chegou-se à mesma conclusão de que a desconsideração da resistência total da fase líquida não altera os resultados obtidos. A fixação de altos valores para os coeficientes de transferência de massa significa desprezar tanto a transferência de massa como a de energia, pois os coeficientes de transferência de energia são funções dos coeficientes de transferência de massa.

Esta verificação, no estado estacionário, incentivou uma simplificação na modelagem de estágio de não equilíbrio, tanto para simulações no estado estacionário, como no regime transiente, visando a diminuição do tempo computacional sem perda de resultados.

Nesta hipótese, a composição e a temperatura na fase líquida são igualadas as da interface, o que diminui o número de variáveis e equações a serem resolvidas.

Considerando-se $x = x^l$, as equações de relação de fluxo entre a interface e a fase líquida (RF^l) e de somatório de x na interface (SX^l) são eliminadas. Considerando-se $T^l = T^i$ é eliminado o balanço de energia na interface (BE^l). Portanto, o número de equações para cada estágio de não equilíbrio no regime transiente passa de $5nc+5$ para $4nc+4$.

Além da diminuição no número de equações a serem resolvidas, o tempo computacional também diminui devido ao fato de não serem mais necessários os cálculos dos fluxos de transferência de massa e de energia na fase líquida.

Primeiramente, ainda no estado estacionário, é feita a verificação se os perfis resultantes do programa DISNON, fixando-se altos valores dos coeficientes de transferência de massa na fase líquida, gera resultados idênticos ao programa desenvolvido considerando um número de equações reduzidos, a partir da desconsideração da resistência às transferências de massa e energia na fase líquida denominado SIMPLIQ.

Detalhes do sistema considerado no estudo deste capítulo estão na **tabela 7-1**.

Tabela 7-1 – Especificações e outros dados do sistema estudado

Sistema : n-Hexano(1)/ n-Heptano(2)/ n-Octano(3)	
Número de pratos	20
Prato de alimentação otimizado	11
Temperatura de alimentação (°C)	90,3
Vazão de alimentação (moles/h)	600
Fração molar na alimentação	
n-Hexano	0,333
n-Heptano	0,333
n-Octano	0,334
Pressão (atm)	1,0
Tipo de Condensador	total
Diâmetro do Prato (m)	0,5
Acúmulo volumétrico no refervedor (m ³)	0,1
Acúmulo volumétrico no condensador (m ³)	0,1
Eficiência	50%
Especificações:	
Calor no Refervedor (10 ⁸ . J/h)	0,20
Vazão de Refluxo (moles/h)	450,0

Os resultados obtidos utilizando-se o programa DISNON normal, o programa DISNON com a consideração de valores altos e fixos para os coeficientes de transferência de massa na fase líquida e o programa SIMPLIQ são comparados.

Considera-se como caso 1, a simulação utilizando o software DISNON calculando-se os coeficientes de transferência de massa e energia na fase líquida. O caso 2 é a simulação utilizando o software DISNON considerando-se os coeficientes de transferência de massa na fase líquida com valores fixos (10^{10}). O caso 3 é a simulação utilizando o software SIMPLIQ que desconsidera completamente a resistência na fase líquida.

Segundo a **tabela 7-2**, os resultados obtidos para o caso 2 e o caso 3 são idênticos. Mas existe uma pequena diferença, que pode ser visualizada na tabela, entre estes resultados e os do caso 1.

Tabela 7-2 - Comparação dos resultados obtidos pelos softwares DISNON, DISNON simplificado e SIMPLIQ

Prato	Caso 1 – DISNON			Caso 2 DISNON simplificado			Caso 3 - SIMPLIQ		
	T ^L	T ^I	T ^V	T ^L	T ^I	T ^V	T ^L	T ^I	T ^V
2	376,232	376,260	378,550	376,271	376,271	378,562	376,271	376,271	378,562
11	361,765	361,771	362,775	361,776	361,776	362,782	361,776	361,776	362,782
19	344,097	344,108	345,317	344,092	344,092	345,301	344,092	344,092	345,301
	F ^L	F ^V		F ^L	F ^V		F ^L	F ^V	
2	985,916	588,064		986,061	588,257		986,060	588,256	
11	989,155	593,055		989,107	593,020		989,107	593,021	
19	444,795	651,506		444,795	651,528		444,796	651,529	
	x ₁	x ₁ ^I		x ₁	x ₁ ^I		x ₁	x ₁ ^I	
2	0,06512	0,06503		0,06467	0,06467		0,06467	0,06467	
11	0,34854	0,34841		0,34829	0,34829		0,34829	0,34829	
19	0,89215	0,89173		0,89248	0,89248		0,89248	0,89248	
	y ₁	y ₁ ^I		y ₁	y ₁ ^I		y ₁	y ₁ ^I	
2	0,13426	0,17097		0,13348	0,17006		0,13348	0,17006	
11	0,59709	0,62558		0,59688	0,62544		0,59688	0,62544	
19	0,93213	0,95626		0,93246	0,95659		0,93246	0,95659	

Entretanto, em termos gráficos, os resultados são aparentemente idênticos, conforme **figura 7-1 (a,b,c,d)** que compara os perfis gerados pelos softwares DISNON (caso 1) e SIMPLIQ (caso 2).

O problema é que se for verificado em termos de valores na tabela, os resultados são bastante próximos, mas não idênticos, como a princípio se pode concluir pela visualização nos gráficos.

A **figura 7-1** mostra os perfis obtidos no estado estacionário utilizando o software DISNON que considera a resistência na fase líquida e o programa SIMPLIQ que desconsidera a resistência na fase líquida, ambos utilizando a modelagem de estágios de

não equilíbrio. Pelas figuras, pode-se observar que, aparentemente, não há qualquer alteração nos perfis resultantes no estado estacionário considerando a simplificação adotada.

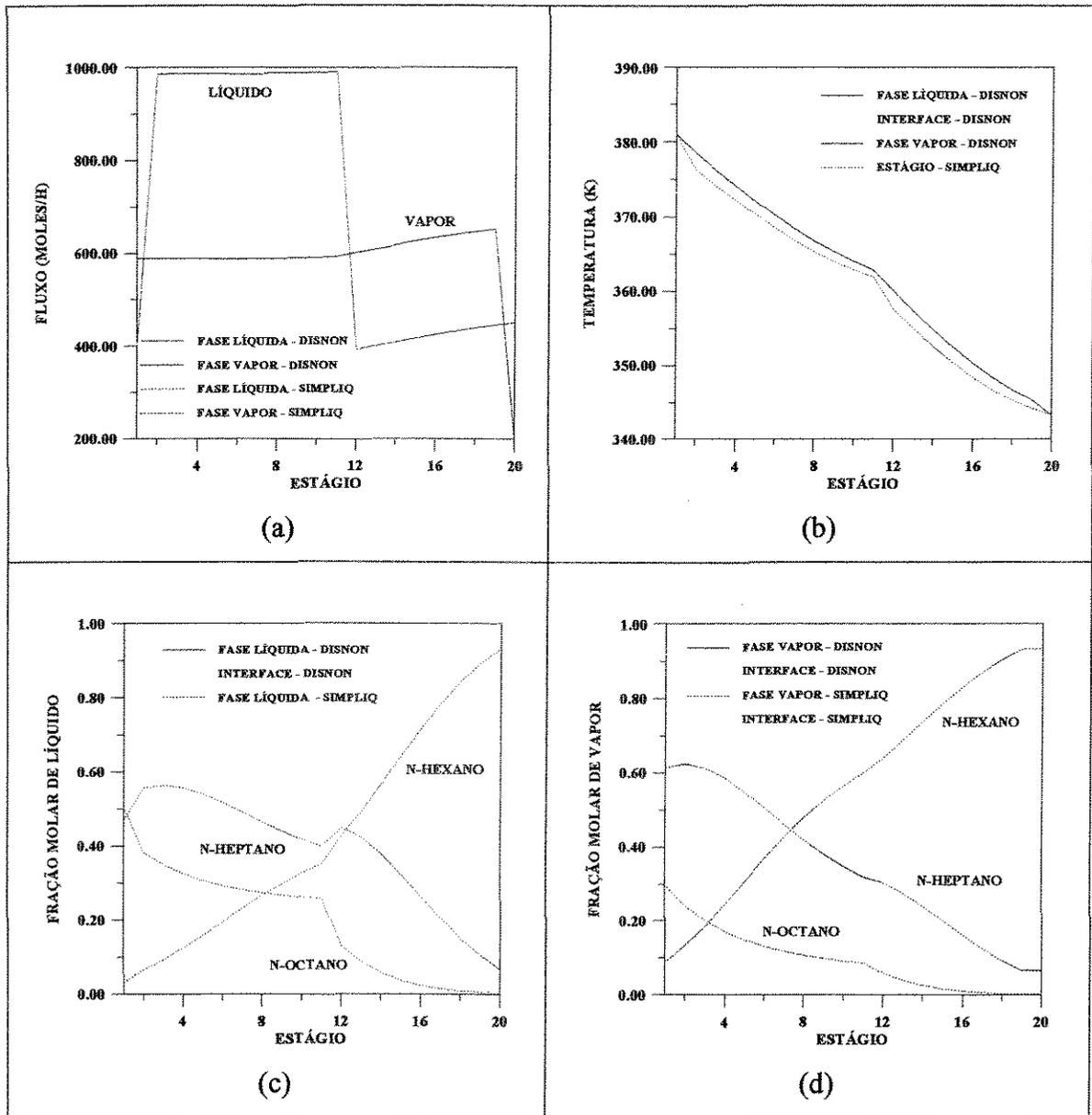


Figura 7-1 – Comparação dos perfis obtidos utilizando o software DISNON e o software SIMPLIQ

Antes de entrar no estudo do regime transiente foi feita, ainda, a mesma comparação, considerando-se outras especificações e se chegou nesses mesmos resultados.

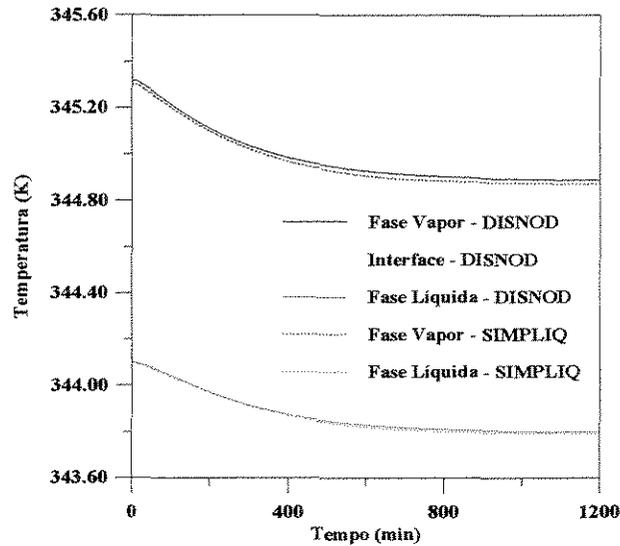


Figura 7-2 - Comparação do perfil dinâmico de temperatura obtido pelos softwares DISNOD e SIMPLIQ no estágio 19, após um aumento de 5% na vazão de alimentação

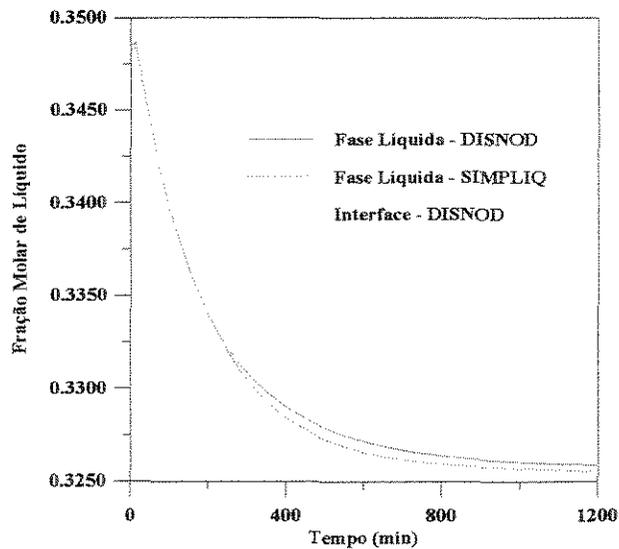


Figura 7-3 - Comparação do perfil dinâmico de fração molar de líquido de n-hexano obtido pelos softwares DISNOD e SIMPLIQ no estágio 11, após um aumento de 5% na vazão de alimentação

No regime transiente, verificou-se o comportamento dinâmico. Para o sistema dado na **tabela 7-1** foram feitas perturbações no tempo igual a 10 minutos e os perfis resultantes dos softwares DISNOD e SIMPLIQ foram comparados.

Tabela 7-3 – Comparação do tempo computacional dos softwares SIMPLIQ e DISNOD

	SIMPLIQ	DISNOD
Tempo computacional para simulação do primeiro passo após a perturbação	42 s	97 s
Tempo computacional para a simulação total de 20 horas após a perturbação.	7 min e 7s	9 min e 40 s

As **figuras 7-2 a 7-4** mostram os perfis dinâmicos para alguns dos estágios da coluna de destilação após perturbações na vazão de alimentação. Verifica-se pelas figuras que, além dos resultados finais muito próximos, pois chegam praticamente ao mesmo estado estacionário, o caminho seguido é o mesmo. A **figura 7-4 (c) e 7-4 (d)** mostram os perfis de fração molar de líquido e vapor do n-hexano.

Como era de se esperar, o tempo computacional é reduzido no software SIMPLIQ, conforme consta na **tabela 7-3** que compara o CPU gasto pelos softwares SIMPLIQ e DISNOD. O ganho é relativamente considerável.

As diferenças entre os resultados considerando-se e desconsiderando-se a resistência na fase líquida é insignificante, principalmente, levando-se em conta a quantidade de correlações e considerações feitas na modelagem de estágios de não equilíbrio. É claro, que esta perda nos resultados, verificada na **tabela 7-2**, dependerá da exatidão que se requer dos resultados obtidos.

Portanto, de acordo com os resultados obtidos, conclui-se pela viabilidade da utilização da simplificação.

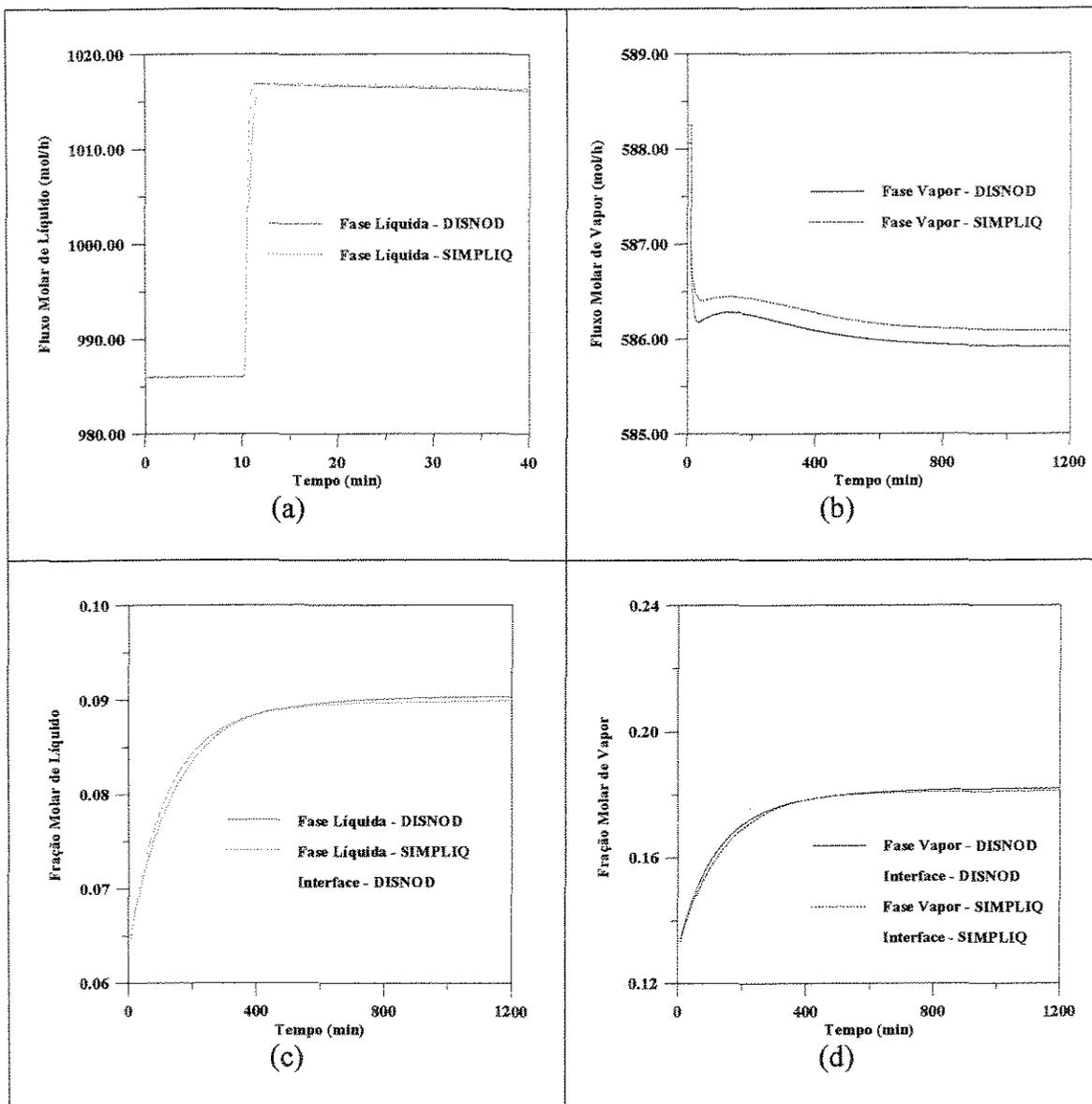


Figura 7-4 - Comparação dos perfis dinâmicos obtidos pelos softwares DISNOD e SIMPLIQ no estágio 2, após um aumento de 5% na vazão de alimentação

7.3- CONSIDERAÇÃO DE EQUILÍBRIO TÉRMICO

Nos resultados obtidos no estado estacionário, segundo os itens 3.3.6.3 e 3.3.6.4, considerando coeficientes de transferência de energia com valores altos e constantes, de

forma que as temperaturas nas fases líquida, interface e fase vapor fossem coincidentes, os perfis de composição obtidos não foram praticamente alterados (ver **figura 3-12**). Somente os valores da temperatura na fase vapor foram alterados e passaram a coincidir com os valores das temperaturas na interface e fase líquida.

O fato de não haver alteração nos perfis de composição e fluxo, pelo que se pode avaliar em termos gráficos, justificou essa simplificação para diminuição do tempo computacional exigido.

Supondo o equilíbrio térmico $T^V = T^I = T^L$, o número de equações passa de $5nc+5$ para $5nc+3$ pois, são eliminados os balanços de energia para cada fase (fase líquida, fase vapor e interface) e fica somente um balanço de energia para o prato, dado por:

$$BE_i = \left(1 + \frac{S_i^V}{F_i^V}\right) \cdot H_i^V + \left(1 + \frac{S_i^L}{F_i^L}\right) \cdot H_i^L - HF_i - H_{i-1}^V - H_{i+1}^L + Q_i^V + Q_i^L = 0 \quad (7-1)$$

Além da diminuição no número de equações, há também a diminuição no tempo computacional devido à diminuição dos cálculos realizados durante a convergência das equações. Nesse caso não são mais necessários os cálculos dos fluxos de transferência de energia na fase líquida e vapor.

Tendo o perfil de composição na fase vapor e interface, a temperatura na interface e sabendo o fluxo de transferência de massa na fase vapor, pode-se calcular o fluxo de transferência de energia na fase vapor que é igual ao da fase líquida ($\varepsilon_i^V = \varepsilon_i^L$) e, então, calcula-se a temperatura na fase vapor, através de um método iterativo partindo-se de $T^V = T^I$.

$$\varepsilon_i^V = hc_i^V \cdot a_i \cdot (T_i^V - T_i^I) + \sum_{j=1}^{nc} N_{i,j} \cdot \bar{H}_{i,j}^V \quad (4-95)$$

A princípio, pensou-se tratar a suposição de equilíbrio térmico de uma simplificação coerente para se calcular as composições do modelo de estágios de não equilíbrio e, posteriormente corrigir-se o perfil de temperatura na fase vapor, isto porque os calores do refeedor e condensador são funções dessa temperatura. O problema é que verificou-se ser inviável uma posterior correção da temperatura na fase vapor.

Para comparação dos perfis gerados pela modelagem de estágios de não equilíbrio considerando ou não a simplificação, modificou-se o programa DISNON de forma a considerar a existência do equilíbrio térmico gerando o software SIMPTMP.

Neste item, o caso 1 é a simulação utilizando o software DISNON, o caso 2 é a simulação utilizando o software DISNON considerando-se os coeficientes de transferência de energia nas fases líquida e vapor com valores fixos (10^{10}) e o caso 3 é a simulação utilizando o software SIMPTMP que considera a existência de equilíbrio térmico no estágio. Os três casos foram comparados e alguns dos resultados podem ser vistos na **tabela 7-4** e **figura 7-5**.

Tabela 7-4 - Comparação dos resultados obtidos pelos softwares DISNON, DISNON simplificado e SIMPTEMP

Prato	Caso 1 – DISNON			Caso 2 – DISNON simplificado			Caso 3 – SIMPTEMP		
	T^L	T^l	T^V	T^L	T^l	T^V	T^L	T^l	T^V
2	376,232	376,260	378,550	376,782	376,782	376,782	376,782	376,782	376,782
11	361,765	361,771	362,775	362,122	362,122	362,122	362,122	362,122	362,122
19	344,097	344,108	345,317	344,326	344,326	344,326	344,326	344,326	344,326
	F^L	F^V		F^L	F^V		F^L	F^V	
2	985,916	588,064		983,568	597,107		983,568	597,107	
11	989,155	593,055		989,345	595,542		989,345	595,542	
19	444,795	651,506		445,406	654,729		445,406	654,729	
	x_1	x_1^l		x_1	x_1^l		x_1	x_1^l	
2	0,06512	0,06503		0,05704	0,05696		0,05704	0,05696	
11	0,34854	0,34841		0,33948	0,33934		0,33948	0,33934	
19	0,89215	0,89173		0,88199	0,88153		0,88199	0,88153	
	y_1	y_1^l		y_1	y_1^l		y_1	y_1^l	
2	0,13426	0,17097		0,11907	0,15173		0,11907	0,15173	
11	0,59709	0,62558		0,58438	0,61520		0,58438	0,61520	
19	0,93213	0,95626		0,92556	0,95173		0,92556	0,95173	

Novamente, os casos 2 e 3 foram coincidentes. Entretanto, uma diferença nos resultados considerando (casos 2 e 3) e desconsiderando o equilíbrio térmico (caso 1) pode ser sentida na **tabela 7-4** e na **figura 7-5**. Os perfis no estado estacionário não são tão semelhantes como ocorre na simplificação que desconsidera a resistência na fase líquida.

No regime transiente, verifica-se pelas **figuras 7-6 a 7-9** que, apesar de ligeiramente diferentes os perfis iniciais obtidos no estado estacionário, o comportamento dinâmico é semelhante. Os itens (c) e (d) das **figuras 7-6 a 7-9** mostram os perfis de fração molar de líquido e vapor do n-hexano.

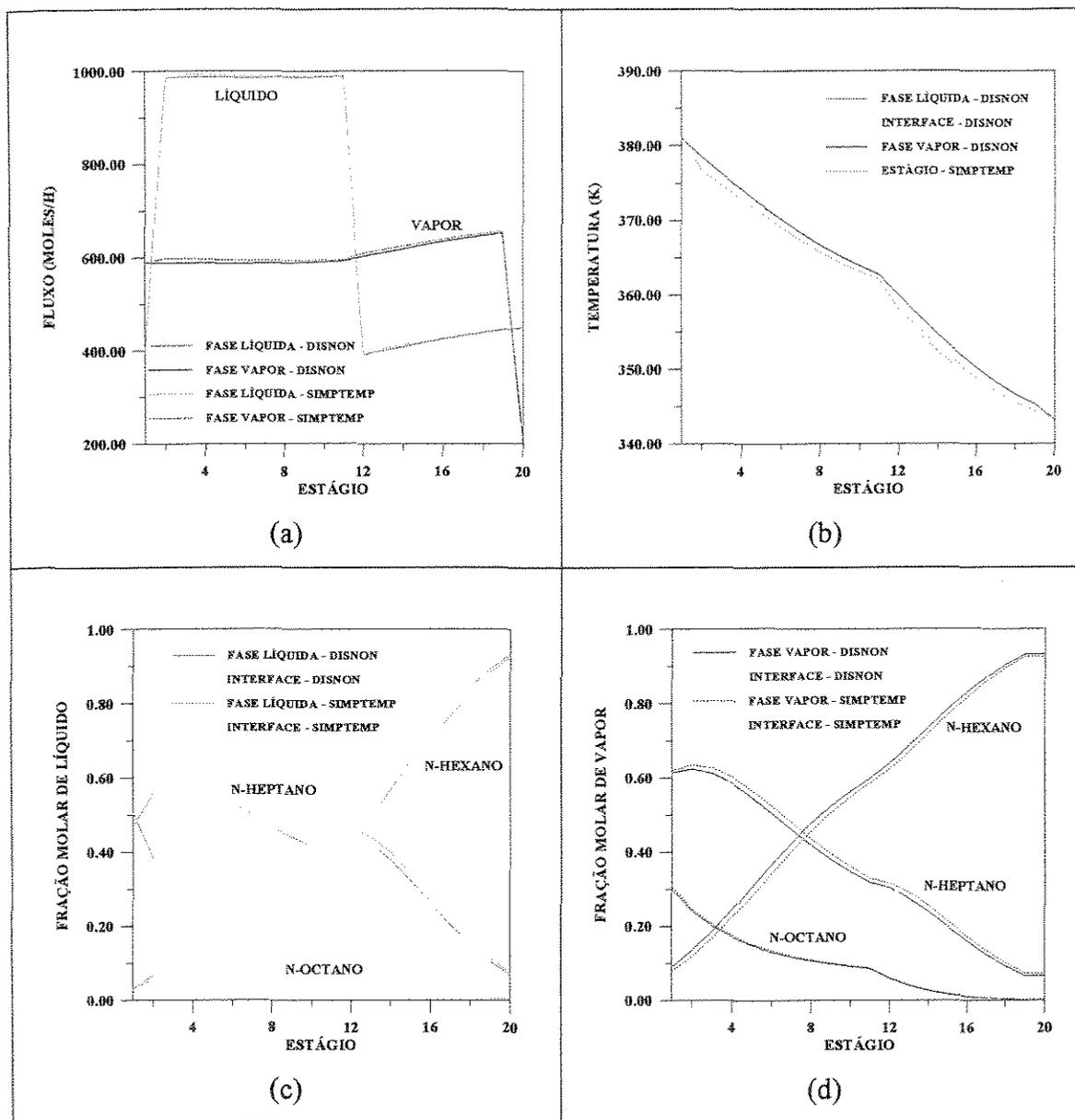


Figura 7-5 – Comparação dos perfis obtidos utilizando o software DISNON e o software SIMPTMP, para especificação de vazão de refluxo e calor no refeedor

Como se pode verificar pelos perfis traçados nas **figuras 7-6 a 7-9**, apesar de semelhantes os comportamentos dinâmicos, em termos de valores, os resultados, considerando ou não a simplificação, são consideravelmente diferentes. Este resultado era previsível, pois no presente caso se especifica calor no refeedor e como verificado

anteriormente (item 3.3.6.5), a temperatura na fase vapor e os calores no condensador e refeedor são interdependentes.

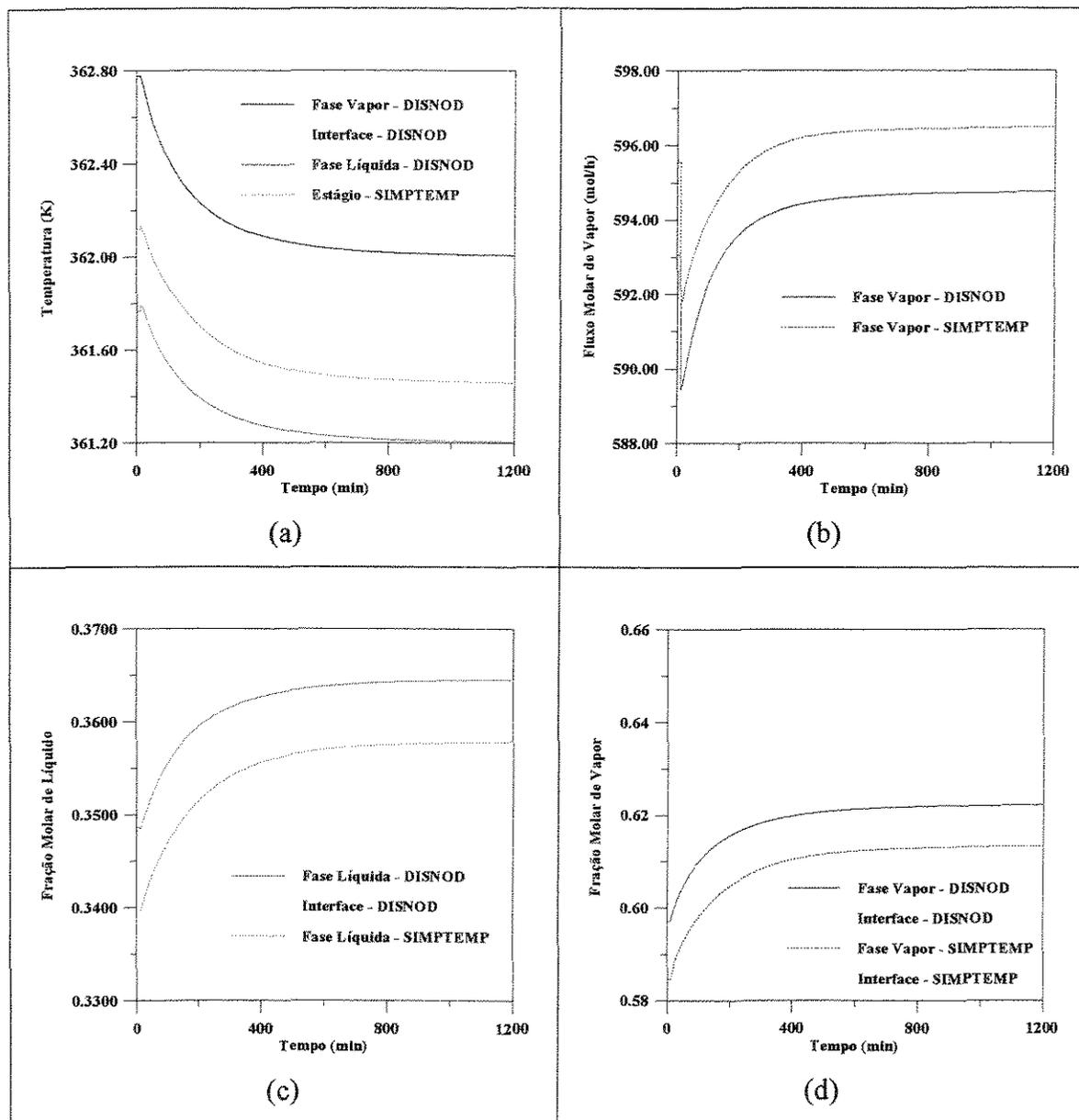


Figura 7-6 – Comparação dos perfis obtidos no estágio 11 para os softwares DISNOD e SIMPTMP, após o aumento de 5% na vazão de alimentação.

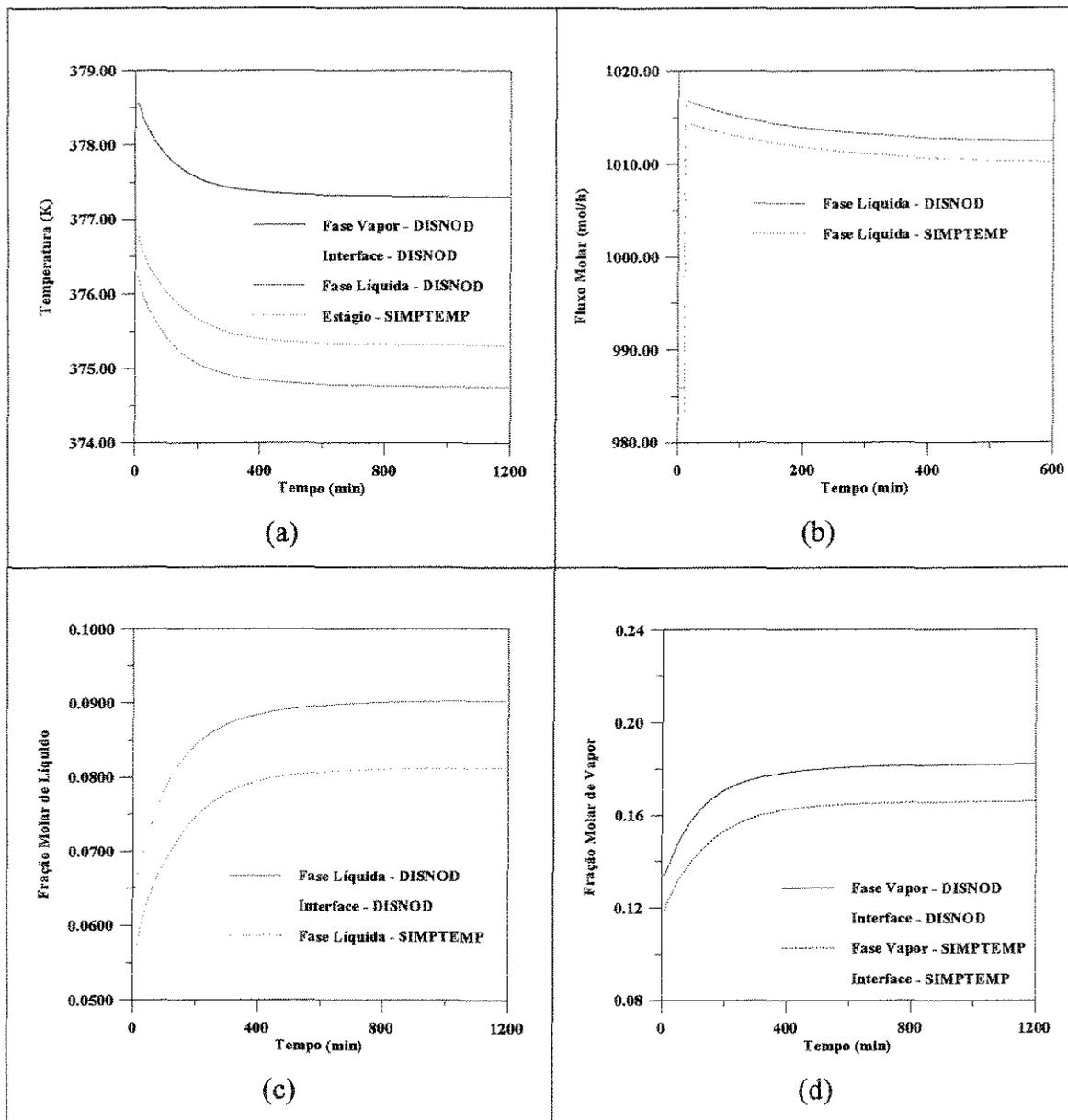


Figura 7-7 – Comparação dos perfis obtidos no estágio 2 para os softwares DISNOD e SIMPTMP, após o aumento de 5% na vazão de alimentação.

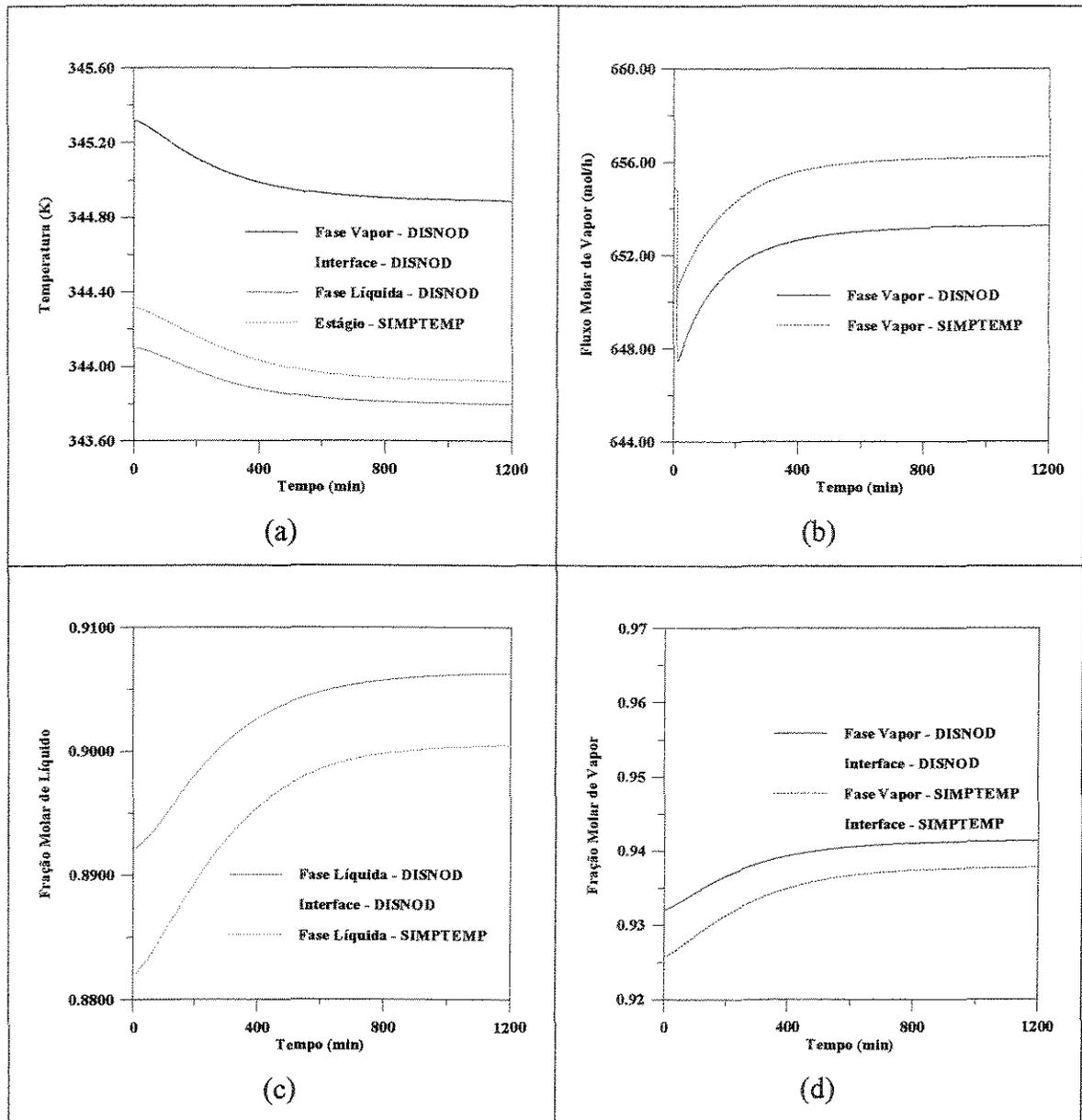


Figura 7-8 – Comparação dos perfis obtidos no estágio 19 para os softwares DISNOD e SIMPTEMP, após o aumento de 5% na vazão de alimentação.

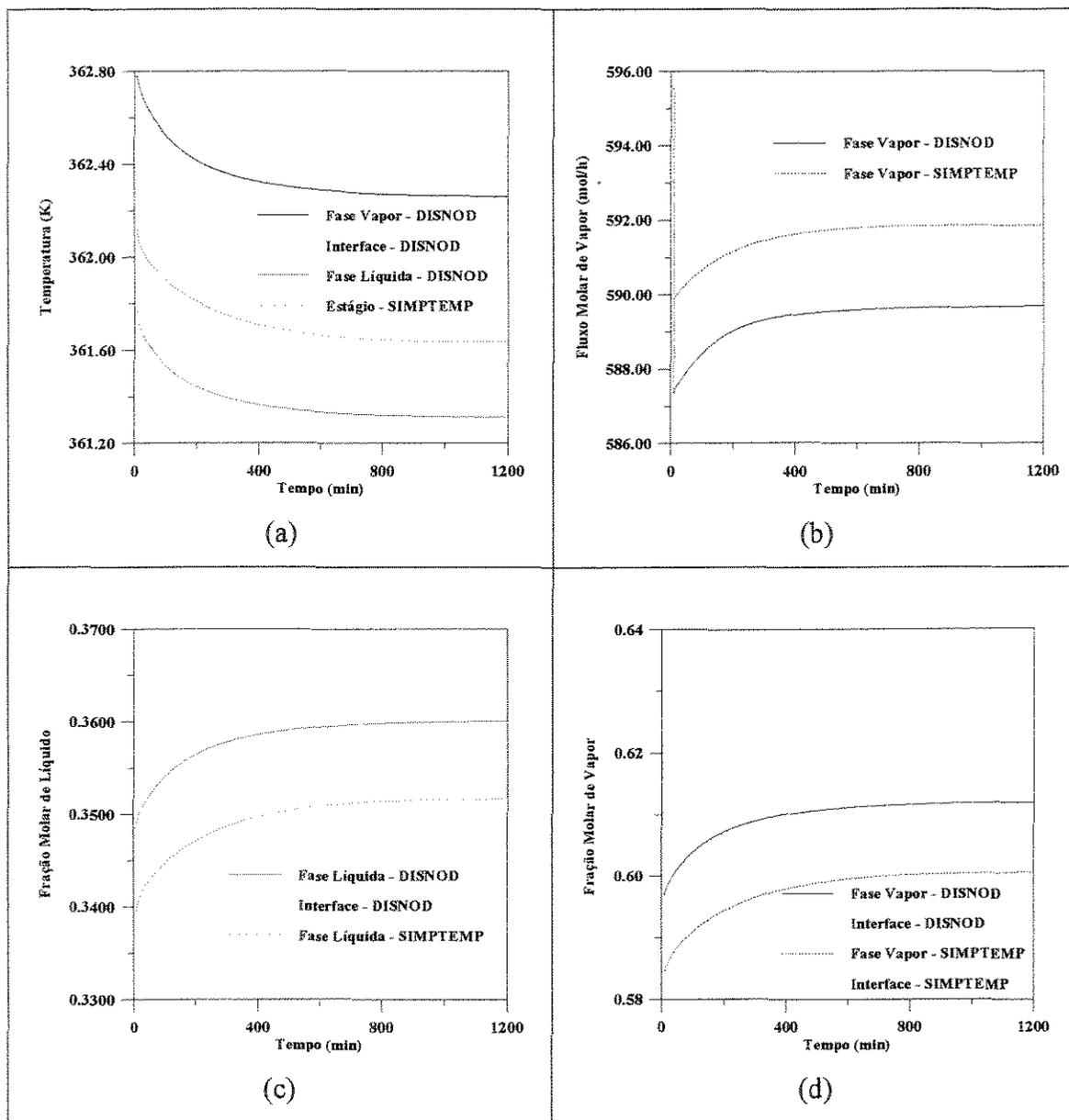


Figura 7-9 – Comparação dos perfis obtidos no estágio 11 para os softwares DISNOD e SIMPTMP, após na diminuição da temperatura de alimentação para 89,3 °C.

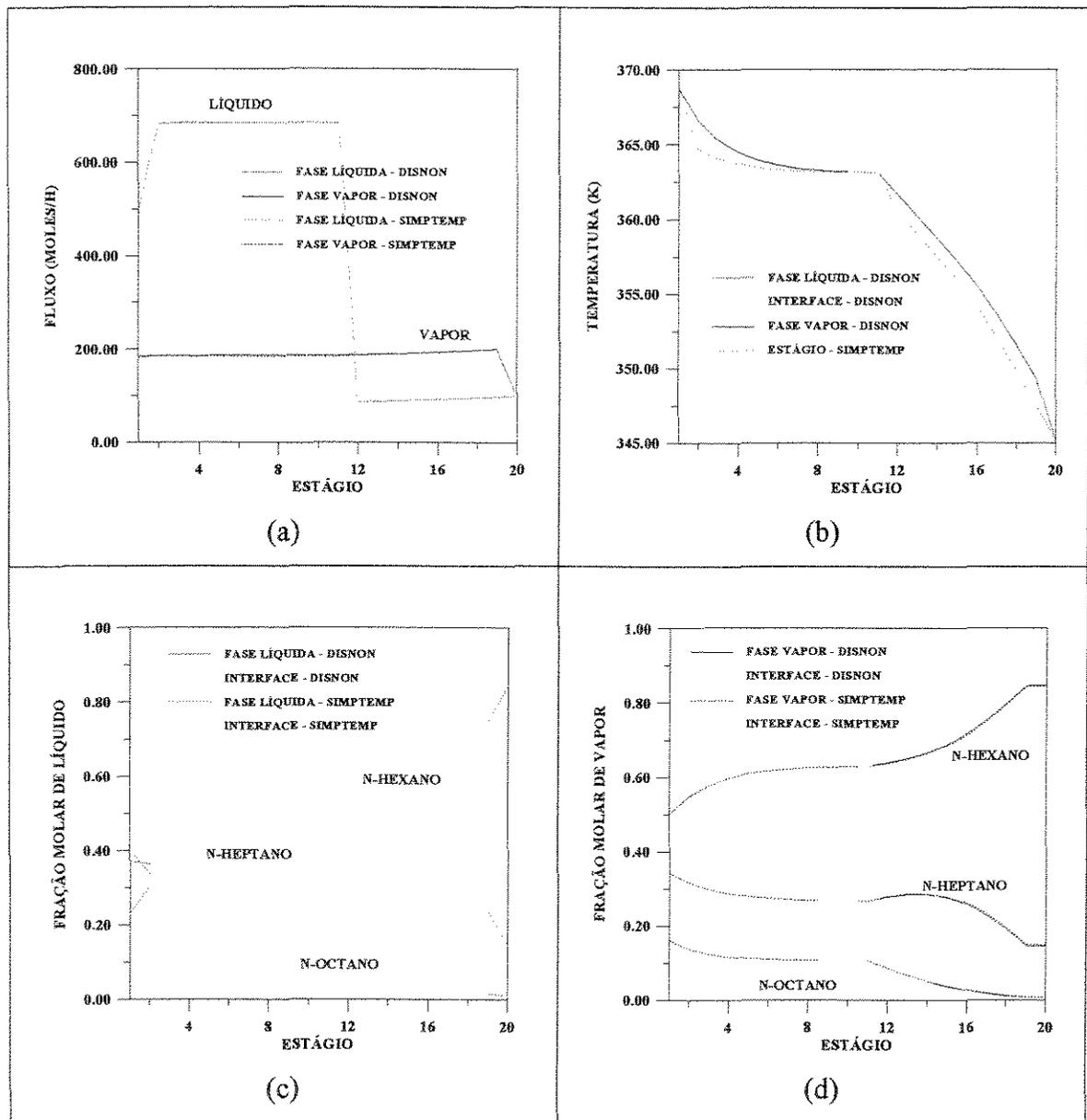


Figura 7-10 – Comparação dos perfis obtidos utilizando o software DISNON e o software SIMPTMP, para especificação de razão de refluxo e vazão de destilado

No caso de se trabalhar com a especificação de razão de refluxo e vazão de destilado, os perfis do modelo de estágios de não equilíbrio gerados pelos softwares DISNOD e SIMPTMP são muito mais próximos, conforme resultados na figura 7-10.

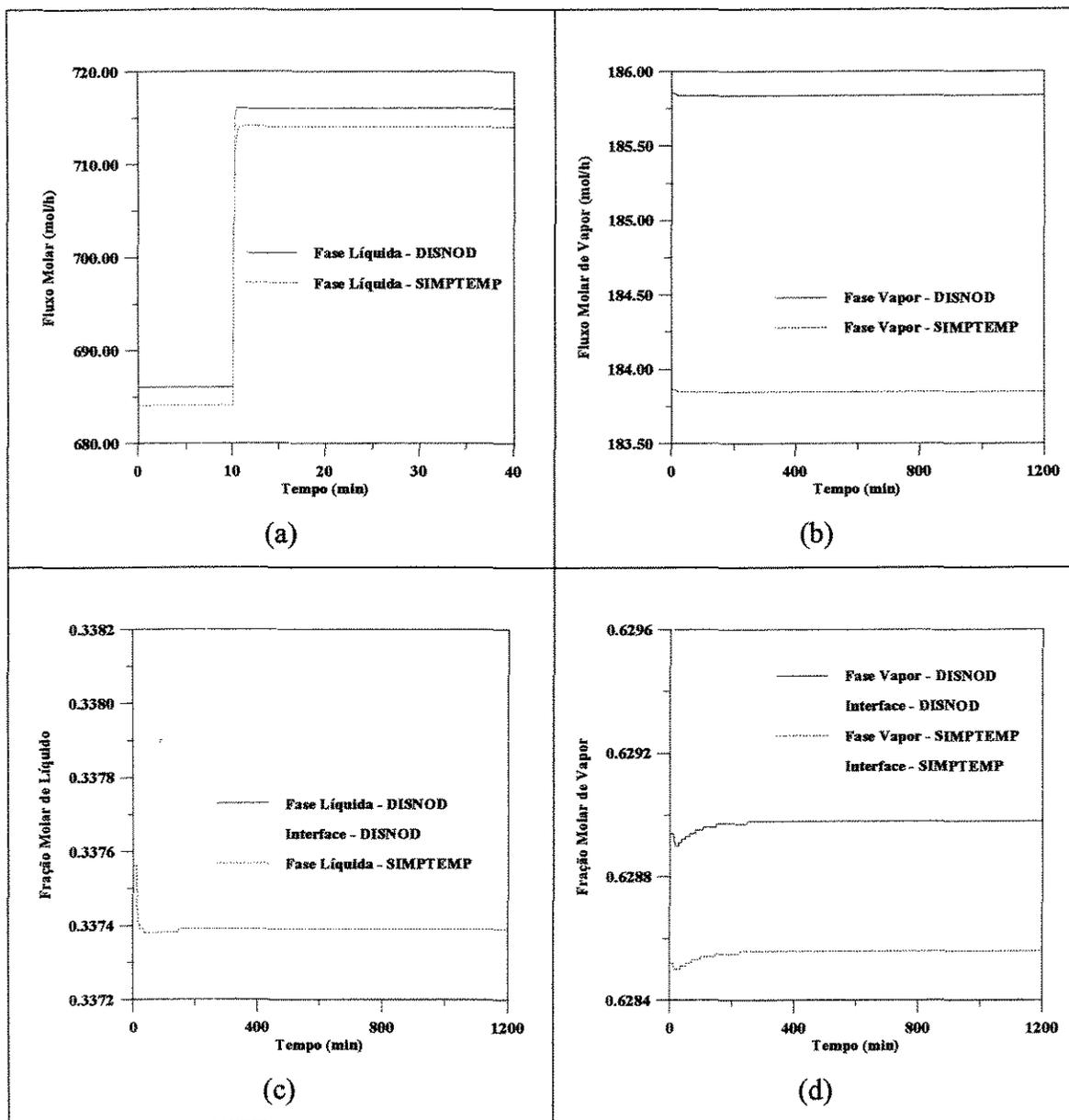


Figura 7-11 – Comparação dos perfis obtidos no estágio 11 para os softwares DISNOD e SIMPTMP, após o aumento de 5% na vazão de alimentação, para especificação de razão de refluxo e vazão de destilado

Apesar de aparentarem valores bem próximos, os perfis traçados na **figura 7-10**, não são valores coincidentes e isto pode ser verificado nas **figuras 7-11 e 7-12** que mostram os

perfis dinâmicos após uma perturbação de 5% na vazão de alimentação. Nos itens (c) e (d) das figuras 7-11 e 7-12 são mostrados os perfis de fração molar de líquido e vapor do n-hexano.

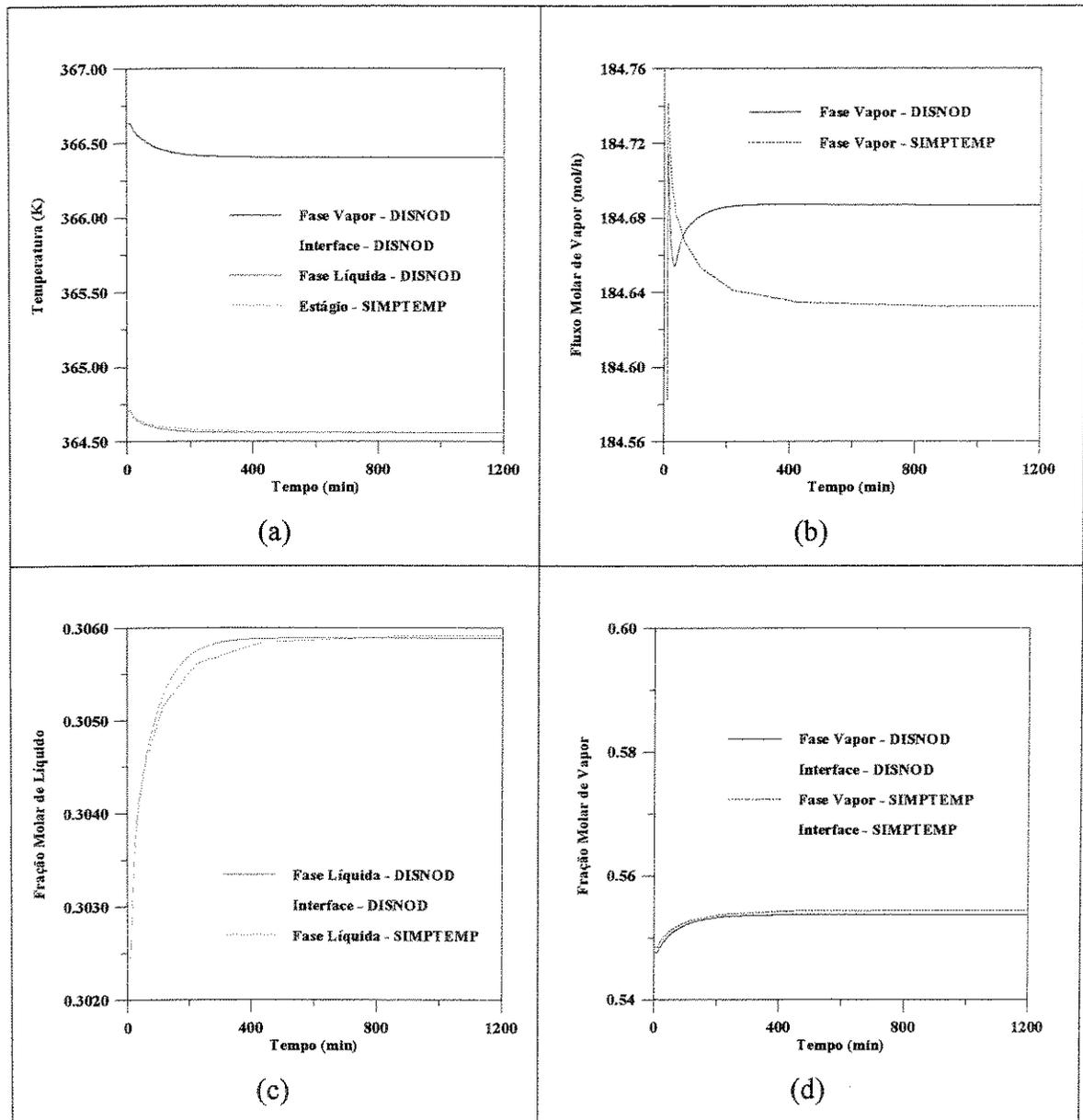


Figura 7-12 – Comparação dos perfis obtidos no estágio 2 para os softwares DISNOD e SIMPTMP, após o aumento de 5% na vazão de alimentação, para especificação de razão de refluxo e vazão de destilado

A utilização dessa simplificação fica prejudicada devido à impossibilidade de se recalculer a temperatura na fase vapor, a partir dos resultados obtidos. Isto não foi possível pois, como se pode verificar mais detalhadamente pelos resultados tabelados e perfis dinâmicos, os valores da temperatura na interface e no seio da fase líquida, apesar de bastante próximas, não são idênticas. Por menor que seja esta diferença em termos de temperatura, quando do cálculo matemático, ganha altas proporções devido ao alto valor do coeficiente de transferência de energia da fase líquida. Conclui-se, portanto, que não há como se recuperar o valor da temperatura real na fase vapor.

Se a recuperação desse valor fosse possível, se poderia automaticamente eliminar as equações de relação de equilíbrio na interface e se obter os perfis com a total desconsideração do equilíbrio termodinâmico, mesmo que só na interface.

No caso da não necessidade de se determinar as temperaturas reais na fase vapor, a viabilidade da utilização dessa simplificação irá depender do tipo de especificação, pois se envolver calores do refulvedor e condensador, não pode ser considerada.

Tabela 7-5 – Comparação do tempo computacional dos softwares SIMPTMP e DISNOD

	SIMPTMP	DISNOD
Tempo computacional para simulação do primeiro passo após a perturbação	35 s	97 s
Tempo computacional para a simulação total de 20 horas após a perturbação.	6 min e 55 s	9 min e 40 s

Obviamente, que o tempo computacional despendido no regime transiente é reduzido, quando da utilização do software SIMPTMP, conforme **tabela 7-5**.

7.4- DESCONSIDERAÇÃO DA RESISTÊNCIA NA FASE LÍQUIDA E CONSIDERAÇÃO DE EQUILÍBRIO TÉRMICO

Esta simplificação é a junção das duas primeiras simplificações. Considerando tanto o equilíbrio térmico como a identidade das composições na fase líquida e interface, o número de equações a serem resolvidas passa de $5nc+5$ para $4nc+3$.

Nesse caso, não é mais necessário o cálculo do coeficiente de transferência de massa na fase líquida, do fluxo de transferência de massa na fase líquida e dos fluxos de transferência de energia das fases líquida e vapor durante a convergência das equações.

Obviamente que o tempo computacional é bastante reduzido, frente a todas as simplificações adotadas como se pode verificar na **tabela 7-6**.

Tabela 7-6 – Comparação do tempo computacional dos softwares SIMPTOT e DISNOD

	SIMPTOT	DISNOD
Tempo computacional para simulação do primeiro passo após a perturbação	26 s	97 s
Tempo computacional para a simulação total de 20 horas após a perturbação.	6 min e 2s	9 min e 40 s

No estado estacionário, são comparados os resultados obtidos na utilização do software DISNON (caso 1), do software DISNON modificado, considerando valores fixos para os coeficientes de transferência de massa na fase líquida e para os coeficientes de transferência de energia em ambas as fases, líquida e vapor (caso 2) e do software SIMPTOT, que considera as simplificações reduzindo o número de equações a serem resolvidas. A **tabela 7-7** mostra alguns dos resultados obtidos simulando os três casos.

Para essa simplificação, como na simplificação que somente considerava o equilíbrio térmico, há um afastamento considerável dos perfis já no estado estacionário. Enquanto os perfis gerados nos casos 2 e 3 são coincidentes, há um desvio já significativo, na segunda casa após a vírgula, para a composição, entre os valores dos casos 2 e 3 e do caso 1.

Como na simplificação anterior, para que seja viável, para se considerar o equilíbrio térmico não se pode especificar calor no refeedor ou no condensador, além disso, deve-se sacrificar os valores reais de temperatura na fase vapor.

Tabela 7-7 - Comparação dos resultados obtidos pelos softwares DISNON, DISNON simplificado e SIMPTOT

Prato	Caso 1 – DISNON			Caso 2 – DISNON simplificado			Caso 3 - SIMPTOT		
	T ^L	T ^I	T ^V	T ^L	T ^I	T ^V	T ^L	T ^I	T ^V
2	376,232	376,260	378,550	376,792	376,792	376,792	376,792	376,792	376,792
11	361,765	361,771	362,775	362,129	362,129	362,129	362,129	362,129	362,129
19	344,097	344,108	345,317	344,311	344,311	344,311	344,311	344,311	344,311
	F ^L	F ^V		F ^L	F ^V		F ^L	F ^V	
2	985,916	588,064		983,467	597,098		983,467	597,098	
11	989,155	593,055		989,258	595,483		989,258	595,483	
19	444,795	651,506		445,370	654,753		445,370	654,753	
	x ₁	x ₁ ^I		x ₁	x ₁ ^I		x ₁	x ₁ ^I	
2	0,06512	0,06503		0,05660	0,05660		0,05660	0,05660	
11	0,34854	0,34841		0,33915	0,33915		0,33915	0,33915	
19	0,89215	0,89173		0,88224	0,88224		0,88224	0,88224	
	y ₁	y ₁ ^I		y ₁	y ₁ ^I		y ₁	y ₁ ^I	
2	0,13426	0,17097		0,11830	0,15081		0,11830	0,15081	
11	0,59709	0,62558		0,58409	0,61499		0,58409	0,61499	
19	0,93213	0,95626		0,92586	0,95205		0,92586	0,95205	

7.5- CONCLUSÃO

Das opções de simplificações apresentadas, a única que se mostra viável, reduzindo o tempo computacional sem perdas significativas nos resultados é a desconsideração da resistência na fase líquida, incluindo tanto a resistência à transferência de massa como de energia.

Com relação às demais simplificações propostas, a consideração de equilíbrio térmico, não pode ser feita quando da utilização de especificações no calor no refulvedor e no condensador, pois estes estão intensamente relacionados com a temperatura na fase vapor.

Uma vez considerado o equilíbrio térmico, a temperatura na fase vapor é tida como igual às temperaturas na fase líquida e interface e seu real valor não pode ser obtido posteriormente.

CAPÍTULO 8

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

8.1 - CONCLUSÕES

As contribuições principais deste trabalho de tese foram:

- Desenvolvimento do modelo dinâmico de colunas de destilação convencional e extrativa segundo o conceito de estágios de não equilíbrio.
- Desenvolvimento do software DISNOD.
- Simulações para avaliação do conceito de estágios de não equilíbrio, abordando as principais estratégias de operação, diferentes sistemas, diferentes colunas, diferentes técnicas matemáticas e diferentes eficiências e, todas em suas condições otimizadas.
- Adequação do software DISNOD para utilização das mais diversas combinações de regimes e conceitos, concomitantemente: dinâmico, estacionário, não equilíbrio e equilíbrio.
- Apresentação de simplificações na modelagem de estágios de não equilíbrio.

- Desenvolvimento de uma metodologia para identificação dos mecanismos de transferência de massa e de energia em cada fase, em cada estágio e para cada componente constituinte da mistura em questão.
- Geração de uma metodologia para validação de procedimentos de cálculo de eficiência.
- Constatação da complexidade e de grandes diferenças das respostas dinâmicas de ambos os conceitos, equilíbrio e não equilíbrio, dificultando, talvez, uma congruência de ambos os modelos, ao se procurar uma equação definitiva para eficiência de estágios a ser aplicada na modelagem de equilíbrio.
- Geração de uma ferramenta de grande utilidade para avaliação individual dos próprios coeficientes de transferência de calor e massa.

Além disso, vale a pena salientar algumas conclusões importantes.

Para ambos os sistemas estudados: n-hexano, n-heptano e n-octano (sistema ideal na destilação convencional) e etanol, água, etileno glicol (sistema não ideal na destilação extrativa), não foi possível se encontrar um valor fixo de eficiência para todos os componentes, em todos os estágios, na modelagem de estágios de equilíbrio, que representasse todos os perfis de composição, temperatura e fluxos molares, gerados pela modelagem de estágios de não equilíbrio.

De maneira geral, concluiu-se que as respostas dinâmicas do modelo de estágios de não equilíbrio e do modelo de estágios de equilíbrio com eficiência fixada em torno de 50% não são coincidentes. Além do fato do modelo de estágios de não equilíbrio apresentar, em alguns casos, um maior período transiente, ou seja, uma resposta mais lenta, verificou-se, também, que o caminho dinâmico seguido pelas duas modelagens diferem, mesmo quando se parte de um estado estacionário com perfis coincidentes e se chega em um novo estado

estacionário com perfis bem próximos.

Nos casos estudados, com especificação de calor no refeedor e vazão de refluxo, verificou-se que o modelo de estágios de equilíbrio atinge o novo estado estacionário mais rapidamente que o modelo de estágios de não equilíbrio. O mesmo resultado não foi constatado para as outras duas especificações estudadas (vazão de destilado e razão de refluxo ou vazão de destilado e fração molar de n-hexano no destilado).

Em alguns casos, constatou-se que, após a perturbação, o novo estado estacionário da modelagem de estágios de não equilíbrio, se aproximava mais dos perfis da modelagem de estágios de equilíbrio com a eficiência fixada inicialmente. Já em outros casos, se afastava destes perfis. Isto significa que, em muitos casos, o novo estado estacionário obtido pela modelagem de estágios de não equilíbrio é diferente do novo estado estacionário obtido pela modelagem de estágios de equilíbrio. Isto ocorreu, mesmo nos casos em que os perfis no estado estacionário inicial eram muito próximos.

De qualquer forma, não se conseguiu reproduzir as respostas dinâmicas da modelagem de estágios de não equilíbrio em todos os estágios, considerando-se uma única eficiência para todos os componentes em todos os estágios.

Nos resultados das simulações dinâmicas do sistema não ideal, fica mais evidente que, apesar do modelo de estágios de não equilíbrio apresentar resultados próximos ao do modelo de estágios de equilíbrio com eficiência em torno de 60% no estado estacionário inicial, estes resultados não são idênticos, podendo-se notar pelos perfis gerados pelo modelo de estágios de não equilíbrio para cada estágio, que em alguns casos, a eficiência deve ter valor superior ou inferior ao considerado para todos os componentes em todos os estágios.

Com os programas desenvolvidos, pode-se simular tanto sistemas ideais como sistemas altamente não ideais. Utilizando-se o software DISNOD é possível se estudar

todos os perfis de composição, temperatura e fluxos molares das fases líquida, vapor e da interface, ter uma melhor visualização do que está ocorrendo no prato, da resistência às transferências de massa e energia de cada fase e da real separação obtida diretamente sem necessidade de qualquer correção.

Utilizando-se a modelagem de estágios de não equilíbrio pôde-se verificar, por exemplo, no caso da destilação extrativa, a possibilidade da temperatura na fase vapor ter valor inferior à temperatura na fase líquida em determinados estágios próximos da alimentação.

Constatou-se, também, nesse trabalho, que as frações molares e temperatura da interface e da fase líquida não são idênticas, mas são muito próximas, mesmo para o sistema etanol, água e etileno glicol, um sistema altamente não ideal. Portanto, a resistência às transferências de massa e energia na fase líquida é negligenciável em comparação com a resistência na fase vapor, que controla o processo.

Entretanto, a suposição de igualdade das frações molares de líquido na interface e no seio da fase líquida não deve ser feita de antemão, isto porque, quando as forças de transferência de massa são pequenas, como pode ocorrer no caso da destilação extrativa e azeotrópica ou para separações com alto grau de pureza, a resistência da fase líquida assume grande importância.

De qualquer maneira, das opções de simplificações da modelagem de estágios de não equilíbrio apresentadas nesse trabalho, a única que se mostrou viável, reduzindo o tempo computacional sem perdas significativas nos resultados, foi a desconsideração da resistência na fase líquida, incluindo tanto a resistência à transferência de massa como à de energia.

Com relação às demais simplificações propostas, a consideração de equilíbrio térmico não pode ser feita, principalmente quando uma das especificações é o calor no refeedor ou no condensador, pois estes valores estão intensamente relacionados com a temperatura

na fase vapor. Uma vez considerado o equilíbrio térmico, a temperatura na fase vapor é tida como igual às temperaturas na fase líquida e interface e seu real valor não pode ser obtido posteriormente.

O software DISNOD mostrou-se bastante robusto, convergindo para diferentes perturbações e especificações, entretanto, o tempo computacional gasto em uma simulação dinâmica utilizando a modelagem de estágios de não equilíbrio é em torno de três vezes maior que o tempo computacional gasto para a mesma simulação, utilizando a modelagem de estágios de equilíbrio, software DINAMICO. De qualquer maneira, com os avanços computacionais crescentes, não será o tempo computacional gasto que irá impedir a utilização de uma modelagem mais rigorosa e realista na simulação de processos de separação.

Com relação ao método de resolução mais indicado para a solução do sistema de equações diferenciais ordinárias e algébricas não lineares, resultantes na modelagem de estágios de não equilíbrio, concluiu-se pelo método de resolução simultânea, por ter se mostrado mais robusto e por consumir menor tempo computacional quando comparado com o método de resolução seqüencial.

O software DISNOD foi desenvolvido utilizando a subrotina DDASSL, que resolve o sistema de equações algébricas não lineares e diferenciais de 1ª ordem, utilizando o método Pezold-Gear (BDF - “backward differentiation formula”). Apesar do software DISNOD ter sido feito para simulações em regime transiente é possível, também, a sua utilização para simulações no estado estacionário.

Os resultados obtidos nesse trabalho mostram o grande potencial da modelagem de estágios de não equilíbrio e sua aplicação na simulação dos processos de separação multicomponentes de forma mais realista que a modelagem de estágios de equilíbrio corrigida pelas eficiências. Utilizando-se a modelagem de estágios de não equilíbrio, seja no estado estacionário, ou no dinâmico, os resultados obtidos não são coincidentes com os

do modelo de estágios de equilíbrio com uma eficiência fixada para todos os componente em todos os estágios, seja para o sistema ideal, n-hexano, n-heptano e n-octano, seja para o sistema não ideal, etanol, água e etilenoglicol.

A partir dessa constatação, se conclui que, somente é possível haver uma adequação da modelagem de estágios de equilíbrio a partir de comparações e métodos de análise da modelagem de estágios de não equilíbrio, para aplicação em controle on-line, desde que se leve em conta o fato da modelagem de estágios de equilíbrio ter um período transiente diferente da modelagem de estágios de não equilíbrio para determinadas condições de simulação, conforme verificado neste trabalho. Este é um ponto importante a ser considerado.

8.2 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A modelagem de estágios de não equilíbrio no estado estacionário ou transiente descrita nesse trabalho pode ser aplicada também para outras situações, como a destilação com reação química e azeotrópica. Para esses casos particulares são necessárias algumas modificações nas equações do modelo de estágios de não equilíbrio apresentadas. Essas variações já estão sendo feitas em outros trabalhos do Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação.

O software DISNOD pode ser implementado de maneira a se introduzir diferentes opções de cálculos de propriedades físicas, químicas e termodinâmicas, bem como do próprio cálculo dos coeficientes de transferência de massa e energia. O programa foi desenvolvido de forma a possibilitar tais melhorias, de modo que equações mais modernas possam ser acrescentadas assim que forem surgindo.

Com essas ferramentas em mãos, pode-se comparar os resultados do modelo de estágios de não equilíbrio com o modelo de estágios de equilíbrio utilizando diferentes

conceitos e correlações para o cálculo dos valores das eficiências como a desenvolvida por Barros e Wolf-Maciel (1996), e se verificar qual delas permite uma utilização do modelo de estágios de equilíbrio de maneira mais realista, ou até mesmo, desenvolver novas equações, seguindo a mesma linha de trabalho de Barros (1997), que baseando-se na modelagem de estágios de não equilíbrio desenvolveu uma nova equação mais realista para o cálculo das eficiências dos componentes em cada estágio, no estado estacionário.

Pode-se, também, comparar os resultados da modelagem dinâmica de estágios de não equilíbrio, com os perfis gerados com a modelagem de estágios de equilíbrio utilizando diferentes correlações para o cálculo da eficiência, inclusive a correlação de Barros e Wolf (Barros, 1997).

Todos estes trabalhos estão em andamento no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas.

9 - BIBLIOGRAFIA

1. AGARWAL, S. e TAYLOR, R., Distillation Column Design Calculations Using a Nonequilibrium Model, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 33, pp. 2631-2636, 1994.
2. BARROS, A.A.C. e WOLF MACIEL M.R., Desenvolvimento de uma Correlação para o Estudo da Eficiência nas Colunas de Destilação, 11º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Rio de Janeiro, pp. 271-276, 1996.
3. BARROS, A.A.C., Desenvolvimento de Modelo de Estágios de Não Equilíbrio e Proposição de Correlações de Eficiência para os Processos de Destilação Convencional e Extrativa, Tese de Doutorado, LDPS, FEQ, UNICAMP, 1997.
4. BARROS, A.A.C., MACIEL M.R.W. e PESCARINI, M.H., Aplicação da Modelagem de Estágios de Não Equilíbrio para Avaliação da Nova Correlação da Eficiência das Colunas de Destilação, 12º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Porto Alegre – RS, 1998.
5. BIARDI, G. e GROTTOLI, M. G., Development of A New Simulation Model For Real Trays Distillation Column, *Computers Chem. Engng.*, vol. 13, nº 4/5, pp. 441 - 449, 1989.
6. BILLINGSLEY, D. S. e CHIRACHAVALA, A., Numerical Solution of Nonequilibrium Multicomponent Mass Transfer Operations, *AIChE Journal*, vol. 27, nº 6, pp. 968 - 974, 1981.
7. BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT, E. N., Transport Phenomena, Wilay Internation Edition, 1960.

8. BRITO, R.P., Processo de Destilação Extrativa: Modelagem Dinâmica, Simulação e Avaliação de Nova Configuração, Tese de Doutorado, LDPS, FEQ, UNICAMP, 1997.
9. BRITO, R. P., MACIEL, M. R. W. e MEIRELLES, A.A., New Extractive Distillation Configuration for Separating Binary Azeotropic Mixtures, ECCE1, Itália, pp. 1333-1336, 1997.
10. BYRNE, G. D., PONZI, P. R., Differential-Algebraic Systems, Their Applications and Solutions, *Comput. Chem. Engng.*, vol. 12, nº 5, pp. 377-382, 1988.
11. CALDAS, E., Tese de Doutorado, co-orientação do LDPS, FEQ, UNICAMP, 1999 (em andamento).
12. CAMERON, I. T., RUIZ, C. A. e GANI, R., A Generalized Model for Distillation Columns II – Numerical and Computational Aspects, *Comput. Chem. Engng.*, vol 10, nº 3, pp. 199-211, 1986.
13. CHU, J. C., Plate Efficiency Correlation in Distilling Columns and Gas Absorbers, *J. Appl. Chem.*, vol. 1, nº 12, pp. 529 - 541, 1951.
14. COATES, J. e PRESSBURG, B. S., Predicting Tray Efficiency in Distillation Columns, *Chem. Eng.*, vol. 68, nº 8, pp. 187 - 192, 1961.
15. COLBURN, A. P., Effect of Entrainment on Plate Efficiency in Distillation, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 28, nº 5, pp. 526 - 530, 1936.
16. CUNHA, C., Métodos Numéricos para as Engenharias e Ciências Aplicadas, Editora da Unicamp, 1993.
17. DRIBIKA, M. M. e SANDALL, O. C., Simultaneous Heat and Mass Transfer for Multicomponent Distillation in a Wetted - Wall Column, *Chemical Engineering Science*, vol. 34, pp. 733 - 739, 1979.
18. DRICKAMER, H. G. e BRADFORD, J. R., Overall Plate Efficiency of Commercial Hydrocarbon Fractionating Columns as a Function of Viscosity, *Trans. AIChE*, vol. 39,

pp. 319 - 360, 1943.

19. DUN, I. J. e INGHAN, J., *Chemical Engineering Science*, vol. 27, pp. 1751, 1972.
20. ECKERT, E., KUBICEK M., MARQUARDT, W., MULLER, D., A Nonequilibrium Model of a Three-Phase Distillation Stage, Contribution to CHISA 1996.
21. ECKERT, E., KUBICEK, M., Modelling of Dynamics for Multiple Liquid-Vapour Equilibrium Stage, *Chemical Engineering Science*, vol. 49, pp.1783-1788, 1994
22. FREDENSLUND, A., GMEHLING, J., RASMUSSEN, P., Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC a Group-Contribution Method, Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1977.
23. FUENTES, C. e LUYBEN, W.L., Comparison of Energy Models for Distillation Columns, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 2^a, 1982.
24. GALLUN, S. E. e HOLLAND, C. D., Gear's Procedure for the Simultaneous Solutions of Differential and Algebraic Equations with Applications to Unsteady State Distillation Problems, *Comput. Chem. Engng.*, vol. 6, n^o 3, 1983.
25. GANI, R., RUIZ, C. A. e CAMERON, I. T., Generalized Model for Distillation Columns I, Models Description and Applications, *Comput. Chem. Engng.*, vol. 10, pp. 181-198, 1986.
26. GANI, R. e RUIZ, C. A., Simulation of Startup and Shutdown Behavior of Distillation Operations, Proceedings of the International Symposium on Distillation and Absorption, Brighton, England, *I. Chem. Eng. Symposium Series*, n^o 104, pp. B39 - B50, 1987.
27. GANI, R. e CAMERON, I. T., Extension of Dynamic Models of Distillation Columns to Steady-State Simulation, *Computers Chem. Engng.*, n^o 13, vol. 3, 1989.
28. GARDNER, R. G. e MCLEAN, A.Y., Effect of System Properties on Sieve-Plate Froths, Proceedings of the International Symposium on Distillation, Brighton, England, *I. Chem. Eng. Symposium Series*, Session 2, pp. 39 - 48, 1969.

29. GEAR, C. W., Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations, Prentice Hall Englewood Cliffs, N. J., 1971.
30. GOMES, L. G., Simulação e Otimização Energética da Unidade de Processamento de Gás Natural de Atalaia, Tese de Mestrado, Unicamp, Campinas, 1995.
31. GORAK, A., Simulation Methods for Steady State Multicomponent Distillation in Packed Columns, Proceedings of the International Symposium on Distillation and Absorption, Brighton, England, *I. Chem. Eng. Symposium Series*, nº 104, pp. A413 - A424, 1987.
32. GROTTOLI, M.G., BIARDI, G. e PELLEGRINI, L., A New Simulation Model for a Real Trays Absorption Column, *Computers Chem. Engng.*, vol. 15, nº 3, pp. 171 - 179, 1991.
33. HAUSEN, H., The Definition of the Degree of Exchange on Rectifying Plates for Binary and Ternary Mixtures, *Chem. Ing. Tech.*, vol. 25, pp. 595, 1953.
34. HENLEY, E. J. e SEADER, J. D., Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering, John Wiley & Sons, New York, 1981.
35. HOLLAND, C. D., Fundamentals of Multicomponent Distillation, McGraw Hill, New York, 1981.
36. HOLLAND, C. D., Computing Large Negative of Positive Values for the Murphree Efficiencies, *Chem. Eng. Science*, vol. 35, nº 10, pp. 2235, 1980.
37. HOLLAND, C. D. e MC MAHON, K. S., Comparison of Vaporization Efficiencies with Murphree-Type Efficiencies in Distillation, *I. Chem. Eng. Sci.*, vol. 25, nº 3, pp. 431 - 436, 1970.
38. HUNG, J. e TAYLOR, R., A Second Generation Nonequilibrium Model for Computer Simulation of Multicomponent Separation Processes, *Computer Applications in Chemical Engineering*, pp. 19 - 24, 1990.

39. JONES, D. A. e WILKINSON W. L., *Chem. Eng. Science*, vol. 28, pp. 539, 1973.
40. KALBASSI, M. A., DRIBIKA, M. M., BIDDULPH, M. W., KLER, S. e LAVIN, J. T. , Sieve Tray Efficiencies in the Absence of Stagnant Zones, Proceedings of the International Symposium on Distillation and Absorption, Brighton, England, *I. Chem. Eng. Symposium Series*, nº 104, pp. A511 - A528, 1987.
41. KAYIHAN, F. SANDALL, O.C., MELLICHAMP, D.A., Simultaneous Heat and Mass Transfer in Binary Distillation - I - Theory, *Chemical Engineering Science*, vol. 30, pp. 1333 - 1339, 1975.
42. KAYIHAN, F. SANDALL, O.C., MELLICHAMP, D.A., Simultaneous Heat and Mass Transfer in Binary Distillation - II - Experimental, *Chemical Engineering Science*, vol. 32, pp. 747 - 754, 1977.
43. KING, C. J., *Separations Processes*, McGraw-Hill, New York, 2ª edição, 1980.
44. KISTER, H. Z. e HAAS, J. R., Sieve Tray Entrainment Prediction in the Spray Regime, Proceedings of the International Symposium on Distillation and Absorption, Brighton, England, *I. Chem. Eng. Symposium Series*, nº 104, pp. A483 - A494, 1987.
45. KNAPP, J. P. e DOHERTY, M. F., Thermal Integration of Homogeneous Azeotropic Distillation Sequences, *AIChE Journal*, vol. 36, nº 7, 1990
46. KOUIJMAN, H. A. e TAYLOR, R., A Nonequilibrium Model for Dynamic Simulation of Tray Distillation Columns, *AIChE Journal*, vol. 41, nº 8, pp. 1852 - 1863, 1995.
47. KRISHNA, R., MARTINEZ, H. F., SREEDHAR, R., STANDART, G. L., Murphree Point Efficiencies in Multicomponent Systems, *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, vol. 55, pp. 178-183, 1977.
48. KRISHNA, R., STANDART, G. L., A Multicomponent Film Model Incorporating a General Matrix Method of Solution to the Maxwell Stefan Equations, *AIChE Journal*, vol. 22, nº 2, pp. 383 - 388, 1976.

49. KRISHNAMURTHY, R. e TAYLOR, R., A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes - Part I: Model Description and Method of Solution, *AIChE Journal*, vol. 31, nº 3, pp. 449 - 456, 1985a.
50. KRISHNAMURTHY, R. e TAYLOR, R., A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes - Part II: Comparison with Experiment, *AIChE Journal*, vol. 31, nº 3, pp. 456 - 465, 1985b.
51. KRISHNAMURTHY, R. e TAYLOR, R., A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes - Part III: The Influence of Unequal Component Efficiencies in Process Design Problems, *AIChE Journal*, vol. 31, nº 12, pp. 1973 - 1985, 1985c.
52. KRISHNAMURTHY, R. e TAYLOR, R., Simulation of Packed Distillation and Absorption Columns, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, vol. 24, nº 3, pp. 523 - 524, 1985d.
53. KRISHNAMURTHY, R. e TAYLOR, R., Absorber Simulation and Design Using a Nonequilibrium Model, *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 64, pp. 96 - 105, 1986.
54. LAO, M. e TAYLOR, R., Modeling Mass Transfer in Three-Phase Distillation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 33, pp. 2637-2650, 1994.
55. LAO, M., KINGSLEY, J. P., KRISHNAMURTHY, R. e TAYLOR, R., A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes VI: Simulation of Liquid-Liquid Extraction, *Chem. Eng. Comm.*, vol 86, pp. 73-89, 1989.
56. LEWIS, W. K., The Efficiency and Design of Rectifying Columns for Binary Mixtures, *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 14, nº 6, pp. 492 - 497, 1922.
57. LUYBEN, W. L., Process Modeling Simulation and Control for Chemical Engineers, Mc-Graw Hill, 2ª edição, 1990.
58. LYNN S. e HANSON, D. N., Multieffect Extractive Distillation for Separation Aqueous Azeotropes, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, vol 24, 1986.

59. MACIEL, M. R. W. e BRITO, R. P., Evaluation of the Dynamic Behavior of an Extractive Distillation Column for Dehydration of Aqueous Ethanol Mixtures, *Computers Chem. Engng.*, vol 19, pp. 405-408, 1995a.
60. MACIEL, M. R. W. e BRITO, R. P., Gear's Procedure for Simulation of Complex Distillation, *Brazilian Journal of Chem. Engng.*, vol 12, nº 2, pp. 106-110, 1995b.
61. MCCABE, W. L., SMITH, J. C. , HARRIOT P., Unit Operations of Chemical Engineering, McGraw-Hill, 4ª edição, 1985.
62. MEDINA, A. G.; ASHTON, N. e MCDERMOTT, C., Murphree and Vaporization Efficiencies in Multicomponent Distillation, *Chemical Eng. Science*, vol. 33, nº 3, pp. 331 - 339, 1978.
63. MEDINA, A. G.; ASHTON, N. e MCDERMOTT, C., Hausen and Murphree Efficiencies in Binary and Multicomponent Distillation, *Chemical Eng. Science*, vol. 34, nº 9, pp. 1105 - 1112, 1979.
64. MEIRELLES, A., WEISS, S. e HERFURTH, H., Ethanol Dehydration by Extractive Distillation, *Journal Chem. Tech. Biothechnol.*, vol 53, nº 268, 1992.
65. MURPHREE, E. V., Rectifying Column Calculations, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 17, nº 7, pp. 747 - 750, 1925.
66. NAPHTALI, L. M. e SANDHOLM, D. P., Multicomponent Separation Calculations by Linearization, *AIChE Journal*, vol. 17, nº 1, pp. 148 - 153; 1971
67. NORD, M., Plate Efficiencies of Benzeno-Tolueno-Xylene Systems in Distillation, *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, vol. 42, pp. 863, 1946.
68. O'CONNELL, H. E., Plate Efficiency of Fractionation Columns and Absorbers, *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, vol. 42, pp. 741 - 755, 1946.
69. OVEJERO, G., VAN GRIEKEN, R., RODRIGUEZ, L. e VALVERDE, J. L., Simulation of Multicomponent Distillation Using a Nonequilibrium Stage Model,

Separation Science and Technology, vol. 29, pp. 1805-1821, 1994.

70. PERRY, R. H. e CHILTON, C. H., Tradução: Macedo, Horácio; Barbosa, L. M. e Barbosa, P. E. F., Manual de Engenharia Química; Editora Guanabara; 5ª edição, 1973.
71. PESCARINI, M. H., Desenvolvimento do Algoritmo para a Simulação de Colunas de Destilação Multicomponente em Estado Estacionário Utilizando a Modelagem de Estágios de Não Equilíbrio, Tese de Mestrado; LDPS-FEQ-UNICAMP, 1996.
72. PESCARINI, M. H., BARROS, A. A. C., WOLF-MACIEL, M. R., Development of a Software for Simulating Separation Processes using a Nonequilibrium Stage Model, *Computers Chem. Engng*, vol. 20, pp. 279 - 284, 1996a.
73. PESCARINI, M. H., BARROS, A. A. C., WOLF-MACIEL, M. R., Modelagem de Estágios de Não Equilíbrio Aplicada à Simulação de uma Coluna de Destilação de Pratos Multicomponentes, 11º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Rio de Janeiro, 1996b.
74. PESCARINI, M. H., BARROS, A. A. C., WOLF-MACIEL, M. R., Comparison of Equilibrium and Nonequilibrium Stage Models in the Simulation Results of Distillation Columns, 12th International Congress of Chemical and Process Engineering – CHIISA '96, Checoslováquia, 1996c.
75. PESCARINI, M. H., BARROS, A. A. C., WOLF-MACIEL, M. R., Performance of a Multicomponente Distillation Column According to Equilibrium and Nonequilibrium Stage Models , The First European Congress on Chemical Engineering, Itália, 1997.
76. PESCARINI, M. H. e WOLF-MACIEL, M. R., Modelagem Dinâmica de Estágios de Não Equilíbrio Aplicada à Simulação de uma Coluna de Destilação Convencional e Extrativa, 12º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Porto Alegre - RS, 1998a.
77. PESCARINI, M. H. e WOLF-MACIEL, M. R., Comparação das Modelagens Dinâmicas de Estágios de Não Equilíbrio e Equilíbrio Aplicadas aos Processos de Destilação, XVIII Interamerican Congress of Chemical Engineering, Porto Rico, 1998b.

- 78.POLLACK, G. G. e JOHNSON, A. I., *Can. Chem. Engng.*, vol. 48, pp. 711, 1970.
- 79.PORTER, K. E., DAVIES, B., ENJUGU, B. A., ANI, C. C., Investigating the Effect of the Liquid Flow Pattern on Sieve Tray Performance by Means of the Water Cooling Technique, Proceedings of the International Symposium on Distillation and Absorption, Brighton, England, *I. Chem. Eng. Symposium Series*, nº 104, pp. A569 - A588, 1987.
- 80.POWERS, M. F., VICKERY, D. J. , AREHOLE, A. e TAYLOR, R., A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes: V. Computational Methods for Solving the Model Equations, *Computer Chem. Eng.*, vol. 12, nº 12, pp. 1229 - 1241, 1988.
- 81.PRAUSNITZ, J., ANDERSON, T., GRENS, E., ECKERT, C., HSIEH, R., O'CONNELL, J., Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria, Prentice-Hall, 1980.
- 82.RANZI, E., FARAVELLI, T., ROVAGLIO, M., DOMENICHINI, R., BIARDI, G., A General Program for Dynamic Simulation of Multicomponent Distillation Columns, Proceedings of the International Symposium on Distillation and Absorption, Brighton, England, *I. Chem. Eng. Symposium Series*, nº 104, pp. A87-A102, 1987.
- 83.RANZI, E., FARAVELLI, T., ROVAGLIO, M., BIARDI, G., Role of Energy Balances in Dynamic Simulation of Multicomponent Distillation Columns, *Comput. Chem. Eng.*, nº 12, vol. 8, 1988.
- 84.REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M., SHERWOOD, T. K., The Properties of Gases and Liquids, McGraw Hill, New York, 3ª edição, 1977.
- 85.REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M., POLING, B. E., The Properties of Gases and Liquids, McGraw Hill, New York, 4ª edição, 1987.
- 86.RICKER, N. L. e GRENS, E. A., A Calculational Procedure for Design Problems in Multicomponent Distillation, *AIChE Journal*, vol 20, nº 238, 1974.
- 87.RUIZ, C. A., CAMERON, I. T. e GANI, R. , A Generalized Model for Distillation

- Columns III – Study of Startup Operations, *Comput. Chem. Engng.*, vol. 12, no 1, pp. 1-14, 1988.
- 88.SHERWOOD, T. K., PIGFORD, R. L. e WILKE, C. R., Mass Transfer, McGraw Hill, New York, 1975.
- 89.SIVASUBRAMANIAN, M. S. e BOSTON, J. F., The Heat and Mass Transfer Rate-Based Approach for Modeling Multicomponent Separation Processes, *Computer Applications in Chemical Engineering*, pp. 331 - 336, 1990.
- 90.SIVASUBRAMANIAN, M. S., TAYLOR, R., KRISHNAMURTHY, R., A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes Part IV: A Novel Approach to Packed column Design, *AIChE Journal*, vol. 33, nº 2, pp. 325 - 327, 1987.
- 91.SMITH, B. D., Design of Equilibrium Stage Processes, McGraw Hill, New York, 1963.
- 92.STANDART, G., Studies in Distillation - V. Generalized Definitions of a Theoretical Plate of Stage of Contacting Equipment, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 20, nº 6, pp. 611 - 622, 1965.
- 93.TAYLOR, R., POWERS, M. F., LAO, M. e AREHOLE, A., The Development of a Nonequilibrium Model for Computer Simulation of Multicomponent Distillation and Absorption Operations, Brighton, U. K., *I. Chem. E. Symposium Series*, nº 104, pp. B321 - B334, 1987.
- 94.TOOR, H. L. e BURCHARD, J. K., Plate Efficiencies in Multicomponent Distillation, *AIChE J.*, vol. 6, pp. 202, 1960.
- 95.TOOR, H. L., Prediction of Efficiencies and Mass Transfer on a Stage with Multicomponent Systems, *AIChE J.*, vol. 10, pp. 545, 1964.
- 96.TREYBAL, R.E., Mass Transfer Operations, McGraw Hill, New York, 1980.
- 97.WAGGONER, R.C. e BURKHART, L.E., Nonequilibrium Computations for Multistage Extractors, *Computers and Chemical Engineering*, vol. 2, pp. 169 - 176, 1978.

98. WAGGONER, R. C. e LOUD, G. D., Algorithms for the Solution of Material Balance Equations for Non-Conventional Multistage Operations, *Comput. Chem. Eng.*, vol 1, nº 49, 1977.
99. WELTY, J. R., WICKS C. E., WILSON, R. E., Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer, John Wiley & Sons, 3ª edição, 1984.
100. WEST, R. G., GILBERT, W. D. e SHIMIZU, T., Mechanism of Mass Transfer on Bubble Plates Efficiencies, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 44, nº 10; pp. 2470 - 2478, 1952.
101. YOUNG, G. C. e WEBER, J. H., Murphree Point Efficiencies in Multicomponent Systems, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 11, nº 3, pp. 440 - 446, 1972.
102. YU, C. e LUYBEN, W. L., Control of Multicomponent Distillation Columns using Rigorous Composition Estimators, Proceedings of the International Symposium on Distillation and Absorption, Brighton, England, *I. Chem. Eng. Symposium Series*, nº 104, pp. A29 - A69, 1987.

10 - ANEXOS

10.1 - SUBROTINA LSOODES

Nesse item, é feita uma descrição detalhada da utilização e funcionamento da subrotina LSOODES.

Para a utilização da subrotina LSOODES deve-se proceder da seguinte maneira:

a) Escrever o programa principal que chame a subrotina LSOODES uma vez para cada ponto em que a resposta é desejada, onde t^{final} é o ponto onde o “output” (o termo “output” se refere ao valor que retorna da subrotina LSOODES para o programa principal do usuário) é desejado.

b) Providenciar uma subrotina FEX na forma FEX(neq, t, Y, YDOT)

Onde:

- FEX é o nome da subrotina que calcula as funções.

-neq é o número de equações EDOs de 1ª ordem a serem resolvidas.

-Y é o vetor dos valores iniciais das variáveis dependentes, de tamanho neq.

-t é o valor inicial da variável independente (neste caso é o tempo).

-YDOT é o vetor de armazenagem das equações diferenciais

c) No programa principal, deve-se, inicialmente, informar se o problema é ou não rígido (“stiff”). Se o problema não for rígido define-se mf=10. Se é rígido existem dois métodos que podem ser utilizados: mf=121 ou mf=222. Em ambos os casos, a subrotina requer a matriz jacobiana de alguma forma, e trata esta matriz na forma esparsa generalizada, com a

estrutura esparsa determinada internamente (mf=222) ou fornecida pelo usuário (mf=121).

Utilizou-se a opção por sistema rígido, mesmo durante o início da perturbação. Para Gani e Ruiz (1987), a utilização desta opção somente é viável quando o sistema se aproxima do estado estacionário. Maciel e Brito (1995a) mostraram que o intervalo de integração utilizando sistema rígido apresentou melhores resultados.

d) Se o problema é rígido, você é encorajado a fornecer o jacobiano diretamente (mf=121), mas se não for possível, a subrotina LSODES irá computá-lo internamente.

A matriz jacobiano pode ser fornecida ou calculada numericamente pelo próprio pacote. A subrotina LSODES trabalha com a matriz jacobiano completa, calculando os seus elementos de forma numérica, o que torna o processo de integração bastante lento mesmo utilizando técnicas de matriz esparsa.

Quando se opta por fornecer o jacobiano, deve-se providenciar a subrotina JAC. neq, t e Y devem ser fornecidos como “inputs” e a rotina JAC serve para carregar a matriz PD (de tamanho neq) onde são armazenados todos os valores de $dF(i)/dy(i)$ relevantes. Quando construindo a matriz do jacobiano, somente elementos diferentes de zero precisam ser carregados.

e) Na primeira chamada da subrotina LSODES, deve-se fornecer os seguintes argumentos:

1) FEX = Nome da subrotina.

Este nome deve ser declarado como “external” no programa principal. É o nome da subrotina fornecida pelo usuário que define o sistema EDO. O sistema deve ser fornecido na forma $dY/dt = f(t, Y)$, onde f é um vetor, função do escalar t e do vetor Y .

2) neq = número de EDO-s de 1ª ordem

É o tamanho do sistema EDO (número de equações diferenciais ordinárias de primeira

ordem).

3) Y = matriz de valores iniciais, de tamanho $n \times 1$.

É a matriz dos vetores das variáveis dependentes, utilizada para “input” e “output” na primeira chamada ($istate=1$) e só para “output” nas demais chamadas.

Na primeira chamada, Y deve conter o vetor dos valores iniciais, e, posteriormente, Y contém a solução computada em t .

4) t = o valor inicial da variável independente.

O tempo é a variável independente. É utilizada somente na primeira chamada, como ponto inicial da integração, depois de cada chamada, t é o valor em que a solução Y é avaliada (usualmente igual a $TOUT$), no caso de retorno com erro, t é o ponto mais distante alcançado.

5) $TOUT$ = primeiro ponto onde o “output” é desejado

É o próximo valor de t em que a solução é desejada, somente usado como “input”. Quando começa o problema ($istate=1$), $TOUT$ pode ser igual a t para a primeira chamada, depois deve ser diferente de t para as próximas chamadas.

6) $ITOL$ = indicador do tipo de controle do erro

$RTOL$ – parâmetro de tolerância relativa (escalar ou vetor)

$ATOL$ – parâmetro de tolerância absoluta (escalar ou vetor)

Os parâmetros $ITOL$, $RTOL$ e $ATOL$ determinam o desempenho do controle de erro. O erro local estimado em $Y(i)$ será controlado de forma que o teste do erro local passe, em cada componente, se o erro absoluto é menor que $ATOL$ e o erro relativo é menor que $RTOL$.

Pode ser fixada a mesma tolerância absoluta e relativa para todas as variáveis. Ou pode se fixar a tolerância para cada variável de forma a facilitar que o programa aumente o passo de integração.

7) itask = índice que especifica a tarefa a ser cumprida.

itask tem os seguintes valores e significados:

- itask = 1 significa computação normal dos valores de “output” de $Y(t)$ em $t=TOUT$ (por extrapolação ou interpolação).
- itask = 2 significa dê um passo somente e retorne.
- itask = 3 significa pare no primeiro ponto ou após $t=TOUT$ e retorne
- itask = 4 significa computação normal dos valores de output de $y(t)$ em $t=tout$ mas sem extrapolar após o ponto crítico ($t=t_{crit}$). t_{crit} deve ser “input” em $rwork(1)$. t_{crit} pode ser igual ou maior de $TOUT$, mas não antes de t na direção da integração. Esta opção é útil se o problema tem uma singularidade em ou após $t=t_{crit}$.
- itask = 5 significa dê um passo, sem passar t_{crit} (ponto crítico) e retorne. t_{crit} deve ser informado como $rwork(1)$.

8) istate = índice utilizado como “input” ou “output” para especificar o estado dos cálculo.

Como input, os valores de istate são os seguintes:

- istate = 1 significa que é a primeira chamada para o problema (inicializações serão feitas).
- istate = 2 significa que não é a primeira chamada, e que o cálculo devem continuar normalmente, sem modificações em qualquer parâmetro exceto em $TOUT$ e itask.
- istate = 3 significa que não é a primeira chamada, e que os cálculos deve continuar normalmente, mas com uma mudança num “input” que não $TOUT$ e itask. Mudanças são permitidas em neq , $ITOL$, $RTOL$, $ATOL$, $iopt$, lrw , liw , mf .

9) Iopt = índice que especifica se há “inputs” opcionais em uso.

Iopt = 0 indica que não há “inputs” opcionais.

Iopt = 1 significa um ou mais “inputs” opcionais estão sendo usados

Pode se fixar o passo inicial ou deixar que o pacote determine, pode se determinar qual o passo máximo permitido (no pacote o valor fixo é infinito), pode-se também especificar o menor passo permitido (no pacote o valor fixo é zero).

Alguns parâmetros servem somente para “input”: neq, TOUT, ITOL, RTOL, ATOL, itask, iopt, lrw, liw, JAC, mf. Outros parâmetros são utilizados para “input” e “output”: Y, t, istate. Rwork e iwork podem também ser utilizados para “inputs” condicionais e opcionais e para “outputs” opcionais.

A subrotina fornece uma lista de “inputs” e “outputs” opcionais. O uso de qualquer “input” opcional requer iopt=1, e nesse caso, todos esses “inputs” opcionais serão examinados. Um valor zero para qualquer um dos “inputs” opcionais levará a utilização do valor padrão.

Na subrotina, para cada “input” opcional é dado seu nome, sua localização (aonde deve ser informado seu valor) e seu significado, além do valor padrão, a **tabela 10-1**, mostra alguns “inputs” opcionais.

Tabela 10-1 – Exemplos de “inputs” opcionais na subrotina LSODES

Nome	Localização	Significado	Valor
Ho	Rwork(5)	O tamanho do primeiro passo	Determinado pela subrotina
Hmax	Rwork(6)	O passo máximo permitido	Infinito
Hmin	Rwork(7)	O passo mínimo permitido	0.
Mxstep	Iwork(6)	O numero máximo de passos permitidos para uma chamada	500

Os valores dos “outputs” opcionais são disponíveis qualquer que seja o valor de istate. A **tabela 10-2** ilustra alguns dos “outputs” opcionais disponíveis na subrotina LSODES; existem muitas outras opções, que estão descritas na subrotina.

Tabela 10-2 – Outputs opcionais na subrotina LSODES

Nome	localização	Significado
Hu	Rwork(11)	O último passo em t utilizado com sucesso
nnz	Iwork(19)	O número de elementos diferentes de zero na matriz jacobiana
lenrw	Iwork(17)	O tamanho de rwork utilizado

10) Rwork = matriz de trabalho de valores reais

Lrw é o tamanho declarado de rwork

Rwork deve ter o tamanho mínimo de:

$$Lrw = 20 + 16 * neq \quad \text{para } mf=10 \quad (10-1)$$

$$Lrw = 20 + (2 + 1./lenrat) * nnz + (11 + 9./lenrat) * neq \quad \text{para } mf=121 \text{ ou } 222 \quad (10-2)$$

onde nnz= o número de elementos diferentes de zero no jacobiano (se desconhecido, usar uma estimativa),

lenrat= 1 para precisão simples e 2 para dupla precisão.

11) Iwork = matriz de trabalho de valores inteiros

Liw – tamanho declarado de iwork

Iwork deve ter o tamanho mínimo de 30.

12) Jac = nome da subrotina para a matriz jacobiana (mf=121)

Se utilizada a subrotina, o nome deve ser declarado como “external” no programa principal.

13) mf = método “flag”

- mf = 10 - método não rígido, não utiliza o jacobiano (Adams)
- mf = 121 - método rígido (BDF) o usuário fornece a matriz jacobiana
- mf = 222 - método rígido, a matriz jacobiana é calculada internamente.

f) Os resultados da primeira chamada da subrotina LSODES serão:

- Y - a matriz dos valores do vetor Y(t)
- t - valor da variável independente
- istate que como “output” pode ter diferentes significados:
 - istate = 1 - significa que nada foi feito, pois TOUT é igual a t.
 - istate = 2 - significa que o LSODES foi bem sucedido, que a integração foi feita com sucesso.

Se istate for um valor negativo, a integração não foi feita com sucesso:

- istate = -1 - significa excesso de trabalho (talvez mf errado). Houve uma excessiva quantidade de trabalho.
- istate = -2 - significa excesso de precisão pedida (tolerâncias muito pequenas).
- istate = -3 - significa que algum “input” ilegal foi detectado (verificar a mensagem impressa)
- istate = -4 - significa repetidas falhas no teste de erro.
- istate = -5 - significa repetidas falhas na convergência.

g) Para continuar a integração após um retorno bem sucedido, simplesmente deve-se dar um novo valor para TOUT e chamar a subrotina LSODES novamente, nenhum outro parâmetro é necessário.

10.2 - SUBROTINA DDASSL

Os itens abaixo descrevem como utilizar a subrotina DDASSL

a) Primeira chamada da subrotina DDASSL

A subrotina FEX deve ser fornecida pelo usuário para definir o sistema diferencial/algébrico. A primeira chamada da subrotina é definida como a partida de cada novo problema.

Na subrotina FEX(t , Y , YPRIME, DELTA, IRES, RPAR, IPAR) será definido o sistema de equações diferenciais/algébricas que deve ser resolvido. Para os valores dados de t , Y e YPRIME, a subrotina deve retornar o resíduo do sistema diferencial algébrico $DELTA = f(t, Y, YPRIME)$ onde DELTA(*) é um vetor de tamanho neq que é “output” para FEX.

Na subrotina FEX não se pode alterar t , Y e YPRIME. O usuário deve declarar o nome FEX como um “external” no programa principal que chama a subrotina DDASSL. Y , YPRIME e DELTA também devem ser dimensionados neste programa.

Para melhor utilização da subrotina é importante saber o significado das diversas variáveis utilizadas.

1) IRES é sempre igual a zero no “input”. A subrotina deve alterar IRES somente se encontrar um valor ilegal de Y ou uma condição de parada.

2) RPAR e IPAR são matrizes reais e inteiras que o usuário pode usar para comunicação entre seu programa principal e a subrotina FEX. Eles não são alterados pelo DDASSL. Os parâmetros RPAR ou IPAR devem ser ignorados se não forem utilizados. Se forem utilizados, devem ser dimensionados no programa principal e no FEX como matrizes de tamanho apropriado.

3) neq é o número de equações a serem resolvidas.

4) t é o ponto inicial de integração, deve ser definido como uma variável independente.

5) Y(*) é o vetor dos valores dos neq componentes da solução no ponto inicial. Y deve ser dimensionada com tamanho de pelo menos neq no programa principal, a matriz Y(*) contém os componentes da solução em t.

6) YPRIME(*) é o vetor que contém os valores iniciais das neq derivadas dos componentes de solução do ponto inicial. YPRIME deve ter dimensão de no mínimo neq no programa principal.

7) TOUT é o primeiro ponto em que a solução é desejada. Não se pode considerar TOUT = t. A integração é ou para frente em t (TOUT > t) ou para trás de t (TOUT < t).

A subrotina avança a solução de t a TOUT utilizando tamanhos de passos que são automaticamente selecionados para obter a precisão desejada. Se o usuário quiser, a subrotina irá retornar com a solução e suas derivadas em passos intermediários (módulo de “output” intermediário) para que se possa monitorá-los, mas de qualquer modo é necessário fornecer TOUT .

É possível restringir o tamanho do passo inicial. Pode-se também fixar um TSTOP, caso o problema não permita a integração a partir de um determinado ponto, devido a uma descontinuidade que ocorre lá ou a solução ou suas derivadas não são definidas após TSTOP. Se fornecer TSTOP (ver INFO(4)), estará se informando à subrotina para não integrar após TSTOP, portanto qualquer valor de TOUT após TSTOP será um “input” inválido.

8) INFO(*)

A tarefa básica do programa é resolver o sistema de t a TOUT e retornar uma resposta em TOUT. INFO é uma matriz de números inteiros que é utilizada para comunicar exatamente como quer que esta tarefa seja cumprida.

INFO(*) é, portanto, utilizado para informar à subrotina mais detalhes de como o usuário quer que seu problema seja resolvido. O usuário deve responder a todos os itens. Apesar de haver somente onze entradas, o vetor deve ser dimensionado com tamanho 15.

A maneira mais simples de resolução corresponde a responder todas as questões com SIM, isto é, fixar todas as entradas de INFO como ZERO. As questões que devem ser respondidas pelo usuário são:

8.1) INFO (1) - É a primeira chamada deste problema?

SIM – fixar $\text{INFO}(1) = 0$

NÃO – não aplicável aqui.

O usuário deve indicar este parâmetro para iniciar todo novo problema.

8.2) INFO(2) – São ambas as tolerâncias escalares (RTOL, ATOL)?

SIM – fixar $\text{INFO}(2) = 0$ e entre com escalares para ambos RTOL e ATOL

NÃO – fixar $\text{INFO}(2)=1$ e entre com vetores para ambos RTOL e ATOL

A precisão que se quer na solução é determinada pelas tolerâncias de erro RTOL e ATOL. O uso mais simples é considerar ambos como escalar. Para obter mais flexibilidade, ambos podem ser vetores. A sua escolha deve ser informada à subrotina.

8.3) INFO(3) - Você quer a solução apenas em TOUT (e não no próximo passo intermediário)?

SIM – fixar $\text{INFO}(3)=0$

NÃO – fixar $\text{INFO}(3) = 1$

O programa integra de t em direção a TOUT em passos. Se o usuário desejar, ele irá retornar as soluções e derivadas em cada passo intermediário ou em TOUT, o que vier primeiro. Esta é uma boa maneira de se proceder se se quer ver o comportamento da solução. Se precisar da solução em um grande número de pontos TOUT específicos, este método irá computá-los eficientemente.

8.4) INFO(4) – Pode a integração ser feita sem qualquer restrição na variável independente t ?

SIM – fixar INFO(4)=0

NÃO - fixar INFO(4) = 1 e definir o ponto de parada TSTOP colocando RWORK (1)=TSTOP.

Este programa pode integrar após TOUT e interpolar para obter o resultado em TOUT. Algumas vezes não se pode integrar após determinado ponto TSTOP porque as equações mudam nesse ponto ou não são definidas após TSTOP.

8.5) INFO(5) - Você quer que o programa calcule as derivadas parciais automaticamente por diferenciação numérica?

SIM – fixar INFO(5) = 0

NÃO – fixar INFO(5) = 1 e fornecer a subrotina JAC para calcular a matriz das derivadas parciais.

Para resolver problemas diferencial/algébrico é necessário utilizar a matriz das derivadas parciais do sistema de equações diferenciais. Se não for fornecida uma subrotina para avaliar analiticamente a matriz do jacobiano, esta será calculada por diferenciação numérica pelo programa. Apesar de ser mais fácil deixar que o programa compute as derivadas parciais por diferenciação numérica, a solução será mais confiável se se fornecer as derivadas via JAC. Algumas vezes a diferenciação numérica é melhor do que obter as derivadas em JAC , depende do problema.

8.6) INFO(6) – Você quer resolve o problema usando uma matriz completa e não

uma estrutura especial de banda?

SIM – informe $\text{INFO}(6) = 0$

NÃO – informe $\text{INFO}(6) = 1$ e forneça o tamanho inferior e superior da banda

DDASSL terá uma melhor performance se a matriz das derivadas parciais for de banda e a subrotina for informada disso. Pois, nesse caso, a armazenagem necessária será drasticamente reduzida e um número importante de algoritmos será executado mais rapidamente. Se você não indicar que a equação tem uma matriz das derivadas parciais de banda, o programa trabalhará com a matriz completa com neq^2 elementos .

8.7) $\text{INFO}(7)$ – Você quer que o programa decida seu próximo passo máximo?

SIM – Colocar $\text{INFO}(7) = 0$

NÃO – Colocar $\text{INFO}(7) = 1$ e definir HMAX colocando $\text{RWORK}(2) = \text{HMAX}$

Você pode especificar um valor máximo para o passo, para que o programa evite passar por regiões muito largas.

8.8) $\text{INFO}(8)$ – Você quer que o próprio programa defina seu próprio passo inicial?

SIM – Considerar $\text{INFO}(8) = 0$

NÃO – Considerar $\text{INFO}(8) = 1$ e definir H^0 , colocando $\text{RWORK}(3) = H^0$

Problemas diferenciais/algébricos podem sofrer sérias dificuldades na fixação do primeiro passo. Se você sabe sobre esse problema, você pode especificar o primeiro passo inicial H^0 .

8.9) $\text{INFO}(9)$ – Você quer que a ordem máxima seja o valor padrão (5)?

SIM – $\text{INFO}(9) = 0$

NÃO – $\text{INFO}(9) = 1$ e definir MAXORD colocando $\text{IWORK}(3) = \text{MAXORD}$

Se armazenagem é um problema sério, você pode salvar espaço restringindo a ordem máxima MAXORD. O valor padrão é 5, para cada diminuição na ordem, o programa requer NEQ locações a menos, entretanto é geralmente mais lento. De qualquer forma deve-se ter $1 \leq \text{MAXORD} \leq 5$

8.10) INFO(10) – Você quer que o programa resolva seu problema sem invocar qualquer constrição especial para não negativos?

SIM – INFO(10) = 0

NÃO – INFO(10) = 1

Se você sabe que a solução de suas equações será sempre diferente de zero, pode ajudar a definição desse parâmetro. Entretanto, é melhor, testar o programa sem utilizar essa opção, primeiro, e somente usá-la se sem esta restrição, não funcionar muito bem.

8.11) INFO(11) – Os valores iniciais de t, Y, YPRIME são consistentes?

SIM – INFO(11) = 0

NÃO – INFO(11) = 1 e coloque em YPRIME uma aproximação (Se você não tem a menor idéia desses valores, coloque todos iguais a zero. Note que o valor inicial de Y, deve ser tal que exista um YPRIME de tal forma que $f(t, Y, YPRIME) = 0$.

DDASSL normalmente requer valores iniciais de T, Y, e YPRIME que sejam consistentes. Mas se você não souber o valor das derivadas, você pode deixar DDASSL tentar computá-las.

9) RTOL e ATOL, estes valores representam as tolerâncias absoluta e relativa que se deve fornecer para indicar qual a precisão que se deseja computada na solução. Pode-se escolher que ambos sejam escalares ou vetores.

Existem duas opções: Ambos escalares INFO(2) = 0

ou ambos vetores INFO(2) = 1

Em ambos os casos, nenhum dos componentes pode ser negativo.

O programa não tentará resolver o problema com uma precisão absurda para a máquina utilizada. Irá avisá-lo que a precisão é muito alta e informá-lo da máxima precisão que acha possível.

10) IDID – é um indicador que informa o que a subrotina fez. Deve monitorar estes valores para decidir qual será a próxima ação.

11) RWORK é a matriz de trabalho real de tamanho LRW que fornece a subrotina o espaço de armazenagem necessário. Deve ser dimensionado no programa principal. LRW é o tamanho de RWORK e deve ser declarado pelo usuário.

Onde:

$LRW \geq 40 + (MAXORD+4) * NEQ + NEQ **2$ para um jacobiano completo, ou seja quando $INFO(6) = 0$

12) IWORK é o vetor de trabalho inteiro de tamanho LIW que fornece à subrotina o espaço necessário para armazenagem. Deve ser dimensionado no programa principal

LIW – É o tamanho do vetor IWORK. Deve ser definido pelo usuário. Deve-se ter $LIW \geq 20 + NEQ$

13) JAC é o nome da subrotina que fornece a matriz das derivadas parciais.

Se for fixado $INFO(5) = 0$, pode-se ignorar este parâmetro, caso contrário deve-se providenciar uma subrotina na forma $JAC(t, Y, YPRIME, PD, CJ, RPAR, IPAR)$

Para definir a matriz das derivadas parciais

$$f(t, Y, YPRIME) = 0$$

$$PD = df/dY + CJ * df/dYPRIME$$

CJ é um escalar que é dado em JAC.

Para os valores de $t, Y, YPRIME$, a subrotina deve calcular as derivadas parciais diferentes de zero para cada equação e cada variável, e armazená-las na matriz PD. Os elementos de PD são igualados a zero antes de cada chamada de JAC, de forma que somente os elementos diferentes de zero precisam ser definidos.

A subrotina JAC não pode alterar: $t, Y, YPRIME$, ou CJ. Deve-se declarar o nome de JAC como um “external” no programa que chama a subrotina DDASSL e na subrotina JAC.

Deve-se armazenar os elementos na matriz PD dependendo da estrutura da matriz que indicou em INFO(6).

INFO(6) = 0 – matriz completa (densa)

Ao se avaliar as derivadas parciais diferentes de zero da equação i com relação à variável j , deve-se armazenar em PD de acordo com a expressão abaixo:

$$PD(I,J) = df(I)/dY(J) + CJ * df(I)/dYPRIME(J)$$

INFO(6) = 1 – matriz de banda inferior e superior, o programa explica como fazer a armazenagem.

b) Retorno da subrotina DDASSL

O principal objetivo do programa é retornar a solução em TOUT, apesar de que também é possível se obter resultados intermediários ao longo do caminho.

Para saber se o programa atingiu seu objetivo ou se o processo de integração foi interrompido antes de atingir o objetivo, deve-se verificar o valor do parâmetro IDID.

Se a tarefa foi completa então IDID é positivo:

- IDID = 1 - o passo foi bem sucedido, o programa ainda não atingiu TOUT
(ocorre quando utilizando o módulo de output intermediário)

- IDID = 2 - a integração até TOUT foi um sucesso e $t=TOUT$
- IDID = 3 - a integração foi um sucesso, o passo passou de TOUT e $Y(*)$ e $YPRIME(*)$ foram obtidos por interpolação.

Nesses casos, para continuar a integração, é só chamar DDASSL novamente, definindo um novo TOUT. Não se pode mudar a direção da integração sem reiniciar o programa.

Se a tarefa foi interrompida, IDID tem valores negativos:

- IDID = -1 - uma grande quantidade de trabalho foi gasta (mais de 500 passos).
- IDID = -2 - as tolerâncias são muito restritas.
- IDID = -3 - o teste de erro local não pode ser satisfeito com ATOL igual a zero.
- IDID = -4 e -5 - não ocorrem.
- IDID = -6 - DDASSL teve repetidas falhas no teste de erros no último passo testado. Deve-se verificar se os valores iniciais de Y e YPRIME são consistentes. Pode haver uma singularidade na solução.
- IDID = -7 - não foi possível convergência.
- IDID = -8 - a matriz das derivadas parciais é singular. Portanto, pode haver uma equação redundante, ou a solução do problema pode não existir ou, ainda, pode não ser única.
- IDID = -9 - não houve convergência, há falhas repetidas no teste de erro para este passo. Ou o seu problema não pode ser resolvido por este programa, ou existe uma descontinuidade ou uma singularidade na solução.
- IDID = -10 - não houve convergência porque IRES é igual a -1.
- IDID = -11 - não houve convergência porque IRES é igual a -2.
- IDID = -12 - DDASSL falhou em encontrar YPRIME inicial. Isto pode ocorrer se, por exemplo, a aproximação inicial de YPRIME não foi muito boa ou se um YPRIME consistente com o Y inicial realmente não existe.

- IDID = -13 a -32 - não ocorrem.
- IDID = -33 - o programa encontrou um problema que não pode recuperar. Uma mensagem será impressa explicando o problema e o controle é retornado para o programa principal. Um exemplo disso, é quando a utilização de um “input” inválido é detectada.

Além do valor de IDID, RWORK e IWORK também contém informações, como “output” que podem ser de interesse do usuário. Todas vem explicadas no programa. Por exemplo:

- RWORK(3) - contém o tamanho do passo que será tentado no próximo passo.
- RWORK(4) - contém o valor atual da variável independente, isto é, o ponto mais distante alcançado na integração. Somente será diferente de t, se houver interpolação (IDID = 3).
- RWORK(7) - contém o último passo utilizado com sucesso.
- IWORK(7) - contém a ordem do método que será utilizada no próximo passo.
- IWORK(8) - contém a ordem utilizada no último passo.
- IWORK(11) - contém o número de passos dados até o momento.
- IWORK(12) - contém o número de vezes que foi chamada a subrotina RES
- IWORK(13) - contém o número de cálculos feitos da matriz das derivadas parciais.
- IWORK(14) - contém o número total de falhas no teste de erro.
- IWORK(15) - contém o número total de falhas no teste de convergência.

c) Continuação da integração após a primeira chamada

O programa é feito de maneira que as chamadas subsequentes para continuar a integração envolve muito pouco esforço adicional da parte do usuário. O valor do parâmetro IDID deve ser monitorado para se saber o que fazer. Como a principal tarefa do programa é integrar de t a TOUT. Geralmente tudo o que o usuário precisa fazer é especificar um novo TOUT acima do TOUT corrente.

Não pode alterar nenhum dos valores não especificamente permitido, especialmente neq, t, Y(*), YPRIME(*), RWORK(*), IWORK(*) ou as equações diferenciais na subrotina FEX. Qualquer dessas alterações, constitui um novo programa e deve ser assim tratado.

Não pode alterar de vetor para escalar ou vice versa o controle de erro (INFO(2)), mas pode alterar os valores de entrada de RTOL e ATOL. Aumentar a tolerância faz com que as equações sejam mais fáceis de integrar. Reduzir a tolerância faz com que as equações sejam mais difíceis de integrar e portanto, genericamente falando, deve ser evitado.

Pode-se mudar do módulo de intervalo para o módulo de saída intermediária ou vice versa (INFO(3)). Pode ser alterado também INFO(4) e o valor de TSTOP. Jamais altere INFO(5), INFO(6), IWORK(1) ou IWORK(2), a não ser para recomençar o programa.