

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DINÂMICA DE COLUNAS DE
DESTILAÇÃO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PAULA BETTIO STAUDT

**PORTO ALEGRE, RS
2007**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DINÂMICA DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO

PAULA BETTIO STAUDT

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Orientador:
Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Colaborador:
Eng. Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.

PORTO ALEGRE, RS
2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Modelagem e Simulação Dinâmica de Colunas de Destilação*, elaborada por Paula Bettio Staudt como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Eng. Luís Gustavo Soares Longhi, D.Sc.

Profa. Keiko Wada, D.Sc.

Profa. Talita Furlanetto Mendes, D.Sc.

Nunca é tarde demais para seres o que poderias ter sido.

George Eliot

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Argimiro R. Secchi, pela orientação e apoio ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Aos engenheiros da PETROBRAS Euclides Almeida Neto e Oswaldo Luiz Carraço pelo tempo dispensado com esclarecimentos e fornecimento de dados.

A todos os meus grandes amigos e amigas do DEQUI, especialmente à Dedé, que sempre me acompanharam e fizeram do meu mestrado um tempo de muita alegria e diversão.

Ao Rafa, pela orientação e apoio incondicional e pelo carinho que serviu de inspiração.

À minha família, Marli e Fabi e ao meu pai, José, meu maior exemplo de dedicação e amor aos estudos. É a ele que dedico esse trabalho.

Resumo

A pesquisa acerca da modelagem de colunas de destilação não é mais uma novidade nos dias de hoje. Os primeiros trabalhos, com metodologias propostas para a solução de sistemas de separação modelados prato a prato, surgiram na década de 30. Porém, só a partir da década de 50, com o advento do computador digital, foram realizados investimentos sólidos no desenvolvimento de novos algoritmos e simuladores. Apesar deste investimento, apenas modelos simplificados eram utilizados devido à baixa capacidade de processamento. A partir da década de 70, os primeiros simuladores comerciais começaram a ser introduzidos na indústria e o desenvolvimento de modelos rigorosos não parou mais. Dentro deste contexto, este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um modelo rigoroso de coluna de destilação, genérico, dinâmico e de fácil aplicação nos mais variados tipos de estudos, desde simples simulações de operação até otimizações e previsões de comportamentos de parada e partida de plantas. Ou seja, um modelo projetado para situações onde uma representação fiel do comportamento dinâmico é necessária. Os modelos gerados neste estudo foram implementados na linguagem de modelagem do simulador EMSO e fazem parte da biblioteca EML (EMSO Model Library). Esta biblioteca é distribuída no conceito de *software* livre, disponibilizando todos os modelos via internet e sem custo. Para a validação dos modelos desenvolvidos foram utilizados dois exemplos: uma coluna de destilação relativa com dados provenientes da literatura e uma coluna deisobutanizadora industrial da PETROBRAS com 80 pratos que separa o isobutano de uma mistura de 13 componentes. Este último problema resulta em um sistema com mais de 6300 variáveis, provando que o simulador utilizado é muito eficiente para a resolução de problemas de grande escala. Os resultados da validação foram satisfatórios, assim como o desempenho do simulador EMSO quanto à eficiência computacional e à robustez na solução do problema.

Palavras-chave: Destilação, Modelagem, Simulação Dinâmica, Colunas de pratos

Abstract

Nowadays, modeling and simulation of distillation columns are not a new research subject anymore. It was around the 1930's that the first methodologies were proposed to solve staged separation systems. However, it was in 1950's, with the advent of digital computers that most important investments were made for the development of new algorithms and simulators. In spite of these investments, only very simple models were used due to the low speed of the computers available at that time. In the 1970's, the industry started to use the first commercial simulators and the development of rigorous models for distillation columns has not stopped since then. Inside this context, the main goal of this work is the development of a rigorous, generic, dynamic and easy-to-use model of distillation column to be applied on different targets, from operation simulations to dynamic optimizations and the prediction of the start up and shut down plant behaviour. To do so, the model must represent the dynamic performance of the unit. The models generated were implemented in the EMSO simulator environment with its own modeling language and are part of the EMSO Model Library (EML), which is distributed under the Free Software concept. In order to analyze the model performance, two examples were chosen: a reactive distillation column from the literature and an 80 tray deisobutanizer column from PETROBRAS which separates isobutane of a 13 component mixture. The solution of the last problem generates a 6300 variable system, that is used to confirm the great efficiency of EMSO to solve large scale problems. The validation results have been as satisfactory as the model prediction and the EMSO simulator performance in computational efficiency and robustness.

Key-words: Distillation, Modeling, Dynamic Simulation, Trayed Columns

Sumário

Lista de Figuras	xix
Lista de Tabelas	xxi
Lista de Símbolos	xxviii
Lista de Códigos	xxix
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	9
2.1 Modelos de Equilíbrio	9
2.2 Modelos de Taxa de Transferência	13
2.3 Modelos Reduzidos	17
2.4 Considerações Finais	23
3 Modelagem Matemática	25
3.1 Introdução	25
3.2 Bomba	26
3.3 Divisor de correntes: <i>splitter</i>	29
3.4 Tanques de acúmulo	31
3.4.1 Tanque cilíndrico vertical	31

3.4.2	Tanque cilíndrico horizontal	34
3.5	Refervedores	36
3.5.1	Refervedor Dinâmico	36
3.5.2	Refervedor Estacionário	40
3.6	Condensadores	42
3.6.1	Condensador Dinâmico ou Parcial	43
3.6.2	Condensador Estacionário ou Total	46
3.7	Prato - Estágio de Equilíbrio	48
3.8	Colunas de Destilação	54
3.9	Hidráulica de Pratos	58
3.9.1	Vazão de vapor - Queda de Pressão	60
3.9.2	Vazão de líquido	64
4	Estudo: Partida de Colunas de Destilação Reativa	69
4.1	Introdução	69
4.2	Modelagem	70
4.3	Estratégias de Partida	73
4.4	Simulação	75
4.5	Critério de Comparação	79
4.6	Avaliação da incerteza dos parâmetros	81
4.7	Considerações Finais	84
5	Validação do Modelo: Coluna Deisobutanizadora	87
5.1	O Processo	87
5.2	O Modelo	90
5.3	A Simulação	95

5.4	Resultados	97
5.4.1	Comparação com Simuladores Comerciais	97
5.4.2	Validação Estacionária	103
5.4.3	Validação Dinâmica	104
5.5	Considerações Finais	109
6	Conclusões	111
A	O Simulador EMSO	115
A.1	Modelagem Baseada em Equações \times Sequencial Modular	115
A.2	O simulador EMSO	116
A.2.1	Linguagem de Modelagem	117
A.2.1.1	<i>Model, Flowsheet e Device</i>	117
	Referências Bibliográficas	120

Lista de Figuras

2.1	Detalhes da representação de um prato segundo Elgue et al. (2004).	11
2.2	Diagrama esquemático de um estágio sem consideração de equilíbrio termodinâmico (KOOIJMAN, 1995).	14
2.3	Contagem de pratos de uma coluna de destilação segundo Cho e Joseph (1984).	19
3.1	Modelo esquemático de uma bomba	26
3.2	Modelo esquemático de um <i>splitter</i>	29
3.3	Modelo esquemático de um tanque cilíndrico.	32
3.4	Modelo esquemático de um tanque cilíndrico deitado.	34
3.5	Modelo esquemático de um refeedor dinâmico.	37
3.6	Modelo esquemático de um refeedor estacionário.	40
3.7	Modelo esquemático de um condensador parcial dinâmico.	43
3.8	Modelo esquemático de um condensador estacionário.	46
3.9	Modelo esquemático de um prato.	48
3.10	Diferentes configurações de colunas de destilação.	54
3.11	Diferentes tipos de aberturas dos pratos: (a) borbulhadores, (b) furo e (c) válvula.	59
4.1	Vazão interna de líquido na coluna durante a partida.	76
4.2	Vazão interna de vapor na coluna durante a partida.	76
4.3	Temperatura na coluna durante a partida.	77

4.4	Perfil das vazões molares de líquido e vapor no estado estacionário.	77
4.5	Perfil de temperatura no estado estacionário.	78
4.6	Fração molar dos componentes na fase líquida ao longo da coluna no estado estacionário.	78
4.7	Fração molar dos componentes na fase vapor ao longo da coluna no estado estacionário.	78
4.8	Variação da função MX durante as simulações.	80
5.1	Fluxograma simplificado do processo de alquilação.	88
5.2	Fluxograma de processo da coluna.	92
5.3	Comparação de modelos para a mistura 1-buteno + n-butano.	96
5.4	Comparação de modelos para a mistura n-pentano + propano.	96
5.5	Perfil de pressão e temperatura ao longo da coluna.	98
5.6	Vazão de vapor e líquido ao longo da coluna.	99
5.7	Fração molar de isobutano na fase vapor e líquida ao longo da coluna.	99
5.8	Vazão molar de líquido deixando o prato de alimentação.	100
5.9	Comparação da vazão de destilado.	100
5.10	Comparação da vazão de produto de fundo.	100
5.11	Variações no nível do condensador.	101
5.12	Comparação da pressão no condensador.	101
5.13	Comparação da temperatura do condensador.	101
5.14	Comparação da temperatura do prato 68.	102
5.15	Comparação da temperatura do prato 1.	102
5.16	Perturbações na vazão de alimentação.	105
5.17	Perturbações na vazão de refluxo.	105
5.18	Temperatura do prato 68 ao longo da simulação.	106
5.19	Vazão de produto de fundo ao longo da simulação.	106

5.20	Temperatura do prato 1 ao longo da simulação.	107
5.21	Pressão no prato 80 ao longo da simulação.	107
5.22	Temperatura do prato 80 ao longo da simulação.	107
5.23	Teor de isobutano no topo ao longo da simulação.	108
5.24	Temperatura do destilado ao longo da simulação.	108

Lista de Tabelas

3.1	Correlações para cálculo da queda de pressão em função da vazão de vapor.	62
3.2	Correlações para cálculo da vazão de líquido em colunas de destilação. .	66
4.1	Comparação dos tempos de partida	80
4.2	Influência de E_{MV} nos tempos de partida.	82
4.3	Influência de α nos tempos de partida.	83
4.4	Influência de β no tempo de partida.	84
5.1	Condições da alimentação.	98
5.2	Comparação dos resultados da simulação com dados do topo da coluna.	103
5.3	Comparação dos resultados da simulação com dados do fundo da coluna.	104

Lista de Símbolos

α	Coeficiente de queda de pressão no prato seco
α_w	Coeficiente da equação Equação 3.123, ($m^{0,5}/s$)
β	Coeficiente de aeração
β^{tray}	Constante relacionada com propriedades físicas do prato
ΔP	Diferença de pressão (atm)
Δz	Distância entre pratos (m)
γ_i	Coeficiente de atividade da espécie i em solução líquida
$\gamma_{i,\infty}$	Coeficiente de atividade da espécie i à diluição infinita
$\hat{\phi}_i^L$	Coeficiente de fugacidade da espécie i em solução líquida
$\hat{\phi}_i^V$	Coeficiente de fugacidade da espécie i em solução gasosa
\hat{f}_i^L	Fugacidade da espécie i em solução líquida
\hat{f}_i^V	Fugacidade da espécie i em solução gasosa
ν_i	Coeficiente estequiométrico para a espécie i
\bar{H}_{ij}	Entalpia parcial molar do componente i no estágio j (J/mol)
ϕ	Densidade relativa da espuma, Equação 3.122
ϕ_i^L	Coeficiente de fugacidade da espécie i , líquido puro
ϕ_i^V	Coeficiente de fugacidade da espécie i , vapor puro
ρ	Massa específica da corrente (kg/m^3)
ρ^L	Massa específica da fase líquida (kg/m^3)
ρ^V	Massa específica da fase vapor (kg/m^3)
σ	Tensão superficial (N/m)

ε	Fração de vapor na espuma
ε_l	Fração de líquido na espuma
ε_w	Fração de vapor na espuma que escoar sobre o vertedouro
ξ	Coefficiente de orifício
a_j^I	Área interfacial total no estágio j (m^2)
A_a	Área ativa do prato (m^2)
A_h	Área total dos furos do prato (m^2)
A_p	Área do prato (Área do total do prato - Área do <i>downcomer</i>) (m^2)
A_{cross}	Área da seção transversal (m^2)
C	Concentração molar (mol/m^3)
c	Número de componentes
C_d	Coefficiente de descarga
C_t^L	Concentração molar total da fase líquida (mol/m^3)
C_t^V	Concentração molar total da fase vapor (mol/m^3)
c_w	Resistência ao escoamento de vapor
$C_{ac.}$	Concentração molar de ácido acético (mol/l)
C_{acet}	Concentração molar de acetato de etila (mol/l)
$C_{et.}$	Concentração molar de etanol (mol/l)
C_{H_2O}	Concentração molar de água (mol/l)
cf_w	Resistência ao escoamento de líquido
d_h	Diâmetro do furo (m)
d_w	Diâmetro do vertedouro (cm)
E	Energia interna do sistema (J)
e	Eficiência de Murphree representada em Elgue et al. (2004)
E_j^L	Taxa de transferência de energia na fase líquida no estágio j (J/s)
E_j^V	Taxa de transferência de energia na fase vapor no estágio j (J/s)
E_{MV}	Eficiência de prato de Murphree
F^L	Vazão molar de líquido (mol/s)

f_i^L	Fugacidade da espécie i , líquido puro
F^V	Vazão molar de vapor (mol/s)
F_S	Fator superficial ($kg^{0.5}/m^{0.5}/s$)
F_W	Correção da altura do vertedouro
F_{in}	Vazão molar que entra no equipamento (mol/s)
F_{in}^L	Vazão molar de líquido que entra no equipamento (mol/s)
F_{in}^V	Vazão molar de vapor que entra no equipamento (mol/s)
F_{out}	Vazão molar que sai do equipamento (mol/s)
F_{out}^L	Vazão molar de líquido que sai do equipamento (mol/s)
F_{out}^V	Vazão molar de vapor que sai do equipamento (mol/s)
$frac$	Fração de <i>split</i> da vazão
g	Aceleração da gravidade (m/s^2)
h^L	Coefficiente de transferência de calor no líquido ($J/(m^2 K s)$)
h^V	Coefficiente de transferência de calor no vapor ($J/(m^2 K s)$)
H_i	Constante de Henry da espécie i
H_r	Entalpia de reação (J/mol)
h_w	Altura do vertedouro (m)
h_{cl}	Altura de líquido claro no prato (m)
h_{DT}	Queda de pressão no prato seco (m de líquido)
h_{in}	Entalpia da corrente que entra no equipamento (J/mol)
h_{in}^L	Entalpia da corrente de líquido que entra no equipamento (J/mol)
h_{in}^V	Entalpia da corrente de vapor que entra no equipamento (J/mol)
h_{out}	Entalpia da corrente que sai do equipamento (J/mol)
h_{out}^L	Entalpia da corrente de líquido que sai do equipamento (J/mol)
h_{out}^V	Entalpia da corrente de vapor que sai do equipamento (J/mol)
h_{ow}	Altura de líquido acima do vertedouro (m)
h_R	Queda de pressão residual (m de líquido)
h_{WT}	Queda de pressão total do prato (m de líquido)

J_{ij}^L	Fluxo molar difusivo do componente i no líquido, no estágio j ($mol/(m^2 s)$)
J_{ij}^V	Fluxo molar difusivo do componente i no vapor, no estágio j ($mol/(m^2 s)$)
k^L	Coefficiente binário de transferência de massa na fase líquida (m/s)
k^V	Coefficiente binário de transferência de massa na fase vapor (m/s)
k_w	Coefficiente da Equação 3.126, ($mol/(s cm^{\frac{5}{2}})$)
L	Comprimento do tanque (m)
L	Vazão molar de líquido (mol/s)
$l_k(z)$	Polinômios de Lagrange
$Level$	Nível de líquido (m)
lw	Comprimento do vertedouro (m)
$m\Delta P$	Modelo para o cálculo da queda de pressão (Pa)
M^L	Acúmulo molar de líquido (mol)
M^V	Acúmulo molar de vapor (mol)
M_i	Acúmulo molar do componente i (mol)
M_j	Acúmulo molar total no estágio j (mol)
M_k	Acúmulo molar do componente k (mol)
MT	Função definida na Equação 4.13
M_w	Massa molar média da mistura (g/mol)
MX_{topo}	Função definida na Equação 4.16
N	Número de pratos da coluna
n	Grau do polinômio
N_{ij}^L	Taxa de transferência molar do componente i na fase líquida, no estágio j (mol/s)
N_{ij}^V	Taxa de transferência molar do componente i na fase vapor, no estágio j (mol/s)
N_p	Número de passes
N_{tj}	Taxa de transferência de massa total no estágio j (mol/s)
P^L	Pressão do líquido (atm)
P^V	Pressão do vapor (atm)
P_l	Vazão de produto ($kmol/s$)

P_{in}	Pressão da corrente que entra do equipamento (<i>atm</i>)
P_{in}^L	Pressão da corrente de líquido que entra no equipamento (<i>atm</i>)
P_{in}^V	Pressão da corrente de vapor que entra no equipamento (<i>atm</i>)
P_{out}	Pressão da corrente que sai do equipamento (<i>atm</i>)
P_{out}^L	Pressão da corrente de líquido que sai do equipamento (<i>atm</i>)
P_{out}^V	Pressão da corrente de vapor que sai do equipamento (<i>atm</i>)
Q	Taxa de calor (<i>J/s</i>)
Q^L	Vazão de líquido (m^3/s)
Q_h	Vazão volumétrica de vapor através dos furos do prato (m^3/s)
r	Raio (<i>m</i>)
r	Taxa de reação ($mol/(l \cdot s)$)
T	Temperatura (<i>K</i>)
T^I	Temperatura da interface (<i>K</i>)
T^L	Temperatura do líquido (<i>K</i>)
T^V	Temperatura do vapor (<i>K</i>)
T_{in}	Temperatura da corrente que entra do equipamento (<i>K</i>)
T_{out}	Temperatura da corrente que sai do equipamento (<i>K</i>)
T_{out}^L	Temperatura de saída da corrente de líquido (<i>K</i>)
T_{out}^V	Temperatura de saída da corrente de vapor (<i>K</i>)
u_h	Velocidade do vapor através dos furos do prato (<i>m/s</i>)
u_S	Velocidade superficial do vapor: $(\frac{Q_h}{A_a})$ (<i>m/s</i>)
V	Vazão molar de vapor (mol/s)
v	Fração vaporizada da corrente
v^L	Volume molar da fase líquida (m^3/mol)
v^V	Volume molar da fase vapor (m^3/mol)
V_{cond}	Volume do condensador (m^3)
V_{liq}	Volume de líquido no prato (m^3)
V_{ref}	Volume do refervedor (m^3)

V_{tray}	Volume do prato (m^3)
w	Constante dependente da geometria do prato presente na Equação 3.109
x	Fração molar no líquido
x_{ij}	Fração molar no líquido do componente i no estágio j
x_{in_i}	Fração molar do componente i na corrente de líquido que entra no equipamento
x_{in}	Vetor de frações molares dos componentes da corrente de líquido que entra no equipamento
x_{out_i}	Fração molar do componente i na corrente de líquido que sai do equipamento
x_{out}	Vetor de frações molares dos componentes da corrente de líquido que sai do equipamento
y_{eq_i}	Fração molar do componente i na fase vapor na interface com o líquido, em equilíbrio com a fase líquida
y_{ij}	Fração molar no vapor do componente i no estágio j
y_{in_i}	Fração molar do componente i na corrente de vapor que entra no equipamento
y_{in}	Vetor de frações molares dos componentes da corrente de vapor que entra no equipamento
y_{out_i}	Fração molar do componente i na corrente de vapor que sai do equipamento
y_{out}	Vetor de frações molares dos componentes da corrente de vapor que sai do equipamento
z	Distância ao longo do comprimento da coluna (m)
z_{in_i}	Fração molar do componente i na corrente que entra no equipamento
z_{in}	Vetor de frações molares dos componentes da corrente que entra no equipamento
z_{out_i}	Fração molar do componente i na corrente que sai do equipamento
z_{out}	Vetor de frações molares dos componentes da corrente que sai do equipamento

Lista de Códigos

3.1	Modelo simplificado de bomba.	27
3.2	Modelo de <i>splitter</i>	30
3.3	Modelo de tanque de acúmulo.	33
3.4	Modelo de tanque cilíndrico deitado.	35
3.5	Modelo de refervedor dinâmico.	39
3.6	Modelo de refervedor estacionário.	41
3.7	Modelo de condensador dinâmico.	45
3.8	Modelo de condensador estacionário.	47
3.9	Modelos de prato.	51
3.10	Exemplo de modelagem baseada em herança.	53
3.11	Modelo de seção de coluna de destilação.	55
3.12	Modelo de coluna de destilação com condensador e refervedor dinâmicos.	56
3.13	Exemplo de modelagem baseada em composição.	57
3.14	Outro exemplo de modelagem baseada em composição.	57
A.1	Modelo de flash estacionário.	118
A.2	Flowsheet para simulação do modelo do flash estacionário.	119

Capítulo 1

Introdução

A operação de separação de componentes de uma mistura por destilação tem uma longa história. Credita-se a sua descoberta aos chineses durante a dinastia de Chou (221 a 1122 d.C.). Desde então, a produção de bebidas destiladas, as chamadas “bebidas dos deuses”, evoluíram juntamente com o progresso da civilização. Primeiro na Índia, depois na Arábia e posteriormente na Inglaterra, em torno de 500 d.C., com a produção de “mead”, uma bebida alcoólica resultante da fermentação de mel e água. Mas surpreendentemente, apenas um milênio depois, por volta de 1500 d.C., tem-se notícia do primeiro uísque destilado na Escócia (FORBES, 1948 apud LOCKETT, 1986). Embora a produção de bebidas alcoólicas tenha uma grande importância no descobrimento e desenvolvimento da operação de destilação, nos dias de hoje, a sua utilização é muito mais difundida nas indústrias químicas e de petróleo, apesar do grande consumo de energia requerido (LOCKETT, 1986).

A simulação de processos de separação, em especial de colunas de destilação, é uma área muito importante na simulação de processos dinâmicos. A destilação é uma das operações que mais demanda energia dentre os processos químicos. Por exemplo, a destilação foi responsável por 11% do gasto de energia em indústrias dos EUA no

ano de 1991, conforme Humphrey e Siebert (apud KOEIJER; KJELSTRUP, 2004).

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um modelo rigoroso, dinâmico e de fácil aplicação nos mais variados tipos de estudos, desde simples simulações de operação até otimizações e previsões de comportamentos de parada e partida de plantas. Ou seja, um modelo projetado para situações onde uma representação fiel do comportamento dinâmico é necessária.

Para a realização de tal objetivo será utilizado o simulador genérico de processos EMSO (SOARES; SECCHI, 2003) e seu ambiente de desenvolvimento de modelos. Os modelos gerados neste estudo fazem parte da biblioteca EML (EMSO Model Library). A EML é distribuída no conceito de *software* livre, disponibilizando todos os modelos via internet e sem custo.

A pesquisa acerca da modelagem de colunas de destilação não é mais uma novidade nos dias de hoje. A simulação de processos de separação por estágios de equilíbrio data de 1893, quando Sorel publicou equações simplificadas para destilação estacionária. O equacionamento incluía balanços de massa, total e parcial, e balanços de energia. Porém, as equações de Sorel não tiveram muita aplicação até o ano de 1921 quando serviram de base para o método gráfico de cálculo de separação para sistemas binários desenvolvido por Ponchon e Savarit. Em 1925, com algumas simplificações adicionais que eliminavam o balanço de energia, surgiu outro método gráfico, o método de McCabe e Thiele (KOOIJMAN, 1995). Seu maior valor é didático e não prático. Este método utiliza gráficos construídos com relações de equilíbrio entre os componentes a serem destilados, para determinar o número de estágios necessários na separação e a razão de refluxo apropriada. As simplificações deste método são enormes, sendo projetado apenas para a separação de misturas binárias (BROOKS, 1993). Além disso, as vazões molares internas de líquido e vapor da coluna são consideradas constantes ao longo de cada seção, o que significa que a entalpia de con-

densação do vapor que chega ao prato deve ser igual à entalpia de vaporização do líquido.

Os primeiros trabalhos com metodologias propostas para a solução de sistemas de separação modelados prato a prato surgiram na década de 30. Só a partir da década de 50, com o advento do computador digital, foram realizados investimentos sólidos no desenvolvimento de novos algoritmos e simuladores. Apesar deste investimento, apenas modelos simplificados eram utilizados nas simulações devido à baixa capacidade de processamento.

A partir da década de 70, os primeiros simuladores comerciais começaram a ser introduzidos na indústria e o desenvolvimento de modelos rigorosos não parou mais.

Uma importante série de trabalhos encontrada na literatura foi desenvolvida por pesquisadores da Dinamarca, Austrália e Argentina e contemplou todos os tópicos do desenvolvimento de modelos: o equacionamento, a solução do sistema de equações resultante e a aplicação do modelo proposto. No primeiro trabalho, Gani et al. (1986) apresentam um modelo dinâmico genérico e rigoroso que considera equilíbrio termodinâmico entre as fases. O comportamento hidrodinâmico também foi modelado tornando possível o acompanhamento das vazões internas de líquido e vapor da coluna e de eventos importantes como inundação e secagem dos pratos. Para comprovar a eficiência e generalidade do modelo, vários exemplos de unidades industriais foram simulados, validando o modelo com dados de planta. Este trabalho foi muito importante e desencadeou o desenvolvimento de muitos outros.

Na sequência, Cameron et al. (1986), utilizando o modelo do trabalho anterior, abordaram aspectos numéricos para a resolução do sistema de equações obtido. Como naquela época não haviam códigos integradores de sistemas algébrico-diferenciais (*Differential-Algebraic Equations - DAE*), a simulação dinâmica de colunas de destilação re-

queria uma separação do sistema. O conjunto de equações proveniente da modelagem era encarado como a união de um sub-sistema de equações diferenciais ordinárias (*Ordinary Differential Equations* - ODE) acoplado a outro sub-sistema de equações algébricas. Assim, a solução do problema completo era obtida com a resolução sequencial dos dois blocos para cada passo de integração. No presente trabalho este problema é contornado, já que o ambiente no qual os modelos foram desenvolvidos, o simulador EMSO (SOARES; SECCHI, 2003), conta com integradores de sistemas DAE bem consolidados.

Aplicando os resultados obtidos nos dois trabalhos anteriores, Ruiz et al. (1988) propuseram o desenvolvimento de políticas de partida de colunas com base em simulações dinâmicas rigorosas. Como resultado deste estudo foi possível caracterizar a partida de uma planta pela definição de três estágios distintos. O primeiro, chamado *estágio descontínuo*, é caracterizado pela descontinuidade das variáveis (principalmente associadas à hidráulica) e pelo pequeno período de tempo de duração. O segundo, chamado *estágio semi-contínuo*, é identificado pelo comportamento transiente não-linear, embora não haja mais descontinuidades, e pela aproximação das variáveis hidráulicas aos seus valores estacionários. Já no terceiro, chamado *estágio contínuo*, todas as variáveis alcançam comportamentos transientes lineares e no final deste estágio o estado estacionário é atingido.

A aplicação dos modelos dinâmicos na predição do comportamento do sistema em partidas é muito importante, tanto para a prevenção de possíveis problemas de controle e operabilidade, como para evitar desperdícios de matéria-prima ou a geração de produtos fora de especificação.

Em seguida, Gani e Cameron (1989) propuseram modificações no modelo dinâmico para o uso de um novo método de resolução de simulações estacionárias. Este método tinha como objetivo alcançar maior robustez na solução de problemas esta-

cionários, visto que é mais difícil a obtenção de resultados com modelos puramente algébricos do que com sistemas diferenciais. A troca entre o modo estacionário e o modo dinâmico dependia do cálculo dos resíduos das equações. Se, com as estimativas iniciais, o problema algébrico não conseguia ser resolvido, o problema passava para o modo dinâmico. No modo dinâmico, os estados eram estimados pela integração com as estimativas iniciais correspondendo às condições iniciais. Assim que alguns critérios de integração eram alcançados, o problema voltava para o modo estacionário que era então resolvido sem maiores dificuldades.

Os trabalhos desenvolvidos pelo grupo de Gani et al., embora baseados em modelos rigorosos, com várias correlações de hidrodinâmica tornando o modelo capaz de prever com detalhes o comportamento hidráulico das fases líquida e vapor na coluna, consideram o equilíbrio termodinâmico entre as fases. Mas, um grau ainda maior de detalhamento também é estudado: a condição de não-equilíbrio termodinâmico entre as fases. Com a consideração de não-equilíbrio, a resistência à transferência de calor e massa tanto inter como intrafase são consideradas, gerando um sistema de equações mais complexo. No trabalho de Biardi e Grotoli (1989), a difusão transiente dos componentes é modelada pelas equações de Maxwell-Stefan. A importância deste estudo está na comparação realizada entre modelos *ideais* (com condição de equilíbrio termodinâmico) e *reais* (onde o equilíbrio é considerado apenas na interface líquido-vapor). Esta comparação foi feita com dados experimentais de duas colunas em escala laboratorial e uma coluna industrial. Os modelos reais apresentaram resultados mais precisos, mas em contrapartida requerem uma série de parâmetros adicionais relacionados com a transferência de calor e massa entre as fases. Tais parâmetros são de difícil obtenção e têm um alto grau de incerteza associado. Além disso, este tipo de modelo exige um maior custo computacional em virtude da maior complexidade do sistema de equações gerado. Este tipo de equacionamento é muito utilizado quando se quer reproduzir processos de destilação reativa.

Com o advento de computadores mais eficientes e integradores mais robustos, conseguiu-se resolver de forma mais rápida os modelos desenvolvidos, inclusive os mais rigorosos. Com a simulação ocorrendo em tempo real ou até algumas vezes mais rápido que isso, tornou-se possível a sua utilização no treinamento de operadores e engenheiros. Porém, segundo HSB Solomon Associates LLC (2007), é pouco difundido pois gasta-se mais tempo configurando a simulação que no treinamento propriamente dito. No trabalho de Olsen et al. (1997), uma unidade de purificação de metano contendo três colunas de destilação foi modelada, baseada no modelo desenvolvido por Gani et al. (1986). O sistema de equações resultante apresentava 266.000 variáveis e 97.000 parâmetros e era simulado em uma velocidade duas vezes mais rápida que a do processo. Este simulador era utilizado principalmente para o treinamento de partidas e paradas das unidades, onde a predição das características dinâmicas é de suma importância.

Além de simuladores de treinamento, muitas outras aplicações necessitam de modelos que predigam com uma boa fidelidade o comportamento dinâmico de colunas de destilação. Entre as principais aplicações estão: simulações de partidas e paradas, otimizações estacionárias e dinâmicas, estimações de parâmetros e implementação de sistemas de controle.

Os modelos disponíveis nos principais simuladores comerciais são geralmente do tipo “caixa-preta”, impedindo que o usuário possa realizar adaptações, aprimoramentos ou até mesmo simplificações no modelo, se achar necessário. No caso em que não são fechados, os modelos disponíveis são construídos em linguagens de programação de difícil compreensão, limitando o seu manuseio. No simulador EMSO, todos os modelos são implementados em uma linguagem de modelagem simples e podem ser inspecionados e editados livremente pelo usuário.

Esta dissertação está dividida em seis capítulos, estruturados da seguinte forma:

O Capítulo 1 (este capítulo) trata da introdução e do objetivo deste trabalho.

O Capítulo 2 apresenta as principais variações existentes na modelagem de colunas de destilação encontradas na literatura, assim como suas vantagens e desvantagens frente às demais.

No Capítulo 3, são apresentados os modelos desenvolvidos com suas considerações, equacionamento e variações, bem como o ambiente utilizado para o desenvolvimento dos modelos, o simulador EMSO.

O Capítulo 4 mostra um estudo feito com uma coluna de destilação reativa. Neste trabalho, diversos procedimentos de partida são analisados e simulados. Além disso, a influência na incerteza de parâmetros do modelo no tempo de partida também é avaliada.

No Capítulo 5, é apresentada a validação estática e dinâmica do modelo de coluna de destilação desenvolvido, além de uma comparação com outros simuladores comerciais disponíveis. Para tal, são utilizados dados de uma coluna deisobutanizadora da PETROBRAS que se encontra na Refinaria Presidente Bernardes em Cubatão, na unidade de gasolina de aviação UGAV. Esta coluna é composta por 80 pratos e separa isobutano de uma mistura de 13 componentes.

Finalmente, no Capítulo 6, as conclusões do trabalho são apresentadas bem como perspectivas de futuros trabalhos a serem desenvolvidos.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Destilação é uma operação unitária essencial e que está presente na maioria dos processos químicos e petroquímicos. Comportamentos reais de uma coluna de destilação raramente podem ser preditos por modelos que desconsiderem os fenômenos simultâneos de transferência de calor e massa. A modelagem da hidráulica e os cálculos de propriedades físicas também são fatores muito importantes para prever o comportamento dinâmico do processo. Durante as últimas décadas muitos trabalhos relacionados com a simulação de colunas de destilação foram desenvolvidos e uma revisão destes trabalhos é apresentada neste capítulo.

2.1 Modelos de Equilíbrio

O modo mais comum de modelagem de colunas de destilação é o equacionamento prato-a-prato. Assim, o modelo dinâmico é descrito por um conjunto acoplado de equações diferenciais e algébricas (*Differential-Algebraic Equations* - DAE) para cada estágio. As equações diferenciais representam os balanços de energia e os balanços de massa global e por componente. As equações algébricas são compostas por equações constitutivas como relações de equilíbrio líquido-vapor, restrição de composições, cál-

culo de propriedades físicas, etc (ELGUE et al., 2004).

Um modelo matemático detalhado do comportamento de fluidos em um prato pode se tornar extremamente complexo se não forem realizadas algumas suposições. As considerações simplificativas mais comuns, realizadas na maioria dos trabalhos encontrados na literatura são (ROFFEL et al., 2000):

- o líquido e o vapor estão idealmente misturados;
- a pressão e a temperatura no prato são uniformes;
- o arraste e o gotejamento de líquido são ignorados;
- é considerado um valor de eficiência por prato.

Há ainda a consideração de que o acúmulo molar da fase vapor é negligenciado frente ao acúmulo de líquido. Esta última simplificação é razoável para a maioria dos sistemas, que operam em pressões baixas e moderadas, visto que a massa específica do vapor é consideravelmente menor que a massa específica do líquido. As simplificações de mistura perfeita são utilizadas para a redução da complexidade do problema. Modelos de mistura, isto é, modelos que consideram gradientes de concentrações nas fases, são muito complexos e envolvem equações diferenciais parciais. Do mesmo modo, modelos mais precisos de cálculo de eficiência ou modelos de não-equilíbrio são mais complicados (GANI et al., 1986). Naturalmente, uma maior precisão é alcançada com modelos mais completos e complexos, mas devido à maior dimensão do problema, ao maior custo computacional e à maior necessidade do fornecimento de dados de propriedades e do sistema, modelos rigorosos com as considerações simplificativas acima são geralmente os mais utilizados.

A descrição do comportamento dos fluidos de um prato apresentada na Figura 2.1 considera que o líquido do prato j escoar para o prato abaixo ($j + 1$) através do *down-comer*. O vapor que sobe para o prato j é dividido em duas partes: uma correspondente

à vazão $e \cdot V_{j+1}$ que atinge o prato j e contribui para o equilíbrio no estágio; e a outra parte, correspondente à vazão $(1 - e)V_{j+1}$ que passa diretamente para o prato $j - 1$ não interagindo com o fluido do prato considerado. A constante que particiona o vapor, aqui denominada e , representa a Eficiência de Murphree. Este parâmetro é usado para o ajuste da não-idealidade, isto é, como uma medida da distância da condição de equilíbrio termodinâmico e da condição real, dos pratos da coluna (ELGUE et al., 2004). No trabalho de Domingues (2005) é realizado um estudo detalhado de diferentes correlações para o cálculo da eficiência de prato de Murphree.

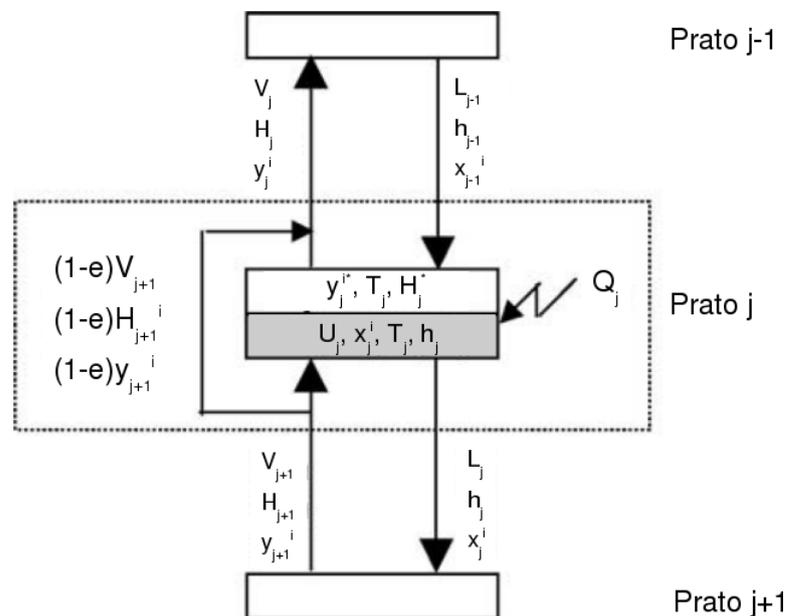


Figura 2.1: Detalhes da representação de um prato segundo Elgue et al. (2004).

O equilíbrio termodinâmico é alcançado quando são satisfeitas as condições de equilíbrio químico, térmico e mecânico entre as fases:

$$\begin{aligned} \hat{f}_i^L &= \hat{f}_i^V & (i = 1, 2, \dots, c) \\ T^L &= T^V \\ P^L &= P^V \end{aligned} \quad (2.1)$$

onde, \hat{f}_i é a fugacidade da espécie ou componente i em solução, o superscrito L é utilizado para o líquido e V para o vapor, T e P são a temperatura e a pressão, respectivamente.

A igualdade de fugacidades, como apresentada acima, frequentemente é representada utilizando coeficientes de fugacidade. O coeficiente de fugacidade de um componente i , em uma solução gasosa, é definido como:

$$\hat{\phi}_i^V \equiv \frac{\hat{f}_i^V}{Py_i} \quad (i = 1, 2, \dots, c) \quad (2.2)$$

Embora mais usual para gases, o coeficiente de fugacidade também está definido para líquidos, pela Equação 2.3, gerando o coeficiente $\hat{\phi}_i^L$.

$$\hat{\phi}_i^L \equiv \frac{\hat{f}_i^L}{Px_i} \quad (i = 1, 2, \dots, c) \quad (2.3)$$

Isto permite escrever a igualdade de fugacidades da seguinte forma:

$$\hat{\phi}_i^L x_i = \hat{\phi}_i^V y_i \quad (i = 1, 2, \dots, c) \quad (2.4)$$

É importante notar que, embora a Equação 2.4 envolva o coeficiente de fugacidade, ela é geral o suficiente para tratar os casos onde modelos de atividade são utilizados. Isto pode ser verificado utilizando-se a definição do coeficiente de atividade de um componente i em uma solução líquida, como desvio em relação a regra de Lewis-Randall:

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i^L}{x_i f_i^L} \quad (i = 1, 2, \dots, c) \quad (2.5)$$

onde, f_i^L é a fugacidade da espécie i pura.

Das relações acima, é fácil demonstrar que $\hat{\phi}_i^L = \gamma_i \phi_i^L$, com ϕ_i^L sendo o coeficiente de fugacidade do líquido i puro, ou seja, $f_i^L = \phi_i^L P$. Assim, para determinar o valor de $\hat{\phi}_i^L$, basta associar um modelo de atividade (cálculo de γ_i) com uma equação de estado (cálculo de ϕ_i^L). No pacote termodinâmico utilizado neste trabalho, esta é a forma de determinação dos coeficientes de fugacidade quando modelos de atividade são utilizados. Outra opção usual é aproximar ϕ_i^L como sendo simplesmente P_i^{sat}/P , onde P_i^{sat} é a pressão de vapor da espécie i na temperatura de T , podendo-se ainda fazer a correção de Poyting quando P está distante de P_i^{sat} .

No caso de gases dissolvidos, pode-se utilizar a constante de Henry, H_i , associada ao coeficiente de atividade à diluição infinita, $\gamma_{i,\infty}$, chegando-se na relação:

$$\hat{\phi}_i^L = \frac{\gamma_i H_i}{\gamma_{i,\infty} P} \quad (i = 1, 2, \dots, c) \quad (2.6)$$

Neste caso, basta calcular $\phi_i^L = H_i/\gamma_{i,\infty}P$ e usar a mesma relação $\hat{\phi}_i^L = \gamma_i\phi_i^L$.

O modelo desenvolvido neste trabalho, apresentado no Capítulo 3, é baseado na condição de equilíbrio termodinâmico. Uma vez que o pacote de cálculo de propriedades utilizado neste trabalho fornece os coeficientes de fugacidade independentemente do modelo termodinâmico em uso, neste trabalho a forma apresentada na Equação 2.4 é preferida.

2.2 Modelos de Taxa de Transferência

Geralmente, um estágio de separação de uma coluna de destilação é modelado com a hipótese de equilíbrio termodinâmico entre o vapor e o líquido existentes, mas na realidade, este equilíbrio não é alcançado. A primeira tentativa de corrigir esta não-idealidade, ou não-equilíbrio, foi com a introdução de uma eficiência de estágio. A eficiência de Murphree, que é um modelo de eficiência muito utilizado, mede com que grau o equilíbrio termodinâmico é alcançado e é utilizada com certo sucesso em sistemas binários e em estado estacionário. Porém, segundo Koeijer e Kjelstrup (2004), não apresenta bons resultados em simulações dinâmicas multicomponente.

Para explicar este desvio da idealidade no equilíbrio entre as fases, surgiu a modelagem baseada em taxas de transferência, os chamados modelos de não-equilíbrio. De acordo com essa corrente, a destilação é modelada por taxas de transferência que são impulsionadas pela distância do equilíbrio e não mais pelo equilíbrio entre as fases

presentes. Nos primeiros trabalhos, as taxas de transferência foram modeladas utilizando as equações de Maxwell-Stephan, o que acabou batizando o método com o mesmo nome.

Assim, o método de Maxwell-Stephan se baseia na existência de um filme líquido e um filme de vapor com gradientes de temperatura e concentração. Estes filmes entram em contato através de uma interface, onde é alcançada a condição de equilíbrio termodinâmico entre as fases (KOEIJER; KJELSTRUP, 2004).

A representação esquemática global de um estágio, onde não há equilíbrio termodinâmico, pode ser vista na Figura 2.2. A linha vertical ondulada no meio do diagrama

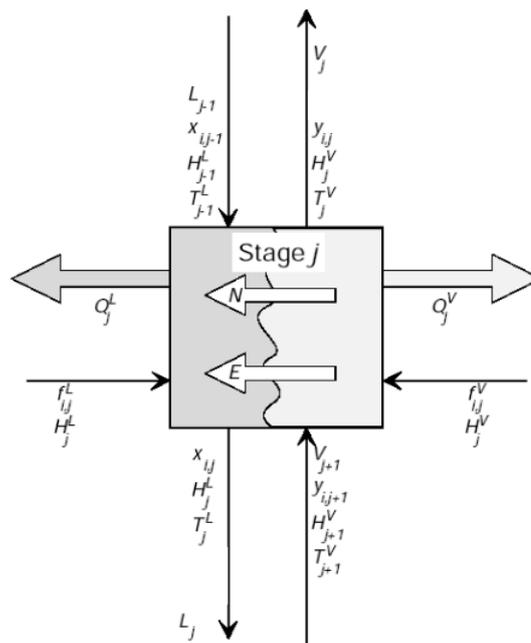


Figura 2.2: Diagrama esquemático de um estágio sem consideração de equilíbrio termodinâmico (KOOIJMAN, 1995).

representa a interface entre as duas fases, que podem ser tanto líquido e vapor (no caso de um estágio de destilação) como duas fases líquidas (no caso de um processo de extração). Estas duas fases trocam massa e energia através das taxas N e E , respectivamente. O força motriz destas taxas é justamente a consideração de não-equilíbrio

entre as fases.

Geralmente, o modelo de um estágio real, ou seja, sem a condição de equilíbrio, é composto por três partes. A primeira, com as equações de balanço de massa e energia para a fase líquida, a segunda com as equações de balanço da fase vapor, e a terceira parte, unindo as anteriores, com as equações da interface referentes às taxas de transferência de massa e energia e a relação de equilíbrio.

Na transferência de massa, as taxas molares de líquido e vapor contam com uma contribuição difusiva e uma convectiva, conforme a Equação 2.8 e 2.9.

$$N_{ij}^V - N_{ij}^L = 0 \quad (2.7)$$

$$N_{ij}^V = J_{ij}^V a_j^I + y_{ij} N_{tj} \quad (2.8)$$

$$N_{ij}^L = J_{ij}^L a_j^I + x_{ij} N_{tj} \quad (2.9)$$

onde a_j^I é a área interfacial total no estágio j e N_{tj} é a taxa de transferência de massa total no estágio j com $N_{tj} = \sum_{i=1}^c N_{ij}$

O fluxo difusivo J , na forma matricial, é dado por:

$$(J^V) = C_t^V [k^V] (\overline{y^V - y^I}) \quad (2.10)$$

$$(J^L) = C_t^L [k^L] (\overline{x^I - x^L}) \quad (2.11)$$

onde C_t^V é a concentração molar total da fase vapor, C_t^L é a concentração molar total da fase líquida, k^V e k^L são os coeficientes de transferência de massa e $(\overline{y^V - y^I})$ e $(\overline{x^I - x^L})$ são as médias das diferenças das frações molares entre a interface e o seio da fase vapor e líquida, respectivamente. Para o cálculo dessas diferenças, existem

inúmeras teorias e correlações. Estes cálculos geralmente dependem da geometria do prato e das condições hidráulicas do mesmo. No trabalho de Hongyan et al. (2002), é estudado o efeito dos gradientes de concentração no prato para o cálculo da eficiência e dos coeficientes de transferência de massa, assim como o efeito do arraste de líquido sobre estes mesmos parâmetros. Ainda nessa linha de pesquisa, Kooijman (1995) reservou um capítulo inteiro da sua tese para mostrar os diversos modelos de dispersão existentes e novas correlações, propostas pelo autor.

Assim como para a massa, a taxa de transferência de energia na interface é escrita:

$$E_j^V - E_j^L = 0 \quad (2.12)$$

com as taxas de transferência de energia (calor) de ambas as fases definidas por:

$$E_j^V = a_j^I h^V (T^V - T^I) + \sum_{i=1}^c N_{ij}^V \bar{H}_{ij}^V \quad (2.13)$$

$$E_j^L = a_j^I h^L (T^I - T^L) + \sum_{i=1}^c N_{ij}^L \bar{H}_{ij}^L \quad (2.14)$$

onde h^V e h^L são os coeficientes convectivos de transferência de calor na fase vapor e na fase líquida, T^V , T^I e T^L são as temperaturas do vapor, interface e líquido e \bar{H}_{ij} é a entalpia parcial molar do componente i no estágio j .

Além das transferências de massa e energia, é adotada a condição de equilíbrio entre as fases na interface. Vale ressaltar que o equilíbrio termodinâmico de fases é considerado apenas na interface.

Uma grande desvantagem do modelo de não-equilíbrio é que o cálculo das taxas de transferência requer o fornecimento de uma matriz de coeficientes de transferência de massa, a qual necessita de dados experimentais. Infelizmente, esse tipo de dado não está disponível em abundância na literatura, dificultando a utilização dessa modelagem. Outro aspecto negativo é a necessidade do cálculo de propriedades de misturas

adicionais, quando comparado ao modelo de equilíbrio. Estas propriedades adicionais são basicamente a tensão superficial, viscosidade, condutividade térmica, além dos coeficientes de transferência de massa.

Apesar das dificuldades, os modelos de não-equilíbrio tendem a representar a realidade de uma forma mais fidedigna que os modelos de equilíbrio, conforme é relatado no trabalho de Biardi e Grottoli (1989) e de Kooijman e Taylor (1995). Por isso, são mais utilizados para o projeto de novas unidades.

2.3 Modelos Reduzidos

Um modelo rigoroso típico de um prato de uma coluna de destilação consiste em equações que descrevem as concentrações das espécies, vazões de líquido e vapor, temperatura, queda de pressão e relações de equilíbrio (ou não) entre as fases líquida e vapor. Considerando as grandes dimensões da maioria das colunas de destilação industriais, geralmente com mais de 50 pratos, uma simulação rigorosa do comportamento dinâmico requer a resolução de um sistema de milhares de equações. Este procedimento de resolução pode levar um considerável tempo computacional. Nestes casos, um modelo reduzido pode ser necessário (MUSCH; STEINER, 1993). Além disso, muitas vezes o sistema gerado apresenta um índice diferencial elevado. O índice diferencial é utilizado como uma medida da dificuldade de solução numérica de sistemas algébrico-diferenciais. Sistemas com índice diferencial igual a 0 são, na verdade, sistemas de equações diferenciais ordinárias. Sistemas com índice maior que 1 são conhecidos como sistemas de índice elevado e não podem ser tratados diretamente por códigos integradores convencionais (BRENNAN et al., 1989).

Foi durante a década de 80 que os principais trabalhos a cerca da redução de

modelos foram publicados. Naquela época, os métodos de solução dos sistemas de equações gerados pela modelagem dos processos de separação eram muito limitados. Não havia integradores de sistemas de equações algébrico-diferenciais (*Differential-Algebraic Equations* - DAE), apenas integradores para sistemas ODE (*Ordinary Differential Equations*). A solução dos sistemas DAE era feita sequencialmente, separando o sistema em um conjunto algébrico e um conjunto diferencial. Além disso, os recursos computacionais não eram comparáveis aos oferecidos hoje, deixando as simulações ainda mais lentas. A fim de introduzir os principais métodos utilizados na elaboração de modelos reduzidos de colunas de destilação, os trabalhos mais relevantes encontrados na literatura são apresentados a seguir.

Em 1983, foi iniciada uma série de trabalhos sobre redução de modelos usando o método de aproximação polinomial, ou colocação ortogonal. Quando se fala em colocação ortogonal, geralmente associa-se a uma técnica para discretização de equações diferenciais parciais. O uso de colocação para a simulação de colunas de destilação é uma extensão desta técnica (HUSS; WESTERBERG, 1996). No trabalho de Cho e Joseph (1984), o procedimento de redução de variáveis do modelo por colocação ortogonal é apresentado, este trabalho é a base da explanação que será apresentada nos próximos parágrafos. A convenção de contagem dos pratos adotada pelo autor é a mesma utilizada aqui e é mostrada na Figura 2.3.

Considerando a equação de balanço material em um prato de uma coluna de destilação, e considerando constantes o acúmulo molar M_j e as vazões molares L e V , a fim de simplificação, tem-se:

$$M_j \frac{dx}{dt} = (Lx - Vy)_{j-1} - (Lx - Vy)_j \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (2.15)$$

onde N é o número de pratos da coluna. Se o perfil de concentração x de uma coluna pudesse ser considerado contínuo o mesmo poderia ser representado por:

$$x(z) = \sum_{k=1}^{n+2} l_k(z) x_k \quad (2.16)$$

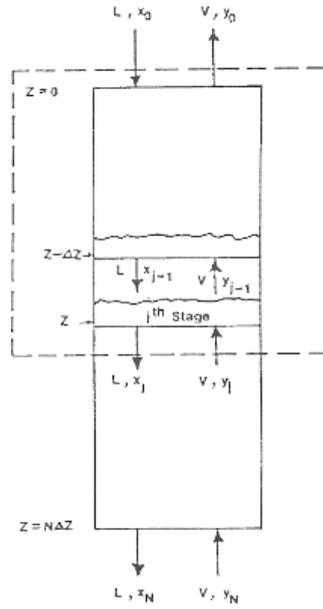


Figura 2.3: Contagem de pratos de uma coluna de destilação segundo Cho e Joseph (1984).

onde z é a distância ao longo do comprimento da coluna, $l_k(z)$ são polinômios de Lagrange, x_k representa o valor de x calculado em um ponto arbitrário z_k e n é o grau do polinômio. Reescrevendo a Equação 2.15 em termos de z :

$$M \frac{dx}{dt} \Big|_{z_j} = (Lx - Vy)_{z_j - \Delta z} - (Lx - Vy)_{z_j} \quad (2.17)$$

onde Δz é a distância entre pratos. Vale salientar que das $n + 2$ equações necessárias para calcular os $n + 2$ x_k , 2 correspondem às condições de contorno. Substituindo a Equação 2.16 na Equação 2.17 tem-se:

$$M \frac{dx_j}{dt} = \sum_{k=1}^{n+2} [l_k(z_j - \Delta z) - l_k(z_j)] (Lx_k - Vy_k) \quad j = 2, 3, \dots, n + 2 \quad (2.18)$$

Definindo:

$$A_{jk} = l_k(z_j - \Delta z) - l_k(z_j) \quad (2.19)$$

com A_{jk} sendo as constantes determinadas pelo grau do polinômio n escolhido, a Equação 2.18 apresenta a forma final:

$$M \frac{dx_j}{dt} = \sum_{k=1}^{n+2} A_{jk} (Lx_k - Vy_k) \quad j = 2, 3, \dots, n + 1 \quad (2.20)$$

O que deve ser compreendido é a substituição das N equações de balanço (Equação 2.15) por n equações reduzidas (Equação 2.20). Escolhendo um valor de n bem menor que N , pode-se conseguir uma enorme redução de ordem. Por exemplo, se o perfil a ser representado é aproximadamente uma parábola, assumir $n = 2$ é suficiente independentemente do tamanho de N (CHO; JOSEPH, 1984).

Esta é a essência da teoria da aproximação polinomial. Para uma redução de modelo completa, este procedimento deve ser feito com as outras equações e as outras variáveis do modelo rigoroso.

Em 1985, Stewart et al. (1985) desenvolveram uma nova forma de colocação ortogonal onde as variáveis de estado de cada estágio são aproximadas pelo polinômio de Hahn. À medida que o número de pontos de colocação se aproxima do número de pratos reais do sistema a resposta da redução se aproxima à resposta do sistema completo, isto é, a maior ordem de aproximação permitida pelo método é um ponto de colocação por estágio. A importância deste trabalho é mostrada em uma comparação do método desenvolvido com outros métodos de redução, segundo critérios de avaliação estabelecidos. Esta comparação mostra que a colocação utilizando polinômios de Hahn é a mais adequada para sistemas de separação por estágios segundo todos os quesitos de avaliação estudados.

Partindo do trabalho de Stewart et al. (1985), Pinto e Biscaia Jr. (1988) testaram novas estratégias de redução de modelos e analisaram diferentes famílias de polinômios ortogonais para esta aplicação. As principais contribuições sobre os trabalhos anteriores está na constatação de que o prato de alimentação assim como as extremidades da coluna (condensador e refeedor) devem ser considerados como pontos de colocação e interpolação para que a redução do modelo apresente melhores resultados. Além disso, polinômios ortogonais diferentes dos usuais (Lagrange, Jacobi e Hahn) foram gerados e utilizados para a redução com sucesso.

Benallou et al. (apud MUSCH; STEINER, 1993) propuseram um importante método de redução de modelos baseado em modelos compartimentais. Estes modelos fazem uso do fato de que pratos adjacentes apresentam pequenas diferenças de vazões e temperaturas, podendo assim serem agrupados em “compartimentos”. Balanços de massa e energia e relações hidrodinâmicas são especialmente desenvolvidos para esses blocos, onde apenas um prato é modelado, sendo este o *prato referência* do bloco. São adotadas também, variações uniformes de temperatura, vazões e pressões dentro dos compartimentos, assim como relações algébricas entre as composições que saem de cada bloco.

Buscando aperfeiçoar o método de Benallou et al. (1986) e sanar algumas desvantagens apresentadas pelas suas simplificações, Musch e Steiner (1993) realizaram algumas modificações no modelo original, que foram: substituição da eficiência de vaporização pela eficiência de Murphree; adição de equações diferenciais de balanço de componente em substituição às relações algébricas de concentração. As principais simplificações deste modelo, em relação a um modelo rigoroso completo de coluna de destilação são:

- todos os pratos de um mesmo bloco possuem o mesmo acúmulo;
- as vazões de líquido e vapor dentro de um compartimento são uniformes;
- o perfil de temperatura entre os pratos adjacentes ao prato de referência é linear;
- a queda de pressão em cada prato de um bloco é igual à queda de pressão no prato referência do mesmo compartimento.

Com estas simplificações, este modelo reduzido contém as seguintes equações:

- Por prato:

- (número de componentes - 1) equações diferenciais de balanço de massa;
- (número de componentes) equações de relação de equilíbrio entre as fases.

- Por bloco, isto é, por compartimento:
 - uma equação diferencial de balanço de massa global;
 - uma equação de balanço de energia;
 - uma equação para o cálculo da vazão de líquido e uma equação para o cálculo da vazão de vapor;
 - uma equação de cálculo da queda de pressão;
 - uma equação de interpolação do perfil de temperatura.

A precisão da resposta deste modelo depende intimamente do número de blocos em que a coluna é reduzida. Quanto maior a divisão, isto é, quanto maior o número de compartimentos, mais o modelo se aproxima de um modelo rigoroso.

Outra forma de redução do modelo é apresentada no trabalho de Osorio et al. (2004), com a substituição do sistema de equações algébrico-diferencial (DAE) por um sistema de equações diferenciais ordinárias (ODE). As equações algébricas, principalmente as referentes ao equilíbrio das fases, são substituídas por uma rede neuronal previamente ajustada com dados experimentais. Para a realização deste ajuste é necessário uma grande quantidade de dados experimentais. Segundo os autores, esta mescla de modelagem rigorosa com modelos empíricos reduz o tempo de simulação em até 40%. Apesar da maior eficiência, modelos empíricos não podem ser utilizados para predições fora da faixa de dados com os quais foram ajustados, o que limita sua capacidade de extrapolação.

Muitos outros trabalhos com diferentes aplicações ou diferentes metodologias de

redução foram encontrados na literatura, entre eles estão: Betlem (2000) e Diwekar et al. (1987) com aplicação de modelos reduzidos em colunas de destilação batelada e a série de trabalhos de SRIVASTAVA; JOSEPH que mostraram que o grau de redução do modelo alcançável depende da natureza do perfil de composição e apresentaram novas metodologias para ultrapassar esta limitação.

Por mais que os modelos reduzidos tenham uma boa precisão, tanto da dinâmica do sistema quanto do resultado estacionário, estes não substituem os modelos rigorosos. Os modelos de baixa ordem são principalmente utilizados em aplicações onde é necessária a realização de simulações repetitivamente, como em otimização de processos ou em estudos de sínteses de sistemas de controle (CHO; JOSEPH, 1984).

2.4 Considerações Finais

Como visto neste capítulo, o aumento da precisão na predição de um modelo é acompanhado pelo crescimento da sua complexidade e, conseqüentemente, dos recursos computacionais necessários para resolvê-lo. Isto significa que o grau de fidelidade do modelo utilizado deve assumir um compromisso entre a simplicidade e a precisão para evitar problemas numéricos e ser computacionalmente viável (KLINGBERG, 2000). Além disso, modelos muito rigorosos podem envolver um grande número de parâmetros, que podem acabar por inserir incertezas.

A escolha das considerações simplificativas varia com a aplicação do modelo. Em estudos onde são necessárias simulações repetitivas, como em otimizações, os modelos reduzidos podem ser os indicados. Mas em estudos de partidas e paradas de colunas de destilação é importante que o comportamento dinâmico do sistema seja bem representado levando ao uso de modelos rigorosos completos.

Capítulo 3

Modelagem Matemática

Modelos matemáticos de colunas de destilação podem ser classificados de acordo com o seu grau de detalhamento: se possuem predição da composição, temperatura e vazões para cada prato, são chamados de modelos rigorosos. Se são compostos por uma descrição global da coluna utilizando um menor número de variáveis, baseados em algum tipo de interpolação, são ditos modelos reduzidos (FLETCHER; MORTON, 2000). Neste trabalho, os modelos desenvolvidos fazem parte do primeiro grupo, modelos rigorosos, prato-a-prato, baseados na consideração de equilíbrio termodinâmico entre as fases líquida e vapor.

3.1 Introdução

Para o desenvolvimento de um modelo de coluna de destilação, diversos modelos de equipamentos periféricos são necessários. Exemplos destes equipamentos são: bomba, válvula, tanques, condensador e reterverdor. Neste capítulo, os modelos desenvolvidos são apresentados, com suas considerações e equacionamento.

Além dos modelos dos equipamentos individuais, é apresentado um estudo a res-

peito de correlações hidráulicas disponíveis na literatura para o cálculo das vazões internas da coluna.

Para a implementação dos modelos e simulações foi utilizado o software EMSO (Environment for Modeling, Simulation and Optimization) que é uma ferramenta de modelagem, simulação e otimização de processos. O simulador EMSO pode ser utilizado de forma genérica e nos mais variados ramos da engenharia. Apresenta várias características importantes que auxiliam no desenvolvimento de modelos e na realização de simulações como: análise de consistência de unidades de medida, verificação de singularidades do sistema e consistência das condições iniciais. Mais detalhes sobre o simulador são apresentados no Apêndice A desta dissertação.

3.2 Bomba

Neste trabalho um modelo simplificado de bomba foi construído. Este modelo é utilizado apenas para reintroduzir na coluna de destilação a corrente de destilado em uma pressão maior que a do prato do topo. Desta forma, este modelo inclui apenas um acréscimo de pressão da sua corrente de saída com relação à corrente de entrada. Sua representação esquemática pode ser vista na Figura 3.1:

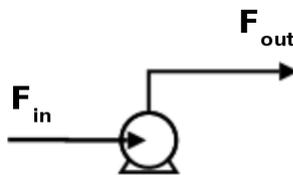


Figura 3.1: Modelo esquemático de uma bomba

Trata-se de um modelo simplificado, onde o usuário fornece uma queda de pressão ΔP e é composto pelas equações:

Balço de massa:

$$F_{in} = F_{out} \quad (3.1)$$

$$z_{in_i} = z_{out_i} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3.2)$$

Pressão:

$$P_{out} = P_{in} + \Delta P \quad (3.3)$$

Entalpia:

$$h_{out} = h_{in} + \frac{\Delta P}{\rho} \cdot Mw \quad (3.4)$$

Massa Específica:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{(1-v)}{\rho^L} + \frac{v}{\rho^V} \quad (3.5)$$

onde Mw é a massa molar média da mistura, v é a fração vaporizada da corrente, ρ é a massa específica e os superscritos L e V são utilizados para especificar o caso líquido e vapor, respectivamente.

Adicionalmente às equações acima, a temperatura e a fração vaporizada da corrente que sai da bomba são calculadas pelo pacote termodinâmico através de um cálculo de *flash*. Isto é necessário para que todas as informações da corrente de saída da bomba estejam disponíveis, permitindo que esta seja conectada a qualquer outro modelo desenvolvido no EMSO. Isto poderá ser visualizado mais adiante, quando for construído o modelo de uma coluna de destilação completa.

Na linguagem do simulador EMSO o modelo acima apresentado pode ser escrito conforme o Código 3.1:

Código 3.1: Modelo simplificado de bomba.

```

Model pump
  PARAMETERS
  outer PP as Plugin (Brief = "External Physical Properties", Type="PP");
  outer NComp as Integer;

```

```

Mw(NComp) as molweight;

VARIABLES
in Inlet as stream;
out Outlet as streamPH;

dP as press_delta (Brief="Pump head");
rho as dens_mass;

SET
Mw=PP.MolecularWeight();

EQUATIONS
"Molar Balance"
Inlet.F = Outlet.F;
Inlet.z = Outlet.z;

"Density"
rho * ((1-Outlet.v)/PP.LiquidDensity(Outlet.T,Outlet.P,Outlet.x) +
Outlet.v/PP.VapourDensity(Outlet.T,Outlet.P,Outlet.y)) = 1;

"Pump head"
Outlet.P = Inlet.P + dP;

"Enthalpy"
Outlet.h = Inlet.h + dP/rho * sum(Mw*Inlet.z);
end

```

Deve-se ficar atento ao fato de que, em algumas equações, se faz uso de funções externas ao simulador, no caso funções de *plugins*. No Código 3.1, isto acontece no cálculo da massa específica, onde a densidade da mistura na fase líquida e na fase vapor são calculadas através de funções do *plugin* PP que foi previamente declarado na seção de parâmetros. Este *plugin* consiste é um pacote termodinâmico que realiza os cálculos de propriedades físicas e termodinâmicas da mistura a ser simulada. Praticamente todos os modelos apresentados aqui necessitam de alguma cálculo deste tipo.

3.3 Divisor de correntes: *splitter*

Splitter é um divisor de correntes, utilizado em modelos de colunas de destilação para separar a corrente de topo em destilado e refluxo e para separar o produto de fundo da corrente que volta para o refeedor.

Um *splitter* pode ser representado pela Figura 3.2, onde a corrente de entrada se separa em duas correntes de saída. Um parâmetro fixado pelo usuário, chamado *frac*, determina qual proporção da vazão de entrada vai para a corrente *out1*.

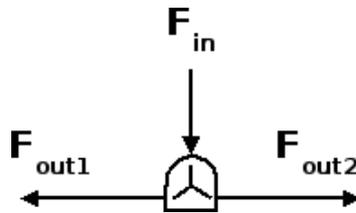


Figura 3.2: Modelo esquemático de um *splitter*

O modelo do *splitter* é composto pelas seguintes equações:

Vazão:

$$F_{out1} = F_{in} \cdot frac \quad (3.6)$$

$$F_{out2} + F_{out1} = F_{in} \quad (3.7)$$

Temperatura:

$$T_{out1} = T_{in} \quad (3.8)$$

$$T_{out2} = T_{in} \quad (3.9)$$

Pressão:

$$P_{out1} = P_{in} \quad (3.10)$$

$$P_{out2} = P_{in} \quad (3.11)$$

Composição:

$$z_{out1_i} = z_{in_i} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3.12)$$

$$z_{out2_i} = z_{in_i} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3.13)$$

Entalpia:

$$h_{out1} = h_{in} \quad \text{ou} \quad h_{out1} = h(T_{out1}, P_{out1}, z_{out1}) \quad (3.14)$$

$$h_{out2} = h_{in} \quad \text{ou} \quad h_{out2} = h(T_{out2}, P_{out2}, z_{out2}) \quad (3.15)$$

Fração Vaporizada da corrente:

$$v_{out1} = v_{in} \quad \text{ou} \quad v_{out1} = v(T_{out1}, P_{out1}, z_{out1}) \quad (3.16)$$

$$v_{out2} = v_{in} \quad \text{ou} \quad v_{out2} = v(T_{out2}, P_{out2}, z_{out2}) \quad (3.17)$$

No Código 3.2, pode-se ver a implementação do equacionamento acima na linguagem do simulador EMSO.

Código 3.2: Modelo de *splitter*.

```

Model splitter

    VARIABLES
in Inlet as stream;
out Outlet1 as stream;
out Outlet2 as stream;
    frac as fraction (Brief = "Fraction to Outlet 1");

    EQUATIONS
    "Flow"
  
```

```
Outlet1.F = Inlet.F * frac;  
Outlet1.F + Outlet2.F = Inlet.F;  
"Composition"  
Outlet1.z = Inlet.z;  
Outlet2.z = Inlet.z;  
"Pressure"  
Outlet1.P = Inlet.P;  
Outlet2.P = Inlet.P;  
"Enthalpy"  
Outlet1.h = Inlet.h;  
Outlet2.h = Inlet.h;  
"Temperature"  
Outlet1.T = Inlet.T;  
Outlet2.T = Inlet.T;  
"Vapourisation Fraction"  
Outlet1.v = Inlet.v;  
Outlet2.v = Inlet.v;
```

end

3.4 Tanques de acúmulo

Os tanques são responsáveis pelo acúmulo da maior parte da mistura que se encontra no interior da coluna de destilação. Neste trabalho, dois modelos foram desenvolvidos, apresentados a seguir.

3.4.1 Tanque cilíndrico vertical

Neste trabalho o modelo dinâmico de um tanque cilíndrico vertical, como representado na Figura 3.3, foi construído. Esse modelo considera apenas uma fase líquida misturada perfeitamente e que não há perda de carga no bocal de alimentação. Esse modelo é geralmente utilizado acoplado abaixo do prato de fundo da coluna, quando um refeedor termossifão é utilizado.

O modelo é composto pelas seguintes equações:

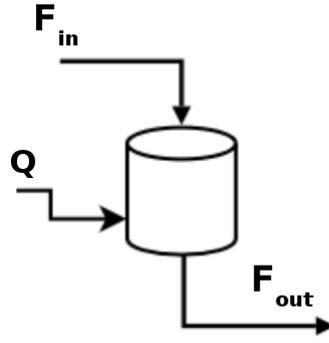


Figura 3.3: Modelo esquemático de um tanque cilíndrico.

Balanco molar por componente:

$$\frac{dM_i}{dt} = F_{in} \cdot z_{in_i} - F_{out} \cdot z_{out_i} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3.18)$$

Balanco de energia:

$$\frac{dE}{dt} = F_{in} \cdot h_{in} - F_{out} \cdot h_{out} + Q \quad (3.19)$$

Acúmulo de energia:

$$E = \sum_i M_i \cdot h_{out} \quad (3.20)$$

Relação entre acúmulos e composições:

$$M_i = z_{out_i} \cdot \sum_k M_k \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3.21)$$

Sem perda de carga:

$$P_{out} = P_{in} \quad (3.22)$$

Nível de líquido:

$$Level = \frac{\sum_i M_i \cdot v^L}{A_{cross}} \quad (3.23)$$

As propriedades físicas e termodinâmicas necessárias são calculadas através de rotinas externas, baseadas no modelo termodinâmico adotado:

$$h_{out} = h(T_{out}, P_{out}, z_{out}) \quad (3.24)$$

$$v^L = v^L(T_{out}, P_{out}, z_{out}) \quad (3.25)$$

Na linguagem do simulador EMSO o modelo acima apresentado assume a forma mostrada no Código 3.3.

Código 3.3: Modelo de tanque de acúmulo.

```

Model tank

  PARAMETERS
  outer PP as Plugin(Brief = "External Physical Properties", Type="PP");
  outer NComp as Integer;
  Across as area (Brief="Tank cross section area", Default=2);

  VARIABLES
  in Inlet as stream;
  out Outlet as liquid_stream;

  in Q as heat_rate (Brief="Rate of heat supply");
  Level as length(Brief="Tank level");
  M(NComp) as mol (Brief="Molar Holdup in the tank");
  E as energy (Brief="Total Energy Holdup on tank");
  vL as volume_mol (Brief="Liquid Molar Volume");

  EQUATIONS
  "Mass balance"
  diff(M) = Inlet.F*Inlet.z - Outlet.F*Outlet.z;

  "Energy balance"
  diff(E) = Inlet.F*Inlet.h - Outlet.F*Outlet.h + Q;

  "Energy Holdup"
  E = sum(M)*Outlet.h;

  "Mechanical Equilibrium"
  Inlet.P = Outlet.P;

  "Liquid Volume"
  vL = PP.LiquidVolume(Outlet.T, Outlet.P, Outlet.z);

  "Composition"
  M = Outlet.z*sum(M);

  "Level of liquid phase"
  Level = sum(M)*vL/Across;

end

```

3.4.2 Tanque cilíndrico horizontal

Este modelo se baseia nas mesmas considerações do modelo de tanque vertical, porém apresenta a geometria de um cilindro deitado, como pode ser visto na Figura 3.4:

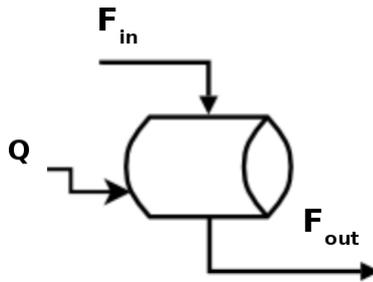


Figura 3.4: Modelo esquemático de um tanque cilíndrico deitado.

No processo estudado no Capítulo 5, este equipamento é utilizado no topo da coluna, pois a dinâmica do condensador é muito rápida. Nestes casos, este tanque serve como um pulmão para as bombas do refluxo e destilado. Nos casos em que a dinâmica do condensador é muito rápida usualmente um modelo estacionário é utilizado, como apresentado na Subseção 3.6.2. Um modelo dinâmico de tanque cilíndrico horizontal pode ser composto pelas seguintes equações:

Balanço molar por componente:

$$\frac{dM_i}{dt} = F_{in} \cdot z_{in_i} - F_{out} \cdot z_{out_i} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3.26)$$

Balanço de energia:

$$\frac{dE}{dt} = F_{in} \cdot h_{in} - F_{out} \cdot h_{out} + Q \quad (3.27)$$

Acúmulo de energia:

$$E = \sum_i M_i \cdot h_{out} \quad (3.28)$$

Relação entre acúmulos e composições:

$$M_i = z_{out_i} \cdot \sum_j M_j \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3.29)$$

Sem perda de carga:

$$P_{out} = P_{in} \quad (3.30)$$

Área da seção transversal do cilindro deitado:

$$A_{cross} = r^2 \cdot \left(asin(1) - asin\left(\frac{r - Level}{r}\right) \right) + (Level - r) \cdot \sqrt{Level \cdot (2 \cdot r - Level)} \quad (3.31)$$

Acúmulo de líquido:

$$A_{cross} \cdot L = \sum_i M_i \cdot v^L \quad (3.32)$$

As propriedades físicas e termodinâmicas necessárias são calculadas através de rotinas externas:

$$h_{out} = h(T_{out}, P_{out}, z_{out}) \quad (3.33)$$

$$v^L = v^L(T_{out}, P_{out}, z_{out}) \quad (3.34)$$

Este equacionamento, implementado no EMSO, apresenta a seguinte estrutura mostrada no Código 3.4.

Código 3.4: Modelo de tanque cilíndrico deitado.

```

Model tank_cylindrical

PARAMETERS
outer PP as Plugin(Brief = "External Physical Properties", Type="PP");
outer NComp as Integer;
radius as length(Brief="Tank radius");
L as length(Brief="Tank length");

VARIABLES
in Inlet as stream;
out Outlet as liquid_stream;

in Q as heat_rate (Brief="Rate of heat supply");
Level as length(Brief="Tank level");
Across as area (Brief="Tank cross section area", Default=2);
M(NComp) as mol (Brief="Molar Holdup in the tank");
E as energy (Brief="Total Energy Holdup on tank");
vL as volume_mol (Brief="Liquid Molar Volume");

```

EQUATIONS*"Mass balance"***diff**(M) = Inlet.F*Inlet.z - Outlet.F*Outlet.z;*"Energy balance"***diff**(E) = Inlet.F*Inlet.h - Outlet.F*Outlet.h + Q;*"Energy Holdup"*

E = sum(M)*Outlet.h;

"Mechanical Equilibrium"

Inlet.P = Outlet.P;

"Liquid Volume"

vL = PP.LiquidVolume(Outlet.T, Outlet.P, Outlet.z);

"Composition"

M = Outlet.z*sum(M);

*"Cylindrical Area"*Across = radius² * (**asin**(1) - **asin**((radius-Level)/radius)) +
(Level-radius)***sqrt**(Level*(2*radius - Level));*"Level of liquid phase"*

L*Across = sum(M)*vL;

end

3.5 Refervedores

Dois modelos de refervedor foram desenvolvidos: um modelo dinâmico, representando um refervedor do tipo *Kettle*; e um modelo estacionário correspondendo a um refervedor termossifão.

3.5.1 Refervedor Dinâmico

O refervedor dinâmico aqui modelado pode ser representado pela Figura 3.5. Como pode ser visto, o refervedor recebe uma corrente de alimentação, no caso de destilações batelada, e uma corrente de líquido proveniente da coluna. Possui como saída duas

correntes, uma líquida e outra vapor. Este refeedor é considerado como mais um estágio de equilíbrio da coluna, em condição de mistura perfeita em ambas as fases.

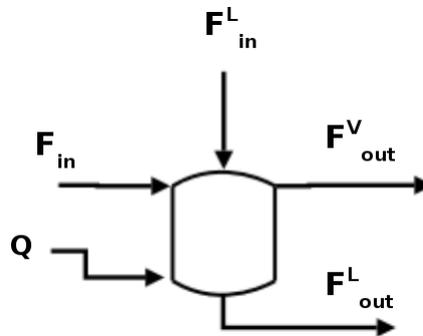


Figura 3.5: Modelo esquemático de um refeedor dinâmico.

O modelo é composto pelas seguintes equações:

Balanço molar por componente:

$$\frac{dM_i}{dt} = F_{in} \cdot z_{in_i} + F_{in}^L \cdot x_{in_i} - F_{out}^L \cdot x_{out_i} - F_{out}^V \cdot y_{out_i} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3.35)$$

Balanço de energia:

$$\frac{dE}{dt} = F_{in} \cdot h_{in} + F_{in}^L \cdot h_{in}^L - F_{out}^L \cdot h_{out}^L - F_{out}^V \cdot h_{out}^V + Q \quad (3.36)$$

Acúmulos:

$$M_i = M^L \cdot x_{out_i} + M^V \cdot y_{out_i} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3.37)$$

$$E = M^L \cdot h_{outL} + M^V \cdot h_{outV} - P_{out}^L \cdot V_{ref} \quad (3.38)$$

Restrições das frações molares:

$$\sum_i x_{out_i} = 1 \quad (3.39)$$

$$\sum_i x_{out_i} = \sum_i y_{out_i} \quad (3.40)$$

Equilíbrio químico, mecânico e térmico:

$$\hat{\phi}_i^L \cdot x_{out_i} = \hat{\phi}_i^V \cdot y_{out_i} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3.41)$$

$$P_{out}^L = P_{out}^V \quad (3.42)$$

$$T_{out}^L = T_{out}^V \quad (3.43)$$

Restrição geométrica:

$$V_{ref} = M^L \cdot v^L + M^V \cdot v^V \quad (3.44)$$

Nível de líquido:

$$Level = \frac{M^L \cdot v^L}{A_{cross}} \quad (3.45)$$

As propriedades físicas e termodinâmicas necessárias são calculadas através de rotinas externas:

$$h_{out}^L = h^L(T_{out}^L, P_{out}^L, x_{out}) \quad (3.46)$$

$$h_{out}^V = h^V(T_{out}^V, P_{out}^V, y_{out}) \quad (3.47)$$

$$v^L = v^L(T_{out}^L, P_{out}^L, x_{out}) \quad (3.48)$$

$$v^V = v^V(T_{out}^V, P_{out}^V, y_{out}) \quad (3.49)$$

$$\hat{\phi}_i^L = \hat{\phi}_i^L(T_{out}^L, P_{out}^L, x_{out}) \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3.50)$$

$$\hat{\phi}_i^V = \hat{\phi}_i^V(T_{out}^V, P_{out}^V, y_{out}) \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3.51)$$

$$\rho^V = \rho^V(T_{out}^V, P_{out}^V, y_{out}) \quad (3.52)$$

O modelo do refervedor dinâmico, na linguagem do EMSO, é apresentado no Código 3.5.

Código 3.5: Modelo de refervedor dinâmico.

```

Model reboiler
  PARAMETERS
outer PP as Plugin(Brief = "External Physical Properties", Type="PP");
outer NComp as Integer;
  Across as area (Brief="Cross Section Area of reboiler");
  V as volume (Brief="Total volume of reboiler");

  VARIABLES
in Inlet as stream(Brief="Feed Stream");
in InletL as stream(Brief="Liquid inlet stream");
out OutletL as liquid_stream(Brief="Liquid outlet stream");
out OutletV as vapour_stream(Brief="Vapour outlet stream");
in Q as heat_rate (Brief="Heat supplied");

M(NComp) as mol (Brief="Molar Holdup in the tray");
ML as mol (Brief="Molar liquid holdup");
MV as mol (Brief="Molar vapour holdup");
E as energy (Brief="Total Energy Holdup on tray");
vL as volume_mol (Brief="Liquid Molar Volume");
vV as volume_mol (Brief="Vapour Molar volume");
Level as length (Brief="Level of liquid phase");
rhoV as dens_mass (Brief="Vapour Density");

EQUATIONS
"Component Molar Balance"
diff(M) = Inlet.F*Inlet.z + InletL.F*InletL.z
          - OutletL.F*OutletL.z - OutletV.F*OutletV.z;

"Energy Balance"
diff(E) = Inlet.F*Inlet.h + InletL.F*InletL.h
          - OutletL.F*OutletL.h - OutletV.F*OutletV.h + Q;

"Molar Holdup"
M = ML*OutletL.z + MV*OutletV.z;

"Energy Holdup"
E = ML*OutletL.h + MV*OutletV.h - OutletL.P*V;

"Mol fraction normalisation"
sum(OutletL.z)=1.0;
sum(OutletL.z)=sum(OutletV.z);

"Vapour Density"
rhoV = PP.VapourDensity(OutletV.T, OutletV.P, OutletV.z);

"Liquid Volume"
vL = PP.LiquidVolume(OutletL.T, OutletL.P, OutletL.z);

"Vapour Volume"
vV = PP.VapourVolume(OutletV.T, OutletV.P, OutletV.z);

```

```

"Chemical Equilibrium"
  PP.LiquidFugacityCoefficient(OutletL.T, OutletL.P, OutletL.z)*
  OutletL.z =
  PP.VapourFugacityCoefficient(OutletV.T, OutletV.P, OutletV.z)*
  OutletV.z;

"Mechanical Equilibrium"
  OutletL.P = OutletV.P;

"Thermal Equilibrium"
  OutletL.T = OutletV.T;

"Geometry Constraint"
  V = ML*vL + MV*vV;

"Level of liquid phase"
  Level = ML*vL/Across;
end

```

3.5.2 Refervedor Estacionário

O modelo apresentado a seguir representa um refervedor estacionário e total. Segundo o equacionamento, o equipamento recebe uma corrente líquida que é vaporizada totalmente. Não há condição de equilíbrio termodinâmico entre as fases. O desenho esquemático pode ser visto na Figura 3.6:

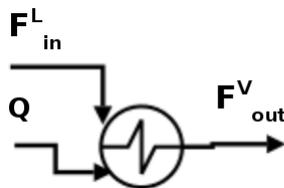


Figura 3.6: Modelo esquemático de um refervedor estacionário.

O modelo é composto pelas seguintes equações:

Balanço de massa:

$$F_{in}^L = F_{out}^V \quad (3.53)$$

$$x_{in_i} = y_{out_i} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3.54)$$

Balço de energia:

$$F_{in}^L \cdot h_{in}^L + Q = F_{out}^V \cdot h_{out}^V \quad (3.55)$$

Queda de pressõ:

$$\Delta P = P_{in}^L - P_{out}^V \quad (3.56)$$

As propriedades físicas e termodinâmicas necessárias são calculadas através de rotinas externas:

$$h_{out}^L = h^L(T_{out}^L, P_{out}^L, x_{out}) \quad (3.57)$$

$$h_{out}^V = h^V(T_{out}^V, P_{out}^V, y_{out}) \quad (3.58)$$

$$v^V = v^V(T_{out}^V, P_{out}^V, y_{out}) \quad (3.59)$$

$$\rho^V = \rho^V(T_{out}^V, P_{out}^V, y_{out}) \quad (3.60)$$

A implementação do modelo na linguagem do simulador EMSO é apresentada no Código 3.6.

Código 3.6: Modelo de refervedor estacionário.

```

Model reboilerSteady
  PARAMETERS
  outer PP as Plugin(Brief = "External Physical Properties", Type="PP");
  outer NComp as Integer;
  DP as press_delta (Brief="Pressure Drop in the reboiler");

  VARIABLES
  in InletL as stream(Brief="Liquid inlet stream");
  out OutletV as vapour_stream(Brief="Vapour outlet stream");
  in Q as heat_rate (Brief="Heat supplied");
  vV as volume_mol (Brief="Vapour Molar volume");
  rhoV as dens_mass (Brief="Vapour Density");

  EQUATIONS

```

```
"Molar Balance"  
InletL.F = OutletV.F;  
InletL.z = OutletV.z;  
  
"Vapour Volume"  
vV = PP.VapourVolume(OutletV.T, OutletV.P, OutletV.z);  
  
"Vapour Density"  
rhoV = PP.VapourDensity(OutletV.T, OutletV.P, OutletV.z);  
  
"Energy Balance"  
InletL.F*InletL.h + Q = OutletV.F*OutletV.h;  
  
"Pressure"  
DP = InletL.P - OutletV.P;  
  
end
```

3.6 Condensadores

Colunas de destilação podem possuir vários tipos de condensadores e refeedores. Em alguns casos, os condensadores possuem um acúmulo significativamente maior que o acúmulo dos pratos. Este fato contribui para uma maior estabilidade operacional do equipamento. Esta variedade de configurações leva a diferentes comportamentos dinâmicos e exerce um grande efeito no comportamento da coluna (KOOIJMAN, 1995).

Neste trabalho, dois modelos de condensadores foram construídos: um modelo dinâmico em equilíbrio termodinâmico, representando um condensador parcial; e um modelo estacionário com condensação total, que pode ser integrado a um modelo de tanque de acúmulo para o comportamento dinâmico.

3.6.1 Condensador Dinâmico ou Parcial

Na literatura, são encontrados modelos tradicionais e consolidados deste tipo de equipamento. Geralmente o condensador dinâmico é modelado como mais um estágio de equilíbrio. Alguns simuladores comerciais usam modelos mais rigorosos de troca térmica que consideram o condensador dividido em duas regiões: uma região de condensação do fluido e outra região de sub-resfriamento do mesmo. O modelo de condensador desenvolvido é relativamente simples, com as considerações de equilíbrio termodinâmico entre as fases e que as mesmas (fase líquida e fase vapor) estão em condição de mistura perfeita. No equipamento entra uma corrente totalmente vaporizada e duas correntes saem, uma líquida e outra na fase vapor. Trata-se de um modelo de condensador parcial cujo desenho esquemático por ser visto na Figura 3.7:

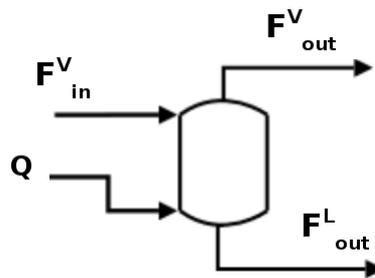


Figura 3.7: Modelo esquemático de um condensador parcial dinâmico.

O equacionamento básico é mostrado a seguir.

Balanço molar por componente:

$$\frac{dM_i}{dt} = F_{in}^V \cdot y_{in_i} - F_{out}^L \cdot x_{out_i} - F_{out}^V \cdot y_{out_i} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3.61)$$

Balanço de energia:

$$\frac{dE}{dt} = F_{in}^V \cdot h_{in}^V - F_{out}^L \cdot h_{out}^L - F_{out}^V \cdot h_{out}^V + Q \quad (3.62)$$

Acúmulos:

$$M_i = M^L \cdot x_{out_i} + M^V \cdot y_{out_i} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3.63)$$

$$E = M^L \cdot h_{out}^L + M^V \cdot h_{out}^V - P_{out}^L \cdot V_{cond} \quad (3.64)$$

Restrições das frações molares:

$$\sum_i x_{out_i} = 1 \quad (3.65)$$

$$\sum_i x_{out_i} = \sum_i y_{out_i} \quad (3.66)$$

Equilíbrio químico, mecânico e térmico:

$$\hat{\phi}_i^L \cdot x_{out_i} = \hat{\phi}_i^V \cdot y_{out_i} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3.67)$$

$$P_{out}^L = P_{out}^V \quad (3.68)$$

$$T_{out}^L = T_{out}^V \quad (3.69)$$

Restrição geométrica:

$$V_{cond} = M^L \cdot v^L + M^V \cdot v^V \quad (3.70)$$

Nível de líquido:

$$Level = \frac{M^L \cdot v^L}{A_{cross}} \quad (3.71)$$

As propriedades físicas e termodinâmicas necessárias são calculadas através de rotinas externas:

$$h_{out}^L = h^L(T_{out}^L, P_{out}^L, x_{out}) \quad (3.72)$$

$$h_{out}^V = h^V(T_{out}^V, P_{out}^V, y_{out}) \quad (3.73)$$

$$v^L = v^L(T_{out}^L, P_{out}^L, x_{out}) \quad (3.74)$$

$$v^V = v^V(T_{out}^V, P_{out}^V, y_{out}) \quad (3.75)$$

$$\hat{\phi}_i^L = \hat{\phi}_i^L(T_{out}^L, P_{out}^L, x_{out}) \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3.76)$$

$$\hat{\phi}_i^V = \hat{\phi}_i^V(T_{out}^V, P_{out}^V, y_{out}) \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3.77)$$

No Código 3.7, é apresentada a implementação do modelo de condensador dinâmico na linguagem de modelagem do simulador EMSO.

Código 3.7: Modelo de condensador dinâmico.

```

Model condenser

  PARAMETERS
  outer PP as Plugin(Brief = "External Physical Properties", Type="PP");
  outer NComp as Integer;
  V as volume (Brief="Condenser total volume");
  Across as area (Brief="Cross Section Area of reboiler");

  VARIABLES
  in InletV as stream(Brief="Vapour inlet stream");
  out OutletL as liquid_stream(Brief="Liquid outlet stream");
  out OutletV as vapour_stream(Brief="Vapour outlet stream");
  in Q as heat_rate (Brief="Heat supplied");

  M(NComp) as mol (Brief="Molar Holdup in the tray");
  ML as mol (Brief="Molar liquid holdup");
  MV as mol (Brief="Molar vapour holdup");
  E as energy (Brief="Total Energy Holdup on tray");
  vL as volume_mol (Brief="Liquid Molar Volume");
  vV as volume_mol (Brief="Vapour Molar volume");
  Level as length (Brief="Level of liquid phase");

  EQUATIONS
  "Component Molar Balance"
  diff(M) = InletV.F*InletV.z - OutletL.F*OutletL.z
            - OutletV.F*OutletV.z;

  "Energy Balance"
  diff(E) = InletV.F*InletV.h - OutletL.F*OutletL.h
            - OutletV.F*OutletV.h + Q;

  "Molar Holdup"
  M = ML*OutletL.z + MV*OutletV.z;

  "Energy Holdup"
  E = ML*OutletL.h + MV*OutletV.h - OutletV.P*V;

  "Mol fraction normalisation"
  sum(OutletL.z)=1.0;
  sum(OutletL.z)=sum(OutletV.z);

```

```

"Liquid Volume"
vL = PP.LiquidVolume(OutletL.T, OutletL.P, OutletL.z);
"Vapour Volume"
vV = PP.VapourVolume(OutletV.T, OutletV.P, OutletV.z);

"Chemical Equilibrium"
PP.LiquidFugacityCoefficient(OutletL.T, OutletL.P, OutletL.z)*
OutletL.z =
PP.VapourFugacityCoefficient(OutletV.T, OutletV.P, OutletV.z)*
OutletV.z;

"Thermal Equilibrium"
OutletL.T = OutletV.T;

"Mechanical Equilibrium"
OutletV.P = OutletL.P;

"Geometry Constraint"
V = ML*vL + MV*vV;

"Level of liquid phase"
Level = ML*vL/Across;
end

```

3.6.2 Condensador Estacionário ou Total

O desenho esquemático de um condensador estacionário pode ser visto na Figura 3.8. O modelo desenvolvido considera que o equipamento recebe uma corrente totalmente vaporizada e com a retirada de calor, condensa totalmente a mesma.



Figura 3.8: Modelo esquemático de um condensador estacionário.

O modelo é representado pelas seguintes equações:

Balço de massa:

$$F_{in}^V = F_{out}^L \quad (3.78)$$

$$y_{in_i} = x_{out_i} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3.79)$$

Balço de energia:

$$F_{in}^V \cdot h_{in}^V + Q = F_{out}^L \cdot h_{out}^L \quad (3.80)$$

Queda de pressõ:

$$\Delta P = P_{in}^V - P_{out}^L \quad (3.81)$$

As propriedades físicas e termodinâmicas necessárias são calculadas através de rotinas externas:

$$h_{out} = h(T_{out}, P_{out}, z_{out}) \quad (3.82)$$

O modelo de condensador estacionário, implementado no EMSO, pode ser visualizado no Código 3.8.

Código 3.8: Modelo de condensador estacionário.

```

Model condenserSteady
  PARAMETERS
  outer PP as Plugin(Brief = "External Physical Properties", Type="PP");
  outer NComp as Integer;

  VARIABLES
  in InletV as stream(Brief="Vapour inlet stream");
  out OutletL as liquid_stream(Brief="Liquid outlet stream");
  in Q as heat_rate (Brief="Heat supplied");
  DP as press_delta (Brief="Pressure Drop in the condenser");

  EQUATIONS
  "Molar Balance"
  InletV.F = OutletL.F;
  InletV.z = OutletL.z;

  "Energy Balance"
  InletV.F*InletV.h + Q = OutletL.F*OutletL.h;

  "Pressure"
  DP = InletV.P - OutletL.P;
end

```

3.7 Prato - Estágio de Equilíbrio

O modelo de prato representa um estágio de equilíbrio de uma coluna de destilação. Como mostrado no Capítulo 2, existem diversas linhas de modelagem de um estágio de equilíbrio. Dentro da categoria de modelos rigorosos com consideração de equilíbrio termodinâmico entre as fases, o ponto de maior variação entre os modelos está nas equações relacionadas com a hidrodinâmica do prato, isto é, nas correlações para o cálculo das vazões internas dos pratos, perfis de pressão e outros detalhes hidráulicos. A construção do modelo desenvolvido neste trabalho incluiu a consulta e análise de inúmeras fontes da literatura, utilizando como base o trabalho de Gani et al. (1986). As correntes envolvidas no modelo são apresentadas no diagrama da Figura 3.9:

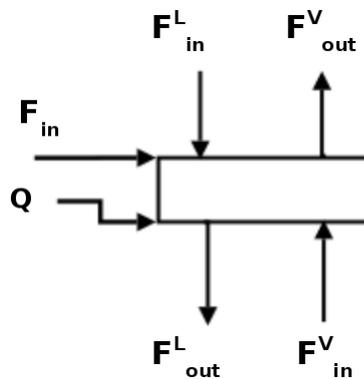


Figura 3.9: Modelo esquemático de um prato.

Poderia-se adicionar ainda, uma corrente material de retirada lateral no prato. Com esta corrente ficaria mais fácil simular colunas que possuem retiradas e refluxos intermediários, comuns na destilação de petróleo. Enquanto esta corrente adicional não é implementada, deve utilizar um separador de correntes entre pratos de uma coluna e o mesmo resultado será obtido.

O modelo de prato é composto pelas seguintes equações:

Balço molar por componente:

$$\frac{dM_i}{dt} = F_{in} \cdot z_{in_i} + F_{in}^L \cdot x_{in_i} + F_{in}^V \cdot y_{in_i} - F_{out}^L \cdot x_{out_i} - F_{out}^V \cdot y_{out_i} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3.83)$$

Balço de energia:

$$\frac{dE}{dt} = F_{in} \cdot h_{in} + F_{in}^L \cdot h_{in}^L + F_{in}^V \cdot h_{in}^V - F_{out}^L \cdot h_{out}^L - F_{out}^V \cdot h_{out}^V + Q \quad (3.84)$$

Acúmulos:

$$M_i = M^L \cdot x_{out_i} + M^V \cdot y_{out_i} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3.85)$$

$$E = M^L \cdot h_{out}^L + M^V \cdot h_{out}^V - P_{out}^L \cdot V_{tray} \quad (3.86)$$

Restrições das frações molares:

$$\sum_i x_{out_i} = 1 \quad (3.87)$$

$$\sum_i x_{out_i} = \sum_i y_{out_i} \quad (3.88)$$

Equilíbrio químico, mecânico e térmico:

$$\hat{\phi}_i^L \cdot x_{out_i} = \hat{\phi}_i^V \cdot y_{eq_i} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3.89)$$

$$P_{out}^L = P_{out}^V \quad (3.90)$$

$$T_{out}^L = T_{out}^V \quad (3.91)$$

Eficiência de Murphree:

$$E_{MV_i} = \frac{y_{out_i} - y_{in_i}}{y_{eq_i} - y_{in_i}} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3.92)$$

Restrição geométrica:

$$V_{tray} = M^L \cdot v^L + M^V \cdot v^V \quad (3.93)$$

Nível de líquido:

$$Level = \frac{M^L \cdot v^L}{A_p} \quad (3.94)$$

onde, A_p é a área útil do prato (área do total do prato - área do *downcomer*), V_{tray} é o volume total do prato, $Level$ é o nível de líquido e y_{eq_i} é a composição do vapor que está em equilíbrio com o líquido.

Ainda são necessárias duas equações para o cálculo das vazões de líquido e vapor do prato que são função das propriedades físicas dos fluidos, da geometria do prato, da queda de pressão e do acúmulo de líquido em cada estágio:

$$F^L = f(M, \text{geometria, propriedades físicas}) \quad (3.95)$$

$$F^V = f(\Delta P, \text{geometria, propriedades físicas}) \quad (3.96)$$

Na Seção 3.9, é apresentada uma discussão a cerca das diversas correlações encontradas na literatura para o cálculo da hidrodinâmica do prato.

As propriedades físicas e termodinâmicas necessárias são calculadas através de rotinas externas:

$$h_{out}^L = h^L(T_{out}^L, P_{out}^L, x_{out}) \quad (3.97)$$

$$h_{out}^V = h^V(T_{out}^V, P_{out}^V, y_{out}) \quad (3.98)$$

$$v^L = v^L(T_{out}^L, P_{out}^L, x_{out}) \quad (3.99)$$

$$v^V = v^V(T_{out}^V, P_{out}^V, y_{out}) \quad (3.100)$$

$$\rho^L = \rho^L(T_{out}^L, P_{out}^L, x_{out}) \quad (3.101)$$

$$\rho^V = \rho^V(T_{out}^V, P_{out}^V, y_{out}) \quad (3.102)$$

$$\hat{\phi}_i^L = \hat{\phi}_i^L(T_{out}^L, P_{out}^L, x_{out}) \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3.103)$$

$$\hat{\phi}_i^V = \hat{\phi}_i^V(T_{out}^V, P_{out}^V, y_{eq}) \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (3.104)$$

O modelo de estágio de equilíbrio foi implementado no simulador EMSO em etapas. Um modelo básico foi construído com as equações correspondentes aos balanços e às relações de equilíbrio. O modelo complementar contém as equações da hidrodinâmica. O Código 3.9 apresenta os modelos.

Código 3.9: Modelos de prato.

Model trayBasic

PARAMETERS

```
outer PP as Plugin (Type="PP");
outer NComp as Integer;
V as volume (Brief="Total Volume of the tray");
Q as power (Brief="Rate of heat supply");
Ap as area (Brief="Plate area = Atray - Adowncomer");
```

VARIABLES

```
in Inlet as stream;
in InletL as stream;
in InletV as stream;
out OutletL as liquid_stream;
out OutletV as vapour_stream;

M(NComp) as mol (Brief="Molar Holdup in the tray");
ML as mol (Brief="Molar liquid holdup");
MV as mol (Brief="Molar vapour holdup");
E as energy (Brief="Total Energy Holdup on tray");
vL as volume_mol (Brief="Liquid Molar Volume");
vV as volume_mol (Brief="Vapour Molar volume");
Level as length (Brief="Height of clear liquid on plate");
yideal(NComp) as fraction;
Emv as Real (Brief = "Murphree efficiency");
```

EQUATIONS

"Component Molar Balance"

```
diff(M)=Inlet.F*Inlet.z + InletL.F*InletL.z + InletV.F*InletV.z
      - OutletL.F*OutletL.z - OutletV.F*OutletV.z;
```

"Energy Balance"

```
diff(E) = ( Inlet.F*Inlet.h + InletL.F*InletL.h + InletV.F*InletV.h
      - OutletL.F*OutletL.h - OutletV.F*OutletV.h + Q );
```

"Molar Holdup"

```
M = ML*OutletL.z + MV*OutletV.z;
```

"Energy Holdup"

```
E = ML*OutletL.h + MV*OutletV.h - OutletL.P*V;
```

"Mol fraction normalisation"

```
sum(OutletL.z) = 1.0;
sum(OutletL.z) = sum(yideal);
```

"Liquid Volume"

```
vL = PP.LiquidVolume(OutletL.T, OutletL.P, OutletL.z);
```

"Vapour Volume"

```
vV = PP.VapourVolume(OutletV.T, OutletV.P, OutletV.z);
```

"Chemical Equilibrium"

```
PP.LiquidFugacityCoefficient(OutletL.T, OutletL.P, OutletL.z)*
  OutletL.z =
  PP.VapourFugacityCoefficient(OutletV.T, OutletV.P, yideal)*
  yideal;
```

"Murphree Efficiency"

```
(OutletV.z - InletV.z) = Emv * (yideal - InletV.z) ;
```

"Thermal Equilibrium"

```
OutletV.T = OutletL.T;
```

"Mechanical Equilibrium"

```
OutletV.P = OutletL.P;
```

"Geometry Constraint"

```
V = ML* vL + MV*vV;
```

"Level of clear liquid over the weir"

```
Level = ML*vL/Ap;
```

end

Model tray **as** trayBasic

PARAMETERS

```
Ah as area (Brief="Total holes area");
```

```
lw as length (Brief="Weir length");
```

```
g as acceleration (Default=9.81);
```

```
hw as length (Brief="Weir height");
```

```
beta as fraction (Brief="Aeration fraction");
```

```
VapourFlow as Switcher(Valid = ["on", "off"], Default = "on");
```

```

LiquidFlow as Switcher (Valid = ["on", "off"], Default = "on");

VARIABLES
rhoL as dens_mass;
rhoV as dens_mass;
alfa as fraction (Brief="Dry pressure drop coefficient");

EQUATIONS
"Liquid Density"
rhoL = PP.LiquidDensity(OutletL.T, OutletL.P, OutletL.z);
"Vapour Density"
rhoV = PP.VapourDensity(InletV.T, InletV.P, InletV.z);

switch LiquidFlow
  case "on":
    "Liquid Flow"
    OutletL.F*vL = 1.84*'m^0.5/s'*lw*((Level-(beta*hw))/(beta))
      ^1.5;
    when Level < (beta * hw) switchto "off";

    case "off":
      "Low level"
      OutletL.F = 0 * 'mol/h';
      when Level > (beta * hw) + 1e-6*'m' switchto "on";
end

switch VapourFlow
  case "on":
    InletV.F*vV = sqrt((InletV.P - OutletV.P)/(rhoV*alfa))*Ah;
    when InletV.F < 1e-6 * 'kmol/h' switchto "off";

    case "off":
      InletV.F = 0 * 'mol/s';
      when InletV.P > OutletV.P + Level*g*rhoL + 1e-3 * 'atm'
        switchto "on";
end

end

```

Com esta divisão, o desenvolvimento de novos modelos de prato fica facilitado. Esta estrutura, baseada no conceito de herança, ilustrado no Apêndice A, permite a reutilização do código presente no modelo básico. Assim, qualquer modelo novo de estágio de equilíbrio pode se basear no modelo de prato básico, como o anteriormente apresentado, através da instrução:

Código 3.10: Exemplo de modelagem baseada em herança.

```
Model tray as trayBasic
```

e conter apenas as novas equações para as vazões internas da coluna.

3.8 Colunas de Destilação

Com os modelos dos acessórios apresentados anteriormente, várias configurações de colunas podem ser montadas, de acordo com o equipamento real a ser modelado. Pode ser modelada desde uma simples seção de coluna (Figura 3.10(a)) até uma coluna com condensador e refeedor dinâmicos (Figura 3.10(b)).

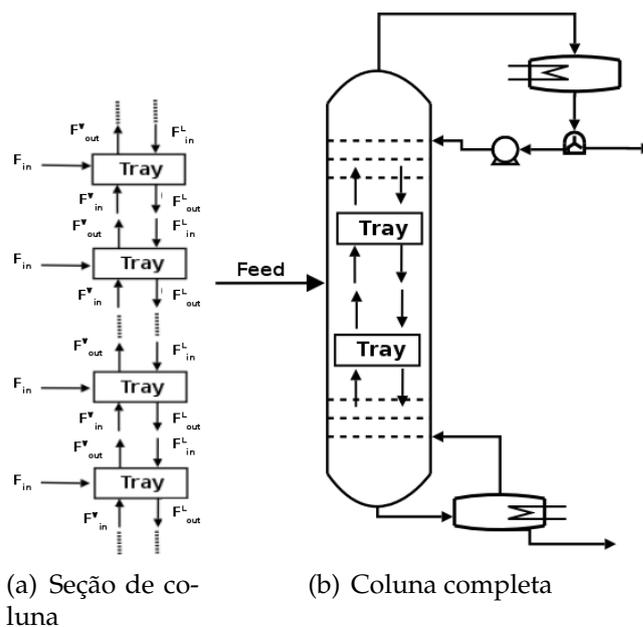


Figura 3.10: Diferentes configurações de colunas de destilação.

Para a construção de colunas de destilação com retiradas laterais e refluxos externos, como já mencionado na Seção 3.7, deve-se adicionar separadores de correntes entre os pratos, já que o modelo de estágio de equilíbrio não contém um corrente de saída extra. O Código 3.11 corresponde à implementação de uma seção de coluna, como a apresentada na Figura 3.10(a), na linguagem de modelagem do EMSO. O Código 3.12 corresponde à implementação de uma coluna de destilação como a apresentada na

Figura 3.10(b), também na linguagem do simulador.

Código 3.11: Modelo de seção de coluna de destilação.

```

Model Section_Column

  PARAMETERS
  outer PP as Plugin(Brief = "External Physical Properties", Type="PP");
  outer NComp as Integer;
  NTrays as Integer(Brief="Number of trays", Default=2);
  topdown as Integer(Brief="Trays counting (1=top-down, -1=bottom-up)",
    Default=1);
  top as Integer(Brief="Number of top tray");
  bot as Integer(Brief="Number of bottom tray");

  SET
  top = (NTrays-1)*(1-topdown)/2+1;
  bot = NTrays/top;

  VARIABLES
  trays(NTrays) as tray;

  CONNECTIONS
  trays([top+topdown:topdown:bot]).OutletV to trays([top:topdown:bot-
    topdown]).InletV;
  trays([top:topdown:bot-topdown]).OutletL to trays([top+topdown:
    topdown:bot]).InletL;

end

```

Como pode ser visto na implementação acima, além dos parâmetros necessários para a utilização de cálculos termodinâmicos externos (*NComp*: número de componentes e *PP*: pacote de propriedades termodinâmicas), foram declarados alguns parâmetros adicionais: *topdown*, *top* e *bot*. Estes parâmetros são utilizados para auxiliar nas conexões das correntes internas das colunas. O usuário é responsável por fornecer o valor de *topdown*, que deve ser 1 se a contagem dos pratos da coluna começa pelo topo ou -1 se a contagem dos pratos começa pelo fundo. Os parâmetros *top* e *bot* representam o prato do topo e do fundo da coluna respectivamente. Assim, se *topdown* = 1 o prato do topo é o prato 1 (*top* = 1) e o prato do fundo o *NTrays* (*bot* = *NTrays*). Por outro lado, se *topdown* = -1 o prato do topo é o prato *NTrays* (*top* = *NTrays*) e o prato do fundo o 1 (*bot* = 1). Esta convenção é necessária para a realização das conexões entre as vazões dos estágios bem como a visualização dos resultados gerados na simulação.

A conexão entre os *NTrays* pratos da torre é realizada na seção *CONNECTIONS*. A vazão de vapor que deixa o prato inferior é conectada à vazão de vapor que entra no prato superior assim como a vazão de líquido que escoar do prato superior é ligada à vazão de líquido que entra no prato inferior. Com estas conexões, as vazões internas de uma seção de coluna ficam determinadas e o modelo representado pela Figura 3.10(a) é construído.

Código 3.12: Modelo de coluna de destilação com condensador e refeedor dinâmicos.

```

Model Distillation_kettle_cond
PARAMETERS
outer PP as Plugin(Brief = "External Physical Properties", Type="PP");
outer NComp as Integer;
    NTrays as Integer(Brief="Number of trays", Default=2);
    topdown as Integer(Brief="Trays counting (1=top-down, -1=bottom-up)",
        Default=1);
    top as Integer(Brief="Number of top tray");
    bot as Integer(Brief="Number of bottom tray");
    VapourFlow as Switcher(Valid = ["on", "off"], Default = "on");

SET
    top = (NTrays-1)*(1-topdown)/2+1;
    bot = NTrays/top;

VARIABLES
    trays(NTrays) as tray;
    cond as condenser;
    reb as reboiler;
    sptop as splitter;
    pump1 as pump;

    alfaTopo as Real;

EQUATIONS
switch VapourFlow
    case "on":
        cond.InletV.F*trays(top).vV = alfaTopo * trays(top).Ah * sqrt
            (2*(trays(top).OutletV.P -
            cond.OutletL.P + 1e-8 * 'atm') / (trays(top).alfa*trays(top).
            rhoV));
        when cond.InletV.F < 1e-6 * 'kmol/h' switchto "off";

    case "off":
        cond.InletV.F = 0 * 'mol/s';
        when trays(top).OutletV.P > cond.OutletL.P + 1e-3 * 'atm'
            switchto "on";
end

CONNECTIONS
    #vapor
    reb.OutletV to trays(bot).InletV;
    trays([top+topdown:topdown:bot]).OutletV to trays([top:topdown:bot-
```

```

    topdown]).InletV;
trays(top).OutletV to cond.InletV;

#liquid
cond.OutletL to sptop.Inlet;
sptop.Outlet2 to pump1.Inlet;
pump1.Outlet to trays(top).InletL;
trays([top:topdown:bot-topdown]).OutletL to trays([top+topdown:
    topdown:bot]).InletL;
trays(bot).OutletL to reb.InletL;
end

```

Vale ressaltar que os modelos de coluna acima apresentados foram construídos com base no conceito de composição da programação orientada a objetos. Esta característica da linguagem fica evidente quando são declaradas como variáveis do modelo da coluna outros modelos básicos já existentes, por exemplo:

Código 3.13: Exemplo de modelagem baseada em composição.

```

VARIABLES
trays(NTrays) as tray;
cond as condenser;
reb as reboiler;
sptop as splitter;
pump1 as pump;

```

Podem ser construídas colunas de destilação de diversas configurações, basta declarar, na seção de variáveis, diferentes tipos de condensadores, refervedores e tanques de acúmulo. Por exemplo, com os modelos básicos apresentados neste capítulo pode-se montar facilmente uma torre com condensador e refervedor estacionários e tanques no topo e fundo:

Código 3.14: Outro exemplo de modelagem baseada em composição.

```

VARIABLES
trays(NTrays) as tray;
cond as condenserSteady;
reb as reboilerSteady;
tbottom as tank;
ttop as tank_cylindrical;
spbottom as splitter;
sptop as splitter;
pump1 as pump;

```

A diferença entre os modelos está apenas nos tipos de acessórios das colunas e nas conexões entre as correntes internas da mesma.

No Código 3.12, as conexões necessárias, de acordo com a Figura 3.10(b), são:

- a conexão da corrente de saída de vapor do refulvedor com a entrada de vapor do prato de fundo da coluna;
- a conexão da saída de vapor do prato inferior à entrada de vapor do prato superior, ao longo de todos os pratos da coluna;
- a conexão da saída de vapor do prato de topo da coluna com a entrada de vapor do condensador;
- a conexão da saída de líquido do condensador na entrada de um *splitter*;
- a conexão de uma das saídas do *splitter* com a entrada da bomba (a outra saída do *splitter* é a corrente de destilado);
- a conexão da saída da bomba com a entrada de líquido do prato do topo da coluna;
- a conexão da saída de líquido do prato superior com a entrada de líquido do prato inferior, ao longo de toda a coluna;
- a conexão da saída de líquido do prato do fundo na entrada de líquido de refulvedor.

3.9 Hidráulica de Pratos

Uma coluna de destilação consiste de um cilindro vertical com diâmetro que pode variar de poucos centímetros a alguns metros. Da mesma maneira, o número de pratos de uma torre pode variar de poucas unidades a várias dezenas.

Uma característica geral do escoamento na bandeja é o fato de que o líquido é impedido de escoar para o prato abaixo através dos furos pela vazão ascendente de vapor. Assim, enquanto o vapor flui verticalmente entre os pratos, o líquido escoar horizontalmente na superfície da bandeja caracterizando o fluxo cruzado. Os três principais tipos de pratos encontrados em unidades industriais são: pratos perfurados, valvulados, e pratos com borbulhadores. Na Figura 3.11 são mostradas as diferentes aberturas encontradas nesses pratos e o caminho a ser realizado pelo vapor para atravessá-lo.

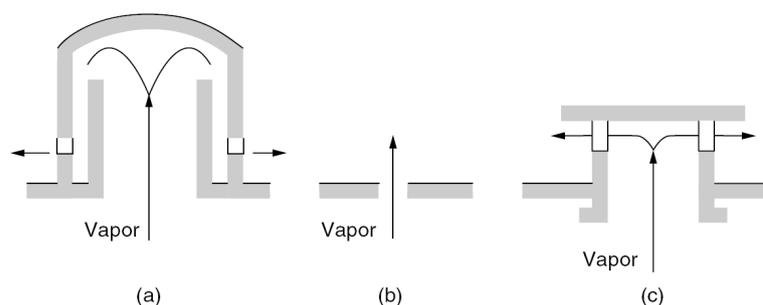


Figura 3.11: Diferentes tipos de aberturas dos pratos: (a) borbulhadores, (b) furo e (c) válvula.

Apesar das diferentes configurações de colunas de destilação de pratos, todas possuem características em comum que permitem que as mesmas sejam descritas de uma maneira generalizada através de uma modelagem mais simplificada. Estas generalizações são importantes para o estudo do comportamento hidráulico do prato mesmo em se tratando de um tipo específico de bandeja. Isto deve-se ao fato da alta complexidade de análise do fluxo cruzado que acontece entre o líquido e o vapor. Sendo assim, sempre são feitas algumas considerações simplificativas na elaboração de correlações de queda de pressão e vazão de líquido (KHOURY, 2005).

Os principais fatores que influenciam o desempenho do prato são: a formação de espuma, o arraste de líquido e vapor, o gradiente na concentração de líquido no prato, gotejamento, inundação e a queda de pressão. Quando é realizado o projeto de uma coluna de destilação todos estes fatores são considerados pois a maioria deles é con-

seqüência da capacidade da coluna e das vazões internas de líquido e vapor que caracterizam o ponto de operação a que a mesma será submetida. Diversos níveis de modelagem podem ser realizados considerando todos ou parte destes fatores citados. Modelos rigorosos com simplificações na hidráulica levam em conta apenas a formação de bolhas, que afeta diretamente a quantidade de líquido no prato e conseqüentemente o seu grau de aeração, e a queda de pressão do equipamento.

Nas próximas seções serão apresentadas as principais correlações de hidrodinâmica encontradas na literatura e uma discussão sobre as mesmas.

3.9.1 Vazão de vapor - Queda de Pressão

A força motriz para o escoamento do líquido em uma torre é a força da gravidade. Já para o escoamento de vapor acontecer deve existir uma diferença de pressão ao longo da coluna. Assim, os pratos inferiores devem ser mantidos em uma pressão superior aos do topo. Além disso, um gradiente mínimo de pressão é necessário para evitar gotejamento de líquido através das aberturas dos pratos (KHOURY, 2005).

Segundo Lockett (1986) a queda de pressão em um estágio, h_{WT} , é a soma de três contribuições, aqui representadas em termos da altura de líquido (*head*):

$$h_{WT} = h_{DT} + h_{cl} + h_R \quad (3.105)$$

onde h_{DT} representa a queda de pressão do prato seco, isto é, a resistência ao escoamento do vapor mesmo quando não há líquido no prato; h_{cl} é a queda de pressão devido ao acúmulo de líquido claro e h_R é uma queda de pressão residual referente à tensão superficial dos fluidos.

Ainda segundo Lockett, a queda de pressão do prato seco pode ser calculada por:

$$h_{DT} = \frac{\xi \rho_{vap} u_h^2}{2g\rho_{liq}} \quad (3.106)$$

onde u_h é a velocidade do vapor através dos furos do prato e ξ é o chamado coeficiente de orifício, que é uma função principalmente do número de Reynolds do orifício Re_h e de parâmetros geométricos do prato. Para uma visão mais detalhada sobre correlações para o cálculo de ξ e h_{DT} , ver Lockett (1986). A contribuição da altura de líquido para a queda de pressão pode ser calculada por:

$$h_{cl} = \frac{(P_1 - P_2) + u_S \rho^V (u_h - u_S)}{g\rho^L} \quad (3.107)$$

onde P_1 é a pressão no fundo do prato, P_2 é a pressão acima do líquido, u_S é a velocidade superficial do vapor e g é a aceleração da gravidade.

Existem diversas correlações para a queda de pressão residual. Os fatores mais relevantes na sua determinação são as propriedades físicas dos fluidos e a razão espessura do prato/diâmetro do furo. Devido à sua pequena contribuição, para pratos valvulados este termo pode ser ignorado sem maiores problemas. Já para pratos perfurados pode ser calculada de uma forma simplificada por:

$$h_R = \frac{4\sigma}{d_h \rho^L g} \quad (3.108)$$

onde σ corresponde à tensão superficial do líquido e d_h ao diâmetro do furo.

Apesar de todo o rigorismo proposto para o cálculo da queda de pressão do prato, geralmente são utilizadas correlações mais simplificadas na construção de modelos. A contribuição da tensão superficial é geralmente ignorada e a queda de pressão do prato seco se resume a um parâmetro. A pressão devido ao acúmulo de líquido é calculada através da fórmula convencional de pressão hidrostática. Sendo assim, o ΔP se resume a uma equação que é função da altura de líquido no prato, da vazão de vapor e de propriedades físicas do fluido. Na Tabela 3.1, as principais correlações encontradas na literatura são mostradas. Um fator importante na escolha de uma

Tabela 3.1: Correlações para cálculo da queda de pressão em função da vazão de vapor.

Fonte	Correlação
Feehery (1998)	$\Delta P = \Delta P^{static} + \Delta P^{dry}$ $\Delta P^{static} = \frac{V_{liq}}{A_p} \cdot \rho_{vap} \cdot g$ $\Delta P^{dry} = \rho^V \left(\frac{F^V \cdot Mw}{\rho^V} \cdot A_a \cdot w \right)^2$ (3.109)
Roffel et al. (2000)	$\Delta P = \Delta P^{dry} + \beta \frac{M \cdot Mw}{A_{cross}} \cdot g \cdot 10^5$ $\Delta P^{dry} = 0,0013 \left(\frac{F^V \cdot Mw}{\rho^V \cdot A_h} \right)^{1,08}$ $\Delta P = bar, F^V = kmol/s, Mw = kg/kmol$ $\rho^V = kg/m^3, A_h = m^2$ (3.110)
Klingberg (2000)	$\Delta P = \Delta P_{tr} + g \cdot \rho^L \cdot Level$ $\Delta P_{tr} = f(F_S)$ $F_S = u_S \cdot \rho^V^{0,5}$ $u_S \cdot \rho^V \cdot A_{cross} = Mw_V \cdot F^V$ (3.111)
Reepmeyer et al. (2003)	$\Delta P = \left(\frac{F^V \cdot v^V}{A_h} \right)^2 \cdot \frac{\rho^V \cdot c_w}{2}$ (3.112)
Wang et al. (2003)	$\Delta P = \left(\frac{F^V \cdot v^V}{A} \right)^2 \cdot \rho^V \cdot \alpha + \rho^L \cdot g \cdot Level$ (3.113)
Elgue et al. (2004)	$\Delta P = m \Delta P$ $m \Delta P = cte \text{ ou}$ $m \Delta P = \beta^{tray} \cdot F^V^2$ (3.114)
PROCESS S. E. Ltd. (2004)	$\Delta P = \left(\frac{F^V}{A_h} \right)^2 \cdot \frac{\alpha}{\rho^V} + \beta \cdot \rho^L \cdot g \cdot Level$ (3.115)

correlação para este tipo de cálculo é a análise da consistência de unidades de medida. Na equação de Roffel et al. (2000), por exemplo, não se consegue chegar à unidade de pressão em ΔP^{dry} sem que seja atribuída uma unidade à constante 0,0013.

Outra consideração importante na análise das correlações é o seu grau de rigorismo. Se comparadas ao método de cálculo de Lockett (1986), as equações apresentadas são todas simplificadas. Mesmo assim, pode-se dividir estas equações em dois subconjuntos: as que consideram apenas a contribuição da vazão de vapor e da queda de pressão do prato seco e as que consideram adicionalmente a queda de pressão estática da coluna de líquido do prato.

Neste trabalho as correlações de Reepmeyer et al. (2003) e Wang et al. (2003) foram implementadas e comparadas. Para a comparação foram utilizados dados reais de operação de uma coluna deisobutanizadora, comparando-se os perfis de temperatura e pressão ao longo da coluna. A equação de Reepmeyer et al. (2003) apresentou melhores resultados mas não mostrou muita robustez em algumas simulações. Pois, pequenas variações no parâmetro c_w , envolvido nesta correlação, são capazes de gerar grandes impactos na resposta do modelo. Além disso, esta correlação apresentou uma maior frequência de falhas numéricas nos testes realizados. Por outro lado, a equação de Wang et al. (2003) se apresentou mais estável por contar com a contribuição da pressão estática à pressão total. O termo $(\rho^L \cdot g \cdot Level)$ confere à correlação um amortecimento às variações da vazão de vapor, que são muito grandes quando se trata de um procedimento de partida de uma coluna. Porém, como a primeira correlação apresentou melhores resultados na comparação entre dados experimentais *versus* modelo, esta foi a escolhida neste estudo.

Outra consideração importante é que a equação explícita em ΔP deixa o sistema de equações mais propenso a falhas de integração do que a correlação explícita em F . Finalmente, após a análise das equações apresentadas, a forma final da equação que é

utilizada neste estudo é:

$$F^V = \frac{A_h}{v^V} \cdot \sqrt{\frac{(P_{in}^V - P_{out}^V)}{\rho^V \cdot \alpha}} \quad (3.116)$$

onde, A_h é a área total dos furos do prato e α é o coeficiente de queda de pressão no prato seco, utilizado como parâmetro de ajuste.

3.9.2 Vazão de líquido

A predição do acúmulo de líquido em cada prato e também do seu escoamento através do vertedouro é muito importante na previsão do comportamento hidráulico de uma coluna de destilação. A altura de líquido exerce influência na queda de pressão, eficiência do prato, nos limites de operação da coluna e no regime de escoamento do estágio. O cálculo da altura de líquido depende das propriedades da mistura e de parâmetros geométricos tais como a altura e comprimento do vertedouro, a área de furos do prato, o diâmetro dos furos e outros. As correlações existentes para a predição da altura de líquido são todas empíricas e, segundo Wijn (1999), não são consideradas satisfatórias.

Existem vários trabalhos na literatura descrevendo a relação entre a altura de líquido, a quantidade de vapor disperso na fase líquida e a sua vazão. Os métodos mais antigos expressam a altura de líquido como uma função linear da altura do vertedouro e dos acúmulos de líquido e vapor. Nesta linha, outros trabalhos evoluíram da relação linear para uma função exponencial envolvendo também alguns parâmetros geométricos do prato. Depois, a altura de líquido passou a ser considerada como a contribuição de duas parcelas, uma abaixo e outra acima do vertedouro (WIJN, 1999).

Dependendo do regime de operação da coluna (regime de *spray* ou regime de bolhas, por exemplo), o transporte do líquido para o prato inferior pode acontecer de várias maneiras além do simples escoamento do líquido através do vertedouro. Assim, a complexidade na modelagem desse transporte pode variar de uma relação clássica

baseada na equação de Francis (Equação 3.119) até a previsão de respingos de líquido ocasionados pelo rompimento de bolhas em um regime de *spray*.

No trabalho de Klingberg (2000), a altura de líquido, $Level$, é calculada pela contribuição da altura do vertedouro, h_w , e da altura da dispersão de líquido e vapor acima do mesmo, h_{ow} , sendo relacionada com a vazão através da expressão:

$$h_{ow} = \frac{1,45}{g^{\frac{1}{3}}} \left(\frac{F_{out}^L}{lw} \right)^{\frac{2}{3}} + \frac{c}{2g(\rho^V - \rho^L)} \left(\frac{F_S - 0,2\sqrt{\rho^V}}{1 - \varepsilon_l} \right)^2 \quad (3.117)$$

onde ε_l é a fração de líquido na espuma e c é uma constante adimensional.

Em Lockett (1986), a mesma relação é utilizada, $Level = h_w + h_{ow}$. O nível total é uma função linear do fator superficial, F_S , dos parâmetros geométricos (h_w , lw) e da vazão volumétrica de líquido, Q^L :

$$Level = Ah_w + BF_S + C \frac{Q^L}{lw} + D \quad (3.118)$$

com os parâmetros A , B , C , e D variando conforme o tipo de prato e mistura a ser destilada. Vários conjuntos de valores podem ser encontrados em Lockett (1986). A altura de espuma acima do vertedouro é dada pela equação de Francis:

$$h_{ow} = \frac{1,04}{C_d^{0,67} g^{0,33}} \left(\frac{Q^L}{(1 - \varepsilon_w) lw} \right)^{0,67} \quad (3.119)$$

onde C_d é o coeficiente de descarga, g é a aceleração da gravidade em m/s^2 , Q^L é a vazão volumétrica de líquido em m^3/s , lw o comprimento do vertedouro em m e ε_w é a fração de vapor na espuma que escoá sobre o vertedouro.

Além das duas formulações mostradas anteriormente, muitas outras equações são apresentadas na literatura para o cálculo da vazão de líquido em uma coluna de destilação. A grande maioria delas é baseada na clássica equação de Francis, que trata de uma relação simples entre a altura de líquido e a vazão. As principais correlações encontradas estão listadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Correlações para cálculo da vazão de líquido em colunas de destilação.

Fonte	Correlação
Olsen et al. (1997)	$F^L = \frac{lwN_p\rho^L}{Mw(0,665F_W)^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{M^L Mw}{\rho^L A_a} - h_w \right)^{\frac{3}{2}} - P_l \quad (3.120)$
Feehery (1998)	$F^L = \frac{lw\rho^L}{Mw} \left(\frac{h_{ow}}{750} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.121)$
Roffel et al. (2000)	$F^L = \frac{2}{3}\sqrt{2g}\frac{\rho^L}{Mw}lw\phi h_{ow}^{\frac{3}{2}}$ $\phi = 2\beta - 1$ $\beta = 1 - 0,3593 \left(\frac{F^V Mw}{A_{cross}\sqrt{\rho^V}} \right)^{0,177709} \quad (3.122)$ $h_{ow} = \frac{M^L Mw}{A_{cross}\rho^L\phi}$
Wang et al. (2003)	$F^L = \alpha_w lw \frac{\left(\frac{Level - \beta h_w}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}}}{v^L} \quad (3.123)$
Reepmeyer et al. (2003)	$F^L = 1,84 \frac{lw}{\rho^L} \left(\frac{Level - h_w}{cf_w} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.124)$
PROCESS S. E. Ltd. (2004)	$F^L = 1,84 \rho^L lw (Level - h_w)^{\frac{3}{2}} \quad (3.125)$
Osorio et al. (2004)	$F^L = k_w d_w lw (Level - h_w)^{\frac{3}{2}} \quad (3.126)$

Na correlação de Olsen et al. (1997), F^L é em $kmol/s$, lw em m , ρ^L em kg/m^3 , Mw em $kg/kmol$, M^L em $kmol$, A_a em m^2 , h_w em m e P_l em $koml/s$. Na correlação de Feehery (1998), as unidades são: F^L em $kmol/h$, Mw em $kg/kmol$, ρ^L em kg/m^3 , lw em m e h_{ow} em mm . Na equação apresentada por Roffel et al. (2000), F^L e F^V são em $kmol/s$, g é a aceleração da gravidade em m/s^2 , ρ^L e ρ^V são em kg/m^3 , Mw em $kg/kmol$, lw e h_{ow} em m , A_{cross} em m^2 e M^L em $kmol$. Na equação de Wang et al. (2003) e Reepmeyer et al. (2003), F^L é expresso em mol/s , lw , $Level$ e h_w em m , v^L em m^3/mol e ρ^L em kg/m^3 . Na correlação apresentada em PROCESS S. E. Ltd. (2004), a equação está em base mássica com F^L em kg/s , ρ^L em kg/m^3 e lw , $Level$ e h_w em m . Por fim, na equação de Osorio et al. (2004), as unidades são: F^L em mol/s , k_w em $mol/s\ cm^{5/2}$ e d_w , lw , $Level$ e h_w em cm .

O grande problema das equações para o cálculo da vazão de líquido está na determinação de seus parâmetros. Quando um modelo é construído para representar uma unidade já existente, estes parâmetros são utilizados como parâmetros de ajuste da resposta simulada aos dados reais de operação. Mas, quando se quer utilizar o modelo para o projeto de um processo novo, a falta destas informações acaba inviabilizando o seu uso. Como pode ser visto na Tabela 3.2, a equação de Roffel et al. (2000) é a única que relaciona todas as variáveis importantes no comportamento do líquido no prato para o cálculo da sua vazão sem envolver parâmetros empíricos adicionais. Porém, a utilização em equipamentos com uma geometria diferente do equipamento original (utilizado na determinação das constantes da correlação) fica comprometida.

Pelos motivos acima citados e pelo desempenho nas simulações do processo apresentado no Capítulo 5, a equação utilizada neste trabalho foi a apresentada por Wang et al. (2003):

$$F^L = \alpha_w lw \frac{\left(\frac{Level - \beta h_w}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}}{v^L} \quad (3.127)$$

onde, α_w e β são parâmetros de ajuste do modelo.

Capítulo 4

Estudo: Partida de Colunas de Destilação Reativa

Nos últimos anos, a integração das operações de reação e destilação em um só processo vem ganhando enorme interesse. A combinação destas operações é especialmente conveniente e apresenta inúmeras vantagens. Neste capítulo é apresentado um estudo a cerca da simulação dinâmica de colunas de destilação reativa para a avaliação de diferentes procedimentos de partida. Diferentes estratégias foram implementadas e simuladas. Além disso, realizou-se uma análise do efeito das incertezas de parâmetros do modelo sobre o tempo de partida da coluna.

4.1 Introdução

Destilação reativa pode ser definida como a integração de um sistema de reação e um sistema de separação em um só processo. Pode ser aplicada industrialmente em processos que envolvam reações de esterificação ou eterificação, como por exemplo a produção de MTBE (REEPMEYER et al., 2004). Este processo apresenta inúmeras vantagens e algumas delas são:

- Redução do custo de equipamentos e de operação por combinar duas unidades em uma;
- Aumento da taxa de conversão da reação pelo deslocamento do equilíbrio químico através da retirada dos produtos da reação;
- Redução do fornecimento de calor para a coluna por aproveitar o calor gerado na reação;
- Possibilidade de separação de misturas azeotrópicas pela utilização de reação;
- Diminuição do custo de ciclos dos reagentes para manter o excesso dos mesmos, como em reatores convencionais, a fim de sanar limitações no equilíbrio da reação e evitar reações intermediárias (LEE; DUDUKOVIC, 1998).

Por essas e outras razões, o número de publicações a cerca de simulação e experimentos de destilação reativa cresceu rapidamente nos últimos anos. A partida de uma coluna de destilação, e especialmente de uma coluna reativa, é um processo muito complexo e difícil de controlar. Ao contrário da destilação sem reação, o produto fora de especificação gerado durante a partida da unidade não pode ser facilmente refluído, pois desloca o equilíbrio cinético no sentido da formação de reagentes. Além disso, todas as variáveis do processo variam rapidamente, dificultando ainda mais o acompanhamento do procedimento.

4.2 Modelagem

Para prever o comportamento dinâmico, necessário para representar a partida de uma coluna vazia e fria, um modelo rigoroso foi implementado na linguagem do simulador EMSO (SOARES; SECCHI, 2003). Não é considerado neste trabalho o aque-

cimento da estrutura mecânica do equipamento. Para o cálculo das propriedades termodinâmicas foi utilizado o pacote termodinâmico VRTherm (VRTECH, 2005).

As principais considerações realizadas na concepção do modelo a ser utilizado neste estudo foram: a reação acontece apenas na fase líquida e as fases líquida e vapor estão em equilíbrio termodinâmico. Os trabalhos de Reepmeyer et al. (2003) e Reepmeyer et al. (2004) consideram que durante o procedimento de partida a pressão da coluna é igual a uma pressão fixa, isto é, não consideram que existe um vapor em equilíbrio com o líquido alimentado. A torre permanece na pressão fixada até que o calor fornecido no refeedor eleve a temperatura do líquido e a pressão do ponto de bolha alcance um determinado valor. Deste modo, o modelo apresenta uma condição de descontinuidade na pressão através de uma condicional que testa se a pressão de vapor da mistura está superior a um determinado valor. O modelo desenvolvido não apresenta esta condicional. A pressão da coluna é calculada, desde o início da simulação, através da relação de equilíbrio, o que faz que no princípio do experimento a mesma seja baixa. À medida que a coluna esquenta esta pressão sofre oscilações grandes, o que pode levar a problemas na resolução do problema e conseqüentes falhas de integração. E foi exatamente este o motivo que levou os autores citados a utilizarem o artifício de uma pressão fixa durante o processo de partida. Nas simulações realizadas com o simulador EMSO, não foram encontrados grandes problemas de integração do sistema pela não-utilização deste artifício.

A seguir, são apresentadas as principais equações do modelo:

Balances e acúmulos:

$$\frac{dM_i}{dt} = F_{in}z_{in_i} + F_{in}^L x_{in_i} + F_{in}^V y_{in_i} - F_{out}^L x_{out_i} - F_{out}^V y_{out_i} + \nu_i r V_{tray} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (4.1)$$

$$\frac{dE}{dt} = F_{in} \cdot h_{in} + F_{in}^L \cdot h_{in}^L + F_{in}^V \cdot h_{in}^V - F_{out}^L \cdot h_{out}^L - F_{out}^V \cdot h_{out}^V + Q + H_r \cdot r \cdot V_{tray} \quad (4.2)$$

$$M_i = M^L \cdot x_{out_i} + M^V \cdot y_{out_i} \quad (4.3)$$

$$E = M^L \cdot h_{out}^L + M^V \cdot h_{out}^V - P_{out}^L \cdot V_{tray} \quad (4.4)$$

Restrições das frações molares:

$$\sum_i x_{out_i} = 1 \quad (4.5)$$

$$\sum_i x_{out_i} = \sum_i y_{out_i} \quad (4.6)$$

Equilíbrio químico, mecânico e térmico:

$$\hat{\phi}_i^L x_{out_i} = \hat{\phi}_i^V y_{eq_i} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (4.7)$$

$$P_{out}^L = P_{out}^V \quad (4.8)$$

$$T_{out}^L = T_{out}^V \quad (4.9)$$

Equações de Hidrodinâmica:

$$F^L = \alpha_w \cdot lw \cdot \frac{\left(\frac{Level - \beta \cdot hw}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}}}{v_{liq}} \quad (4.10)$$

$$F^V = \frac{A_h}{v^V} \sqrt{\frac{(P_{in}^V - P_{out}^V)}{\alpha \cdot \rho^V}} \quad (4.11)$$

onde α , α_w e β foram utilizados como parâmetros de ajuste do modelo.

A eficiência de Murphree, definida pela Equação 4.12, é um parâmetro a ser fornecido pelo usuário:

$$E_{MV_i} = \frac{y_{out_i} - y_{in_i}}{y_{eq_i} - y_{in_i}} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (4.12)$$

onde y_{eq_i} é a fração molar do componente i na fase vapor na interface com o líquido (em equilíbrio com a fase líquida).

O balanço de massa apresentado acima é genérico para uma reação qualquer. Para que os graus de liberdade do modelo sejam contemplados, o usuário do modelo deve ainda fornecer a equação da taxa de reação r e o vetor de coeficientes estequiométricos da reação ν_i .

4.3 Estratégias de Partida

Para colunas de destilação sem reação, existem muitos trabalhos que referenciam diversos procedimentos operacionais para conduzir a unidade ao estado estacionário. Estes procedimentos podem ser exclusivamente empíricos ou advir de estudos de otimização, como pode ser visto em Wozny e Li (2004). Dentre as estratégias empíricas mais citadas, três delas são abordadas no trabalho aqui apresentado. São elas:

- **Estratégia convencional:** a coluna parte vazia e fria e a alimentação é iniciada. Assim que os níveis desejados são atingidos (nos pratos abaixo da alimentação e refeedor), os controladores são ligados com os *setpoints* das variáveis em seus valores estacionários e a unidade segue até atingir o estacionário.
- **Refluxo Total:** partindo fria e vazia, a alimentação na coluna é iniciada. Assim que o nível do refeedor chega no seu *setpoint*, o fornecimento de

calor é iniciado e a vazão de vapor começa a ascender na torre. A partir daí, a coluna começa a operar em refluxo total (não há retirada de destilado no topo da coluna, todo o produto é refluxado). Em um dado momento, as variáveis controladas são ajustadas em seus valores estacionários, isto é, os controladores são ligados, e a unidade evolui para o estado estacionário.

- Remoção total de destilado: ao contrário da estratégia anterior, durante a partida da coluna não há corrente de refluxo retornando para a unidade, isto é, todo o produto de topo é descartado. Depois de um certo tempo, os controladores são ligados com seus *setpoints* e a unidade vai para o estado estacionário.

Segundo Reepmeyer et al. (2003), o ponto onde as variáveis controladas, temperaturas e níveis do topo e fundo, são alteradas para seu valor estacionário, durante os procedimentos de partida, é definido quando a função MT , proposta por Yasuoka e Nakanishi (apud REEPMAYER et al., 2003), atinge o seu valor mínimo, conforme a Equação 4.13:

$$MT = \sum_{trays} |T_{atual} - T_{estacionária}| \quad (4.13)$$

A função MT pode ser interpretada como a distância do estado atual da simulação ao estado estacionário a ser atingido.

Além das três estratégias convencionais de partida de colunas de destilação, muitas outras foram encontradas na literatura, mais detalhes podem ser encontrados em Reepmeyer et al. (2004).

4.4 Simulação

Para testar o modelo desenvolvido e estudar o comportamento dinâmico de uma coluna de destilação reativa em procedimentos de partida, um exemplo amplamente conhecido na literatura foi utilizado. A escolha deve-se ao fato desse sistema representar um conjunto com aplicação em processos de destilação reativa, uma reação de esterificação. Trata-se da esterificação do etanol e ácido acético para formar acetato de etila. A reação é apresentada na Equação 4.14:



A taxa de reação e seus parâmetros cinéticos foram retirados de Lee e Dudukovic (1998) assim como os demais parâmetros do processo:

$$r = e^{\frac{-7150}{T}} \cdot [4,85 \cdot 10^4 \cdot C_{ac} \cdot C_{et} - 1,23 \cdot 10^4 \cdot C_{acet} C_{H_2O}] \quad (4.15)$$

com a temperatura T em K e concentrações C_i em $\frac{mol}{l}$.

A reação representada na Equação 4.15 é reversível, podendo fornecer valores positivos ou negativos, dependendo das concentrações dos componentes da mistura. O vetor de coeficientes estequiométricos para este problema é $\nu_i = [-1, -1, 1, 1]$.

O modelo termodinâmico utilizado para prever o comportamento da fase líquida durante a simulação foi o modelo UNIFAC. A fase vapor foi considerada como gás ideal.

Com o modelo anteriormente apresentado foram executadas simulações dinâmicas até que o estado estacionário fosse atingido. A evolução das vazões internas de líquido e vapor da coluna, quando uma estratégia de partida convencional é executada, pode ser vista na Figura 4.1 e Figura 4.2, respectivamente. A Figura 4.3 apresenta a evolução

da temperatura nos estágios da coluna durante a partida da torre, no mesmo procedimento de partida.

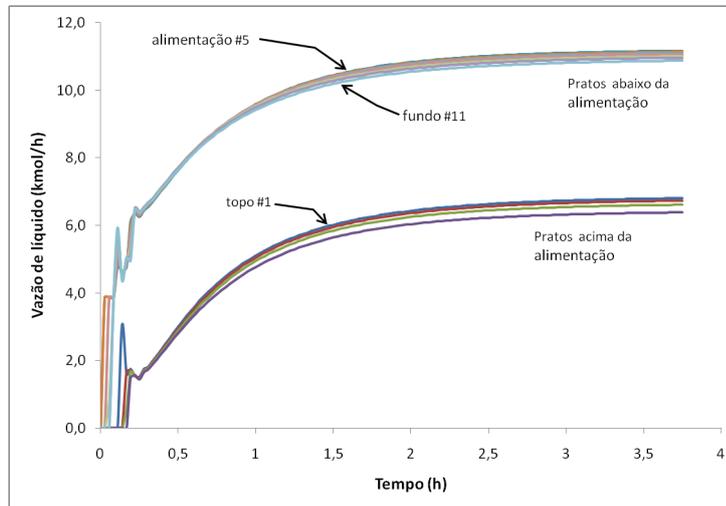


Figura 4.1: Vazão interna de líquido na coluna durante a partida.

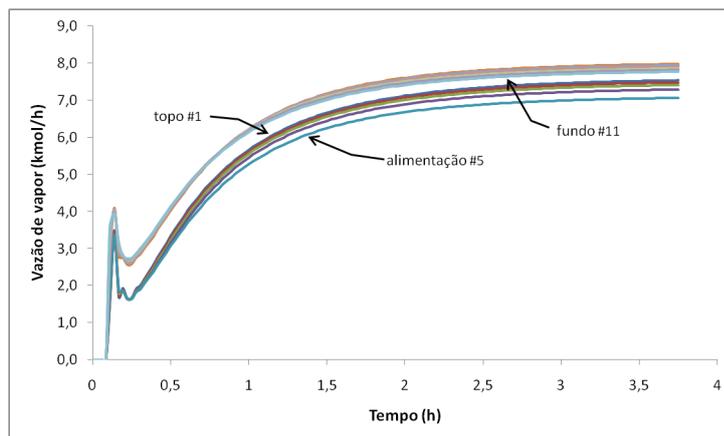


Figura 4.2: Vazão interna de vapor na coluna durante a partida.

Como pode ser visualizado graficamente, a coluna parte vazia e fria, isto é, sem vazões internas e na temperatura de $300K$. Vale ressaltar novamente, que não foi considerado o aquecimento da estrutura mecânica da coluna. À medida que a alimentação é introduzida na torre as vazões internas de líquido começam a surgir e quando o calor é fornecido ao refeedor as vazões de vapor se tornam presentes. Acompanhando o perfil hidrodinâmico, o perfil de temperatura ao longo da coluna se estabelece.

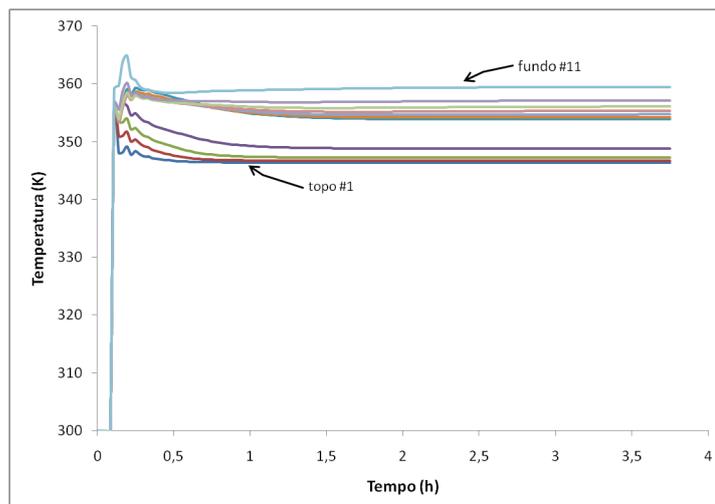


Figura 4.3: Temperatura na coluna durante a partida.

Os perfis para o estado estacionário, obtidos a partir destas simulações, foram comparados com os gráficos apresentados no trabalho de Lee e Dudukovic (1998). Os resultados desta comparação podem ser observados nas Figuras 4.4 até 4.7.

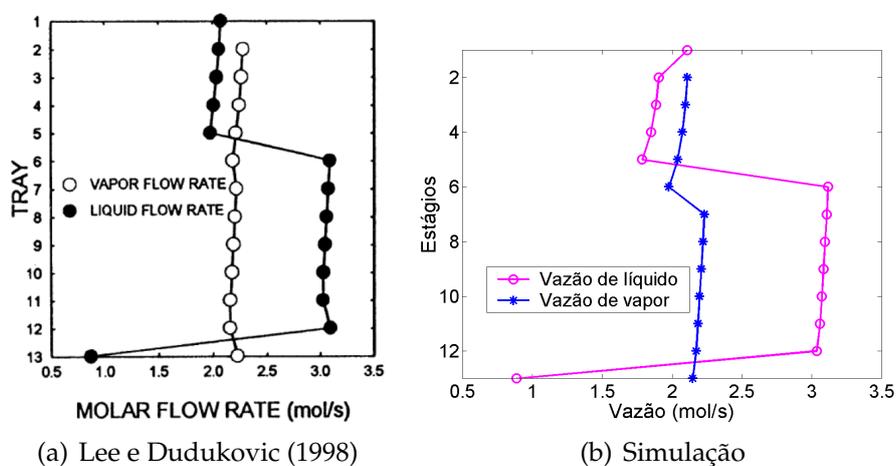


Figura 4.4: Perfil das vazões molares de líquido e vapor no estado estacionário.

Três parâmetros foram ajustados manualmente para a obtenção dos resultados apresentados acima. A eficiência de Murphree (Equação 4.12), para cada prato, recebeu o valor 1; o parâmetro α , presente na Equação 4.11, recebeu o valor 30 e o fator de aeração β , da Equação 4.10, o valor 0,8. Os resultados da validação estacionária foram

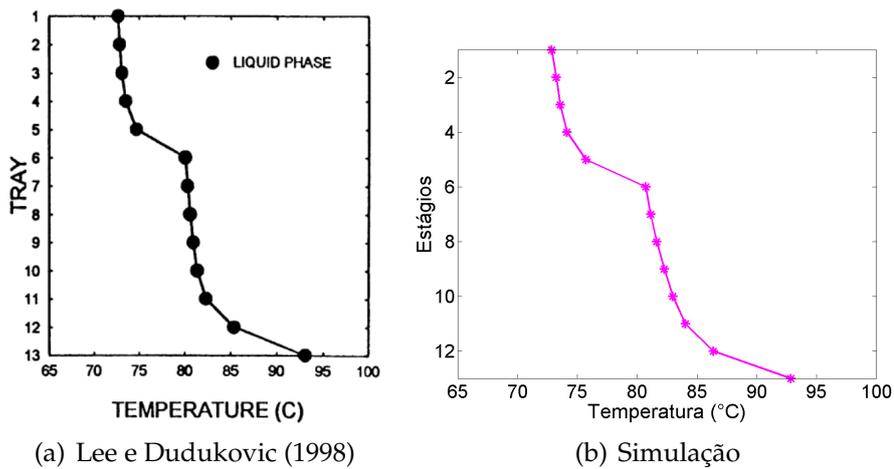


Figura 4.5: Perfil de temperatura no estado estacionário.

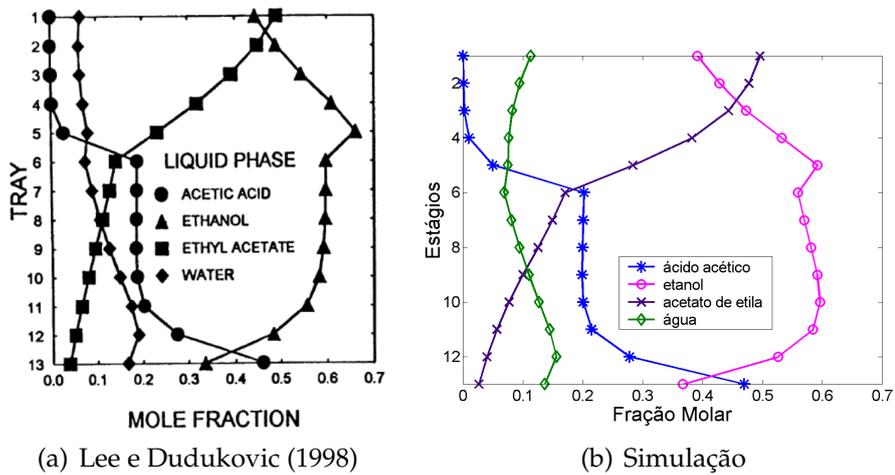


Figura 4.6: Fração molar dos componentes na fase líquida ao longo da coluna no estado estacionário.

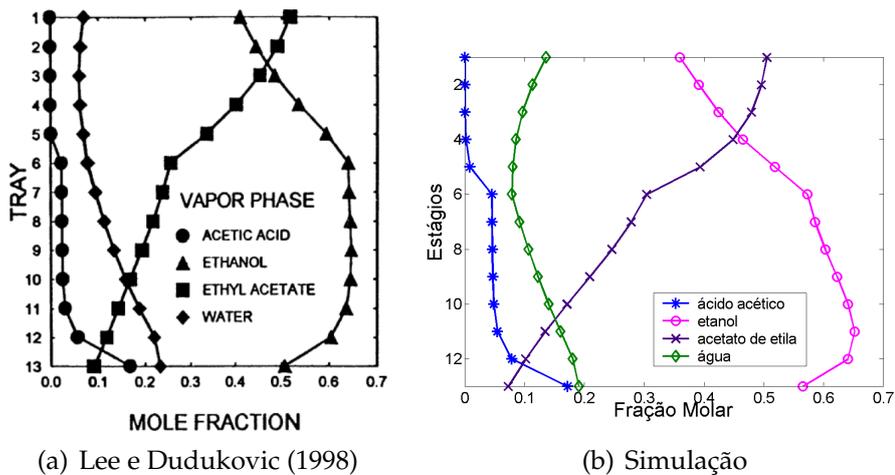


Figura 4.7: Fração molar dos componentes na fase vapor ao longo da coluna no estado estacionário.

satisfatórios se mostrando compatíveis com os dados da literatura. A comparação do comportamento dinâmico não foi realizada devido à falta de dados dessa natureza para este exemplo. As pequenas discrepâncias encontradas na resposta estacionária estão provavelmente ligadas a dois fatores. O primeiro é o uso de diferentes correlações para o cálculo das vazões internas da coluna; e o segundo, e mais significativo, é que para a geração dos resultados apresentados neste trabalho foi utilizado o modelo UNIFAC na predição do comportamento da fase líquida, enquanto que em Lee e Dudukovic (1998) foi utilizado o modelo de Margules Modificado, não-disponível no pacote termodinâmico utilizado.

4.5 Critério de Comparação

Para que fosse possível saber quando a simulação chegou finalmente ao estado estacionário, uma função muito parecida com a MT foi utilizada. A função MX , desenvolvida por Yasuoka e Nakanishi (apud REEPMeyer et al., 2004), é definida como segue, na Equação 4.16:

$$MX_{topo} = \sum_i | (x_{i,atual} - x_{i,estacionário}) | \quad (4.16)$$

Se a função MX_{topo} alcança e permanece abaixo de 0,001, diz-se que o estado estacionário desejado foi atingido (REEPMeyer et al., 2004). Na Figura 4.8, pode ser observada a variação do valor de MX com o tempo, obtida com as simulações realizadas para as três estratégias de partida simuladas.

Como pode ser visto na Figura 4.8, a estratégia de partida com refluxo total, foi a que demandou o maior tempo de operação até atingir o estado estacionário. As outras estratégias, convencional e com remoção total do destilado, obtiveram tempos

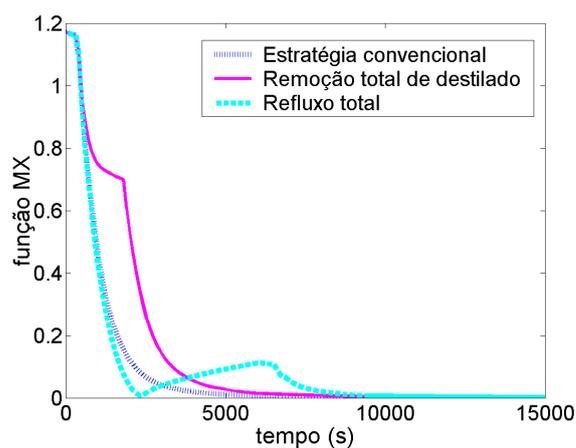


Figura 4.8: Variação da função MX durante as simulações.

de partida mais baixos, com vantagem apresentada pelo procedimento tradicional. Na Tabela 4.1 são apresentados os tempos de partida retirados da Figura 4.8.

Tabela 4.1: Comparação dos tempos de partida

Estratégia	Tempo de partida (min)
Convencional	212
Remoção de destilado	240
Refluxo Total	273

O maior tempo gasto quando se procedeu a partida com refluxo total ocorre porque, quando a corrente de topo é reintroduzida na coluna, aumenta-se a concentração do produto da reação. Com esse aumento, o equilíbrio cinético é deslocado favorecendo a reação inversa (de formação dos reagentes), dificultando a estabilização da concentração do topo da coluna.

4.6 Avaliação da incerteza dos parâmetros

Outro ponto importante do estudo realizado foi a avaliação do impacto das incertezas em parâmetros do modelo no tempo de partida da coluna.

Como pode ser observado, há diversos tipos de parâmetros envolvidos no modelo utilizado neste trabalho, que são:

- parâmetros geométricos
- parâmetros cinéticos
- parâmetros relacionados com a termodinâmica
- parâmetros relacionados com a hidrodinâmica

Os parâmetros geométricos são de fácil obtenção e podem ser obtidos por medição direta na planta, sem maiores problemas de precisão e incertezas. Os parâmetros cinéticos não fazem parte do escopo deste trabalho, então, considera-se que os mesmos foram obtidos a partir de dados experimentais e predizem com acuracidade o sistema reacional estudado. Os parâmetros relacionados à termodinâmica (equação de estado e cálculo de propriedades) encontram-se embutidos no pacote externo de cálculos, VRTherm, e não podem ser acessados via simulação, além de também não fazerem parte do escopo do trabalho. A exceção nessa categoria de parâmetro é a eficiência, que é um parâmetro que deve ser fornecido pelo usuário. Do mesmo modo, os parâmetros dos modelos hidrodinâmicos também devem ser fornecidos pelo usuário.

Com base nesta avaliação, foram três os parâmetros escolhidos para análise por serem os mais críticos a determinar. São eles: o fator de aeração β (Equação 4.10), relacionado com a quantidade de bolhas presentes na fase líquida, a queda de pressão

no prato seco α (Equação 4.11), e a eficiência de Murphree E_{MV} (Equação 4.12). Com exceção da eficiência, os demais parâmetros não possuem um método de cálculo disponível devendo ser estimados empiricamente.

Neste trabalho, os três parâmetros foram ajustados manualmente com os resultados apresentados na Seção 4.4. A eficiência de Murphree recebeu o valor 1, o parâmetro α o valor 30 e o fator de aeração β o valor 0,8; que são referenciados no texto como valores padrão destes parâmetros. Tomando como base a simulação ajustada com os valores acima apresentados, uma variação em cada parâmetro foi realizada para emular uma incerteza no valor do mesmo. A função MX_{topo} continuou sendo utilizada para a determinação do tempo de partida.

A eficiência sofreu uma variação de até 50%. Para cada variação nesse parâmetro ($E_{MV} = 0,9$, $E_{MV} = 0,8$, $E_{MV} = 0,7$, $E_{MV} = 0,6$ e $E_{MV} = 0,5$) uma nova simulação foi realizada, para cada uma das três estratégias de partida apresentadas. Nos procedimentos convencional e com remoção total de destilado, o tempo de partida sofreu uma variação de no máximo 8,5%. Já para o procedimento de refluxo total as variações foram baixas, não obedecendo a um comportamento padrão. Os resultados, expressos em tempo de partida em minutos e variação percentual deste tempo frente ao resultado padrão, com $E_{MV} = 1$, podem ser vistos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Influência de E_{MV} nos tempos de partida.

E_{MV}	Convencional		Remoção de Destilado		Refluxo total	
	(min)	(%)	(min)	(%)	(min)	(%)
0,50	228	7,5	257	7,1	261	-4,4
0,60	230	8,5	258	7,5	272	-0,4
0,70	225	6,1	252	5,0	277	1,5
0,80	217	2,4	245	2,1	278	1,8
0,90	212	0,0	240	0,0	272	-0,4
1,00	212	0,0	240	0,0	273	0,0

O parâmetro α , presente na Equação 4.11, associado à resistência do vapor ao escoamento, foi submetido a uma “incerteza” de até 50% para mais e para menos. Assim, foram simuladas as três estratégias com α variando de 15 a 45. Para valores menores que o valor padrão do parâmetro ($\alpha = 30$), isto é, $\alpha = 15$, $\alpha = 20$ e $\alpha = 25$, diferentes tempos de partida foram observados. Mesmo assim, as variações novamente ficaram em torno de 8,5%. Para valores maiores de α ($\alpha = 35$, $\alpha = 40$ e $\alpha = 45$), as variações foram iguais, o que leva a crer que a contribuição da queda de pressão do prato seco ficou insignificante frente à pressão estática no mesmo. Novamente, na estratégia de refluxo total as oscilações no tempo foram bem menores. Os resultados podem ser vistos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Influência de α nos tempos de partida.

α	Convencional		Remoção de Destilado		Refluxo total	
	(min)	(%)	(min)	(%)	(min)	(%)
15	230	8,5	260	8,3	278	1,8
20	222	4,7	248	3,3	278	1,8
25	217	2,4	245	2,1	273	0,0
30	212	0,0	240	0,0	273	0,0
35	202	-4,7	230	-4,6	278	-1,8
40	203	-4,2	232	-3,3	268	-1,8
45	202	-4,7	230	-4,2	265	-2,9

Finalmente, o parâmetro β , ligado à aeração da fase líquida, foi testado. Este parâmetro está presente na Equação 4.10 para o cálculo da vazão interna de líquido na coluna. Foram realizadas simulações com β variando de 0,60 a 1 (25% sobre o valor padrão). Este parâmetro apresentou uma maior influência no tempo de partida da coluna, pois afeta diretamente o tempo de residência do líquido nos estágios. A relação hiperbólica do parâmetro β na Equação 4.10 faz com que menores valores tenham um maior impacto na vazão de líquido. Na Tabela 4.4 podem-se ver os resultados.

Tabela 4.4: Influência de β no tempo de partida.

β	Convencional		Remoção de Destilado		Refluxo total	
	(min)	(%)	(min)	(%)	(min)	(%)
0,60	285	34.4	315	31.3	352	28.9
0,70	228	7.5	258	7.5	310	13.6
0,80	212	0,0	240	0,0	273	0,0
0,90	210	-0.9	235	-2.1	267	-2.2
1,00	202	-4.7	227	-5.4	267	-2.2

4.7 Considerações Finais

Neste capítulo, a simulação da partida de uma coluna de destilação reativa foi realizada. Um modelo dinâmico para colunas de destilação reativa foi construído e implementado no ambiente de modelagem do simulador EMSO. Este modelo está disponível na internet juntamente com a biblioteca EML.

Ao contrário dos modelos encontrados na literatura para esse tipo de sistema, a condição de equilíbrio termodinâmico entre as fases líquida e vapor foi considerada desde o início da simulação. A partida de uma coluna vazia e fria foi simulada de acordo com três das estratégias encontradas na literatura. Como esperado, a partida realizada com refluxo total para a coluna apresentou um tempo de transientes maior que as demais. Vale ressaltar que, embora essa estratégia seja a mais demorada, não se pode afirmar que é a menos indicada. Enquanto as demais geram produto fora de especificação, a de refluxo total não, fato que deve ser considerado. Para uma avaliação mais profunda, seria necessária uma otimização com uma unidade real, envolvendo custos de operação e das matérias-primas. Além disso, o modelo apresentado se mostrou muito indicado para simulações de partida, uma vez que possíveis dificuldades para a determinação de seus principais parâmetros não afetam a análise do tempo de operação dinâmica. O único cuidado a ser tomado é com o parâmetro β relacionado com a quantidade de bolhas na fase líquida, que afeta diretamente as vazões

internas de líquido da coluna e, conseqüentemente, o tempo de residência da mistura reacional.

Capítulo 5

Validação do Modelo: Coluna Deisobutanizadora

Neste capítulo, é apresentada a descrição da unidade de processo na qual a coluna de destilação deisobutanizadora N-4203 está presente. Esta coluna faz parte da unidade produtora de gasolina de aviação (UGAV) da Refinaria Presidente Bernardes de Cubatão (RPBC) da PETROBRAS. Este exemplo foi utilizado para a validação do modelo proposto apresentado no Capítulo 3. Além de uma breve descrição da unidade, são apresentados resultados das simulações realizadas e a comparação com dados experimentais disponíveis.

5.1 O Processo

O processo de alquilação consiste na reação de isobutano (iC₄) com butenos (isobuteno, C₄=, ou outras olefinas de C₄, chamadas aqui de oC₄) e propeno (C₃=), na presença de ácido fluorídrico (HF). Esta reação produz isooctano (iC₈), que é conduzido ao *pool* de gasolina de alta octanagem. A reação é feita usando um grande excesso de iC₄ (13:1) para reduzir reações secundárias. As matérias-primas da unidade são provenientes de diferentes fontes de uma refinaria de petróleo. A carga de C₄= é originária

de unidades de FCC, o iC4 é produzido nas unidades de destilação atmosférica, de reforma catalítica, da corrente de buteno de FCC (com 25% de iC4) e por importação do mercado. Todas as fontes de isobutano e butenos também contêm propanos (C3) e n-butano (nC4), que são inertes indesejáveis na reação de alquilação. Normalmente as fontes de iC4 são limitadas, portanto a sua recuperação e utilização devem ser otimizadas.

O processo de alquilação se inicia com a separação de iC4 do GLP como pode ser visto na Figura 5.1. Há dois modos distintos de operação na refinaria: com carga saturada e com carga olefínica. Esta operação é efetuada nas torres deisobutanizadoras N-4203 e N-4204 que operam em paralelo. O iC4 e o oC4 produzidos nestas torres são misturados na proporção estequiométrica da reação, com adição de HF para promover a reação. A reação dos hidrocarbonetos e a separação do HF são executadas no conjunto Reator/Separador O-4201. O efluente do reator é enviado à torre fracionadora principal N-4205, onde o iC4 não-reagido é reciclado para o reator e o C3 é removido no topo da torre. O alquilado e o nC4 saem no fundo desta torre e são separados na torre desbutanizadora N-4209.

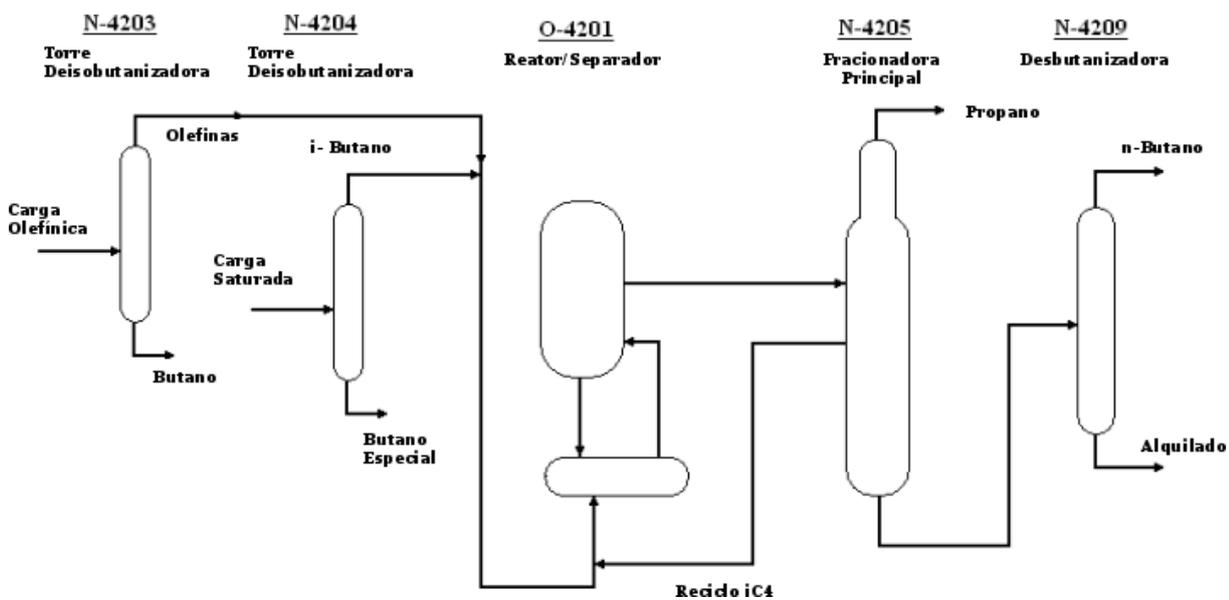


Figura 5.1: Fluxograma simplificado do processo de alquilação.

Neste processo, há duas grandes motivações econômicas, que são:

- Minimizar perdas de isobutano: a disponibilidade de iC4 na refinaria é inferior à capacidade de produção da unidade, e a deficiência de iC4 é compensada com a compra no mercado externo. Este fato faz com que seja fundamental evitar a perda de iC4, pois todo o iC4 é convertido no reator. As fontes de perdas são o iC4 no fundo das torres deisobutanizadora e da fracionadora principal.
- Minimização do consumo de energia: esta unidade é grande consumidora de energia, pois há um elevado reciclo de iC4. Normalmente esta unidade opera com uma razão de reciclo de 13:1 ou superior. E a redução deste reciclo sem perda de eficiência resulta em um menor consumo de energia.

As colunas N-4203 e N-4204 operam em paralelo alternando em dois modos, em função da natureza de suas cargas. Os modos são os seguintes:

Operação com carga saturada: neste modo a torre recebe GLP saturado de tanque.

Sua composição típica é de 3% de C3, 25% de nC4 e 72% de iC4. O objetivo desta operação é obter uma corrente de iC4 no topo, com uma pureza mínima de 97% com a mínima perda possível de iC4 no fundo (menor que 5%). Além disso, deseja-se obter o iC4 otimizando o consumo de energia. Para minimizar a perda de iC4 no fundo, deve-se controlar o sistema de forma a ter uma vazão de destilado compatível com a quantidade de iC4 na carga. Isto deve ser feito monitorando a perda de iC4 através de inferências ou por analisadores em linha. Este controle de perdas é efetuado pelo controlador de temperatura do prato 68, que altera diretamente a carga térmica do refeedor e pelo controlador de pureza do destilado através do refluxo do topo. Quando a torre opera alimentando diretamente o reator, é fundamental controlar a contaminação de nC4 no máximo de 3%.

Operação com carga olefínica: neste modo a torre recebe GLP olefínico de tanque. Sua composição típica é de 60% de oC4, 10% de nC4 e 30% de iC4. O objetivo desta operação é obter uma corrente com uma relação iC4/oC4 próxima da estequiométrica no topo (em torno de 1,25 a 1,30), com uma quantidade mínima de inerte (nC4) e produzir com a mínima perda possível de iC4 no fundo. Além disso, também se deseja obter o iC4 otimizando o consumo de energia. A operação é semelhante ao modo saturado. Controla-se a temperatura do prato 68 para reduzir as perdas de iC4 no fundo, e regula-se a separação através do refluxo de topo. O controle da relação estequiométrica no destilado requer um esforço muito grande de fracionamento, pois os pontos de ebulição normais (NBP - Normal Boiling Point) dos principais componentes são bem próximos (nC4 - NBP 0°C; oC4 - NBP 6°C; iC4 - NBP 11°C) e a perda de iC4 no fundo é mais elevada.

Há dois tipos básicos de transições de carga, mudança de carga saturada para olefínica e *vice-versa*. Na transição de carga, ajustam-se o refluxo de topo, a temperatura do prato 68 e a retirada de destilado de forma a especificar o produto de topo e controlar a perda de iC4 no fundo. O destilado deve ter uma pureza mínima de 97% de iC4 com carga saturada, enquanto que tem de 55 a 65% de iC4 quando se está operando com carga olefínica, especificando a relação estequiométrica. Isto representa uma mudança muito grande na operação. Além disso, as composições das cargas olefínicas são muito heterogêneas, podem variar muito de uma esfera para outra. Isto acarreta em um reajuste no processo quando se muda de um tanque de GLP para outro.

5.2 O Modelo

A seguir, são apresentadas as considerações realizadas na confecção do modelo para a coluna da unidade produtora de gasolina de aviação (UGAV) da Refinaria Presidente

Bernardes de Cubatão (RPBC). A coluna em questão foi montada com a seguinte estrutura de equipamentos:

- 80 estágios de equilíbrio (igual ao número de pratos reais);
- um condensador com dinâmica;
- um refeedor estacionário;
- um tanque de armazenamento no fundo da torre, abaixo do prato 01 (numeração da base para o topo);
- dois separadores de corrente (splitter), para a corrente de produto de fundo e topo;
- uma bomba na corrente de refluxo.

Foram também implementadas as seguintes estruturas de controle:

- Controle de nível do vaso de fundo da coluna através da manipulação da vazão do produto de fundo;
- Controle da temperatura do prato 68 da coluna manipulando a carga térmica do refeedor;
- Controle de pressão do condensador através da manipulação da carga térmica do condensador;
- Controle de nível do condensador pela manipulação da vazão do produto de topo.

Na operação em carga olefínica, não foi implementada a estrutura de controle da composição do destilado pelo refluxo. A vazão de refluxo foi deixada em malha aberta.

O fluxograma do processo, com as estruturas de controle, pode ser visto na Figura 5.2.

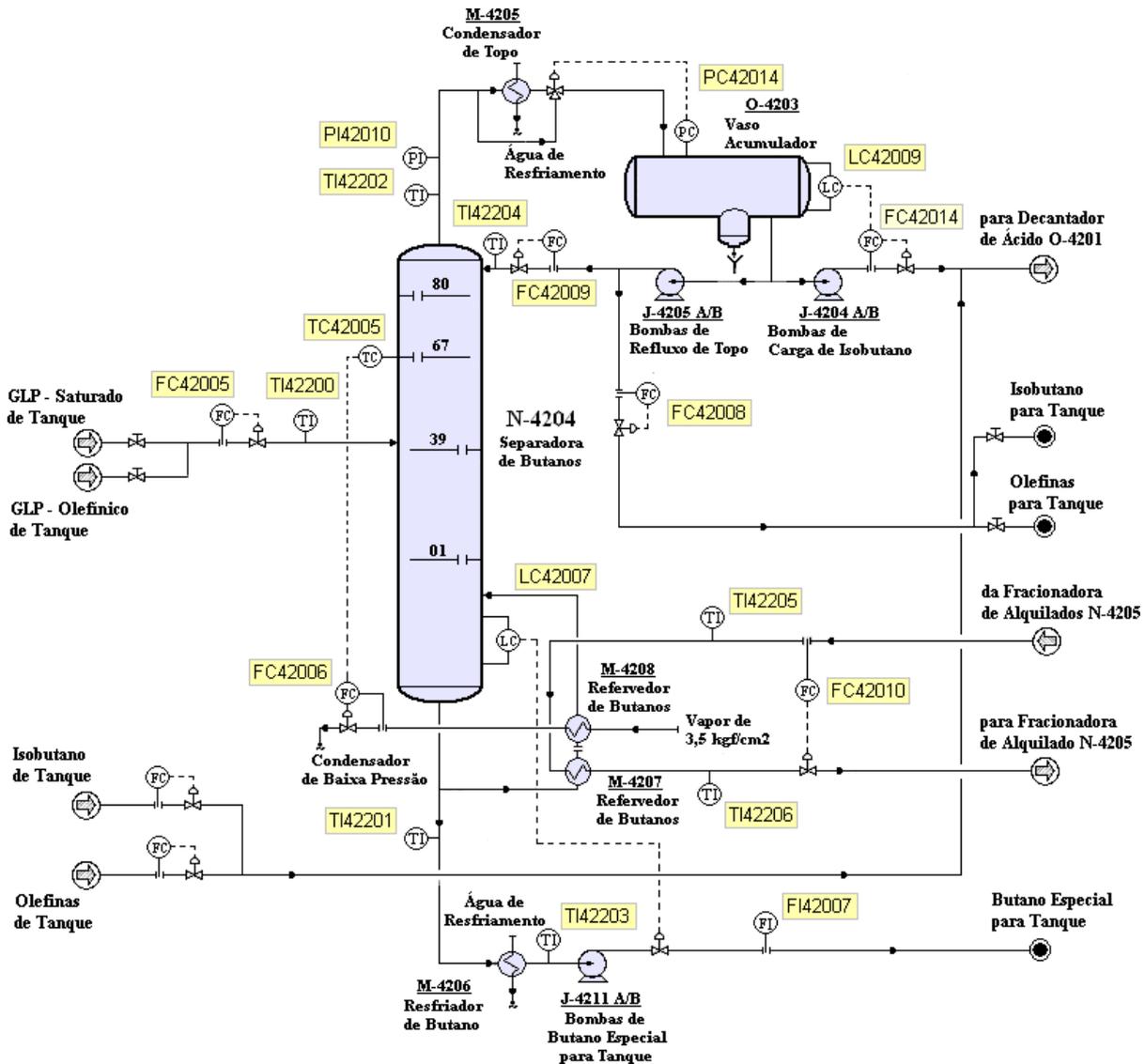


Figura 5.2: Fluxograma de processo da coluna.

Utilizando os recursos de modelagem oferecidos pelo simulador EMSO, o modelo da torre N-4203 foi construído através do conceito de composição (derivado da Programação Orientada a Objetos, OOP). Todas as unidades da coluna, isto é, estágios de equilíbrio, trocadores de calor, *splitters*, etc, foram modeladas e testadas. Assim, foi gerado um conjunto de modelos que conectados entre si formam o modelo de todo o

sistema de separação em análise. Os modelos utilizados foram apresentados no Capítulo 3.

Algumas adaptações foram necessárias aos modelos apresentados anteriormente, principalmente no modelo de refervedor. Conforme informações vindas da PETROBRAS, os refervedores do fundo, tratados aqui como se fossem um só, não vaporizam totalmente a corrente de líquido que passa por ele, voltando para a coluna uma corrente composta por uma mistura de líquido e vapor. Na planta real, não existe medição das condições de temperatura e pressão desta corrente que sai do refervedor, inviabilizando um cálculo simplificado da quantidade de líquido não vaporizado e sua vazão. Para contornar este problema, duas alternativas foram propostas.

A primeira seria o cálculo de um *flash PH*, pois a entalpia da corrente de saída pode ser calculada corretamente através do balanço de energia tendo o calor que é adicionado ao refervedor, e a queda de pressão é um dado disponível. Com as condições corretas de entalpia e pressão o cálculo de um *flash PH* resolveria o problema, porém este tipo de rotina demanda uma quantidade razoável de tempo e não possui a robustez desejada, levando a falhas de integração.

A segunda alternativa seria a não estimativa das condições de temperatura e fração vaporizada da corrente que sai do refervedor. Deste modo, valores arbitrários são atribuídos a estas variáveis e as mesmas permanecem com os mesmos valores durante toda a simulação. A maior consequência desta aproximação é a falta de informação sobre a corrente que retorna para o fundo da coluna.

Com estas dificuldades, o modelo de refervedor estacionário foi modificado. Seu equacionamento é mostrado a seguir:

Balanço de massa:

$$F_{in}^L = F_{out}^V \quad (5.1)$$

$$x_{in_i} = y_{out_i} \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (5.2)$$

Balço de energia:

$$F_{in}^L \cdot h_{in}^L + Q = F_{out}^V \cdot h_{out}^V \quad (5.3)$$

Queda de pressão:

$$\Delta P = P_{in}^L - P_{out}^V \quad (5.4)$$

“Falsa” Fração vaporizada:

$$v = 1 \quad (5.5)$$

“Falsa” Temperatura:

$$T_{out}^V = 300 \text{ K} \quad (5.6)$$

Como visto na Equação 5.6, a temperatura fornecida pelo refervedor foi especificada (em um valor arbitrário) para que a equação do balanço de energia calculasse a entalpia da corrente corretamente. Essa opção, de calcular a entalpia corretamente ao invés da temperatura, se deve ao fato de que a entalpia desta corrente é utilizada pelo balanço de energia do prato superior, já a temperatura é só utilizada para o cálculo das propriedades físicas; sendo mais importante para o modelo a predição da entalpia que da temperatura.

A não-utilização de uma rotina de *flash PH* traz vantagens e desvantagens. A principal desvantagem é a não-predição correta das condições da corrente que volta para o fundo da coluna (quantidade de líquido, temperatura e vazão). Em contrapartida, sem a adição da rotina de *flash*, a simulação fica significativamente mais eficiente, isto é, mais rápida, o que é de suma importância para a utilização do modelo em estudos de otimização, por exemplo.

O topo da coluna real também foi modificado. Os dois condensadores e o vaso de acúmulo do topo foram substituídos por um único condensador com dinâmica. Conseqüentemente, a estrutura de controle de pressão do vaso original da planta foi modificada. Ao invés da pressão do topo ser controlada através de um *hot bypass* a pressão do condensador é controlada pela sua carga térmica, que tem o mesmo efeito final no balanço de energia. Na unidade real, parte do vapor que sai do topo da coluna não passa pelo condensador. Este vapor vai direto para o vaso de acúmulo e a quantidade de vapor injetada diretamente neste vaso controla a sua pressão. Este é o chamado *hot bypass*. Optou-se por não modelar esta estrutura, simplificando o topo da coluna.

5.3 A Simulação

Para a execução da simulação da coluna N-4203, utilizou-se o pacote termodinâmico VRTherm (VRTECH, 2005). Considerando a mistura em questão e os modelos disponíveis no VRTherm, restam como modelos termodinâmicos elegíveis:

- PR
- SRK
- UNIFAC

Para a escolha do modelo a ser utilizado foram utilizados dados experimentais de misturas binárias para alguns dos componentes presentes na carga da coluna. A Figura 5.3 e Figura 5.4 apresentam os resultados dos modelos para as misturas de 1-buteno + n-butano (LAURANCE; G.W.SWIFT, 1974) e n-pentano + propano (SAGE; W.N.LACEY, 1940), respectivamente.

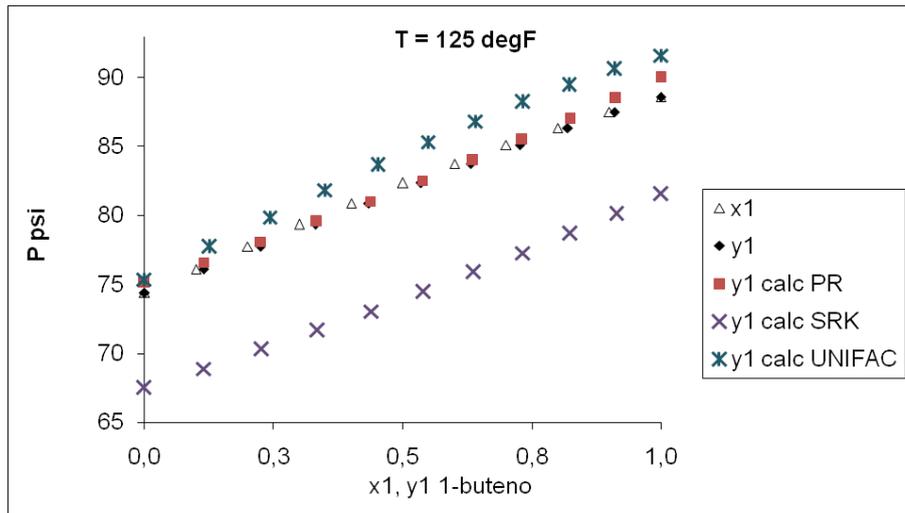


Figura 5.3: Comparação de modelos para a mistura 1-buteno + n-butano.

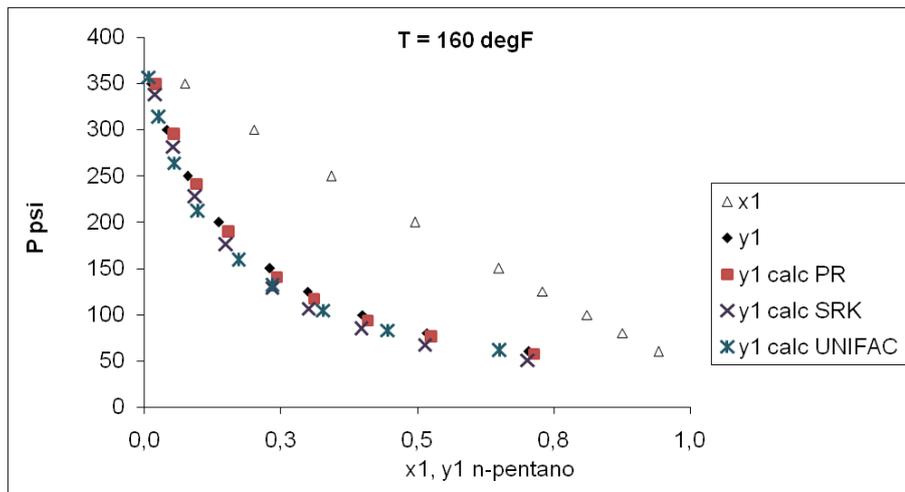


Figura 5.4: Comparação de modelos para a mistura n-pentano + propano.

Como pode ser visto nas figuras, o modelo de PR foi o que mais se adequou para ambas as misturas. Este modelo considera a regra de mistura clássica (GAO et al., 2003). Sendo assim, as simulações da coluna deisobutanizadora foram realizadas com a equação cúbica de estado de Peng-Robinson.

5.4 Resultados

As simulações realizadas foram comparadas com a resposta de outros simuladores comerciais e também com dados reais de operação da coluna com carga olefínica. Tanto o comportamento dinâmico como a resposta estacionária foram analisadas e os resultados são apresentados a seguir.

5.4.1 Comparação com Simuladores Comerciais

De posse de dados de operação da torre, alguns pontos foram analisados para serem utilizados nos testes do modelo. O que se percebeu foi que os dados apresentavam problemas quanto aos balanços de massa, principalmente na composição de alguns componentes ocasionando problemas na validação. Para contornar este problema, foi realizada uma reconciliação de dados com um modelo simplificado, apenas com balanços de massa. Por não se tratar do foco principal deste trabalho, detalhes da reconciliação de dados realizada serão omitidos, detalhes sobre a técnica utilizada podem ser encontrados em Narasimhan e Jordache (1999).

Para a comparação da resposta estacionária foi utilizado um ponto de operação estável dentro do conjunto de dados obtido. Não foi utilizada nenhuma técnica específica para detecção de um ponto estacionário, apenas a visualização gráfica. Os dados da condição de alimentação, com as devidas correções fornecidas pela reconciliação, são mostrados na Tabela 5.1.

Foi realizada uma comparação dos resultados estacionários obtidos no EMSO com os resultados fornecidos pelo simulador estacionário de processos Aspen Plus. Vale ressaltar que o estágio 0 (zero) trata-se do refeedor, os estágios 1 a 80 são os pratos da

Tabela 5.1: Condições da alimentação.

Dados especificados da carga	original	reconciliado	erro rel.(%)
Vazão (<i>kmol/h</i>)	264,28	261,09	-1,2
Temperatura (<i>°C</i>)	30,25	30,25	0,00
Composição (% mol)			
C2	0	0	0
C3=	0,66	0,43	-34,8
C3	1,03	0,79	-23,3
1C4=	13,11	13,44	2,5
iC4=	19,79	20,36	2,9
t2C4=	15,23	14,78	-3,0
c2C4=	11,15	10,54	-5,5
iC4	25,61	26,43	3,2
nC4	12,77	12,61	-1,3
iC5	0,06	0,05	-16,7
nC5	0	0	0
1,3C4==	0,49	0,49	0,0
C6	0,10	0,08	-20,0

coluna com a contagem começando pelo fundo e o estágio 81 refere-se ao condensador. Esta convenção foi adotada por ser a utilizada na planta real. As Figuras 5.5 a 5.7 mostram os resultados desta comparação.

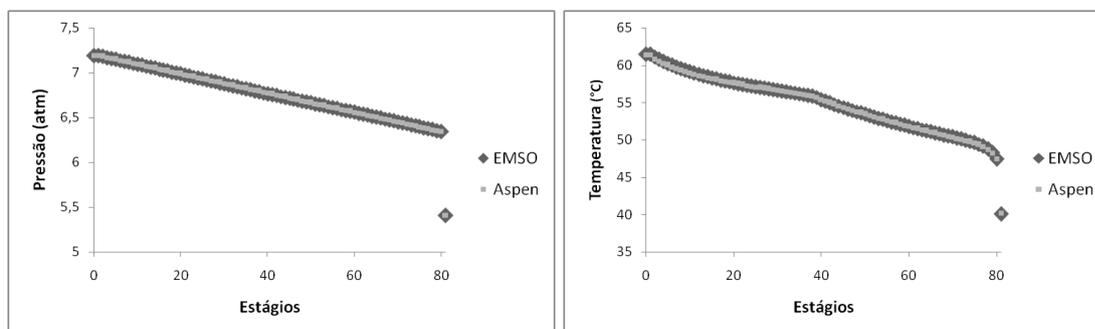


Figura 5.5: Perfil de pressão e temperatura ao longo da coluna.

Pode-se observar que os dois simuladores apresentaram resultados similares. Em ambas as simulações foi utilizada a equação cúbica de estado de Peng-Robinson para os cálculos termodinâmicos.

Após a comparação da resposta estacionária foram realizadas várias simulações

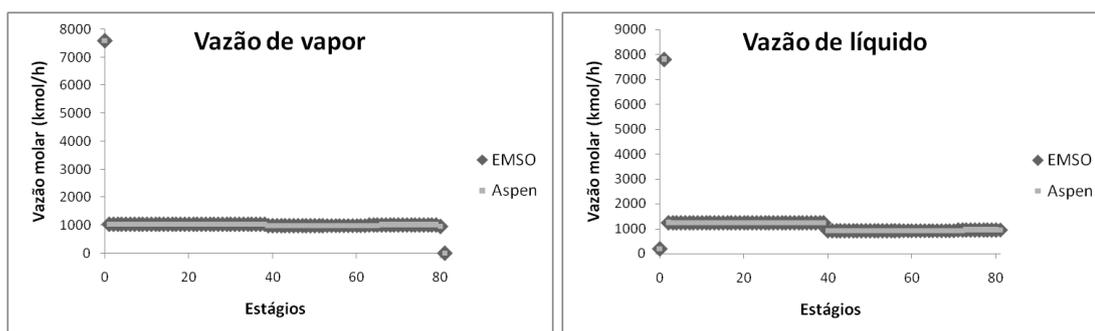


Figura 5.6: Vazão de vapor e líquido ao longo da coluna.

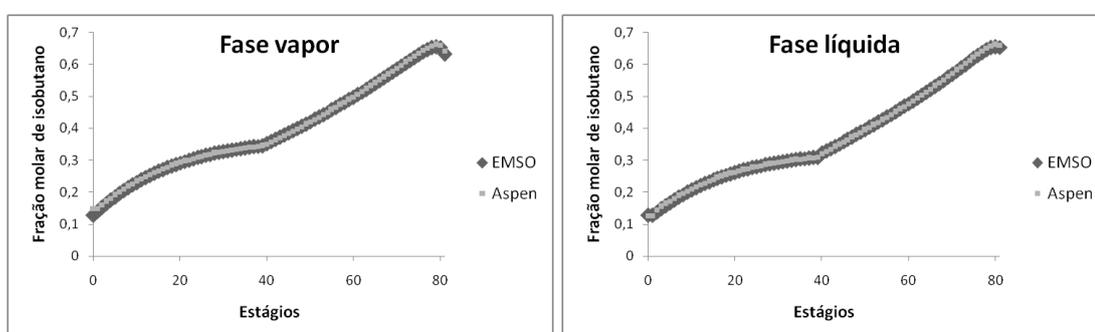


Figura 5.7: Fração molar de isobutano na fase vapor e líquida ao longo da coluna.

para averiguar o comportamento dinâmico do modelo. Realizou-se um teste onde foi imposto um degrau de 20% na vazão de alimentação da coluna e foram simulados 600 minutos de operação. Este experimento também foi realizado em outro software comercial, o Aspen Dynamics, e os resultados foram comparados. O desempenho do simulador EMSO frente ao outro simulador foi muito superior. Enquanto o simulador EMSO realizou a simulação em 106 segundos, o simulador da Aspen levou 4500 segundos, ou seja, o Aspen Dynamics foi 42 vezes mais lento na resolução do mesmo problema. A seguir, nas Figuras 5.8 a 5.15, são apresentados os gráficos gerados com a comparação dos dois simuladores. Novamente observa-se a semelhança nos resultados, sendo a maior diferença percebida na temperatura do condensador, Figura 5.13, com um desvio máximo de $0,3^{\circ}C$ ($< 1\%$).

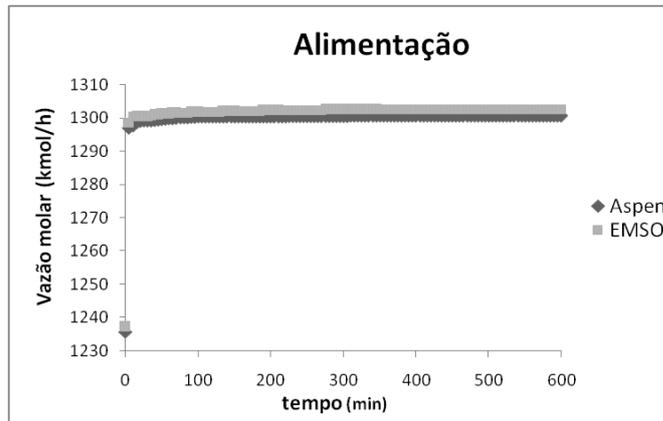


Figura 5.8: Vazão molar de líquido deixando o prato de alimentação.

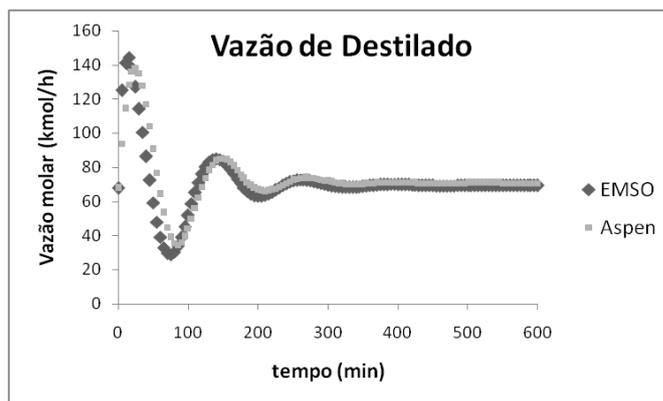


Figura 5.9: Comparação da vazão de destilado.

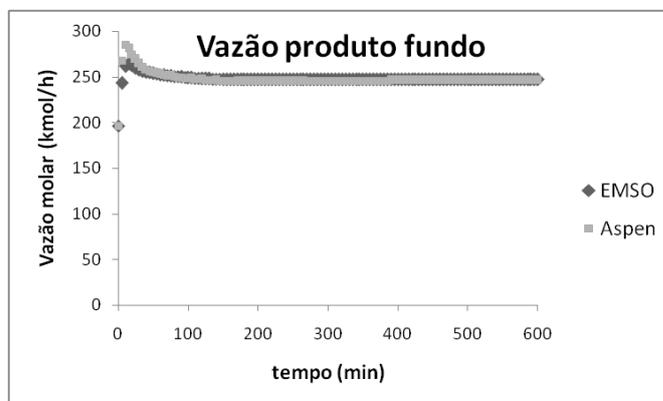


Figura 5.10: Comparação da vazão de produto de fundo.

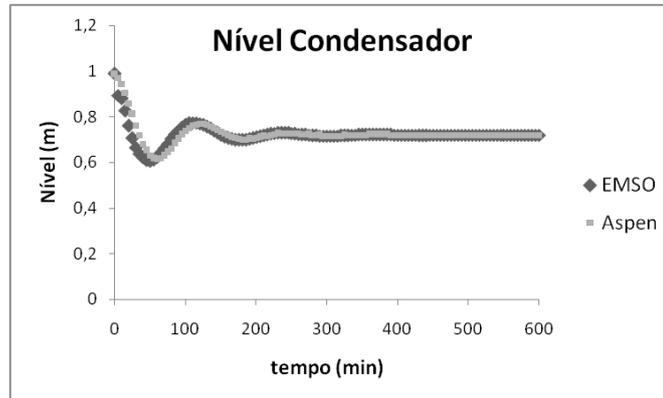


Figura 5.11: Variações no nível do condensador.

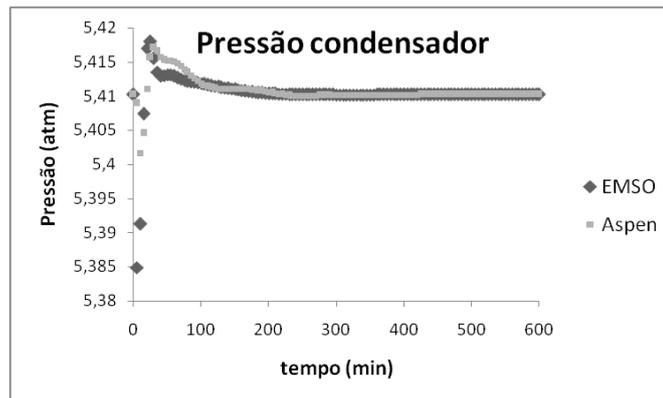


Figura 5.12: Comparação da pressão no condensador.

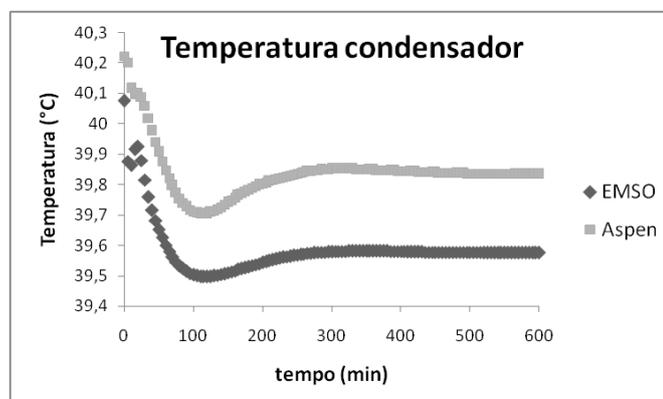


Figura 5.13: Comparação da temperatura do condensador.

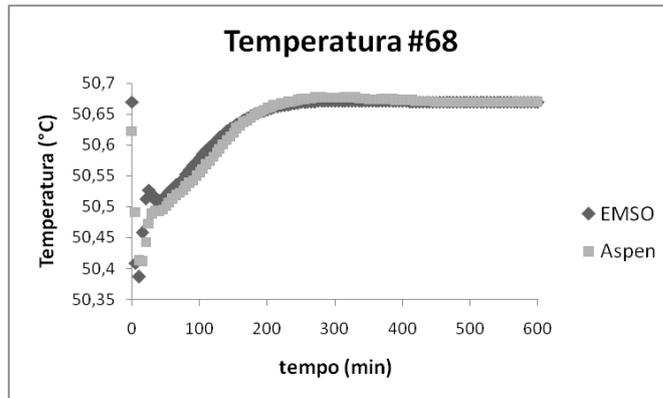


Figura 5.14: Comparação da temperatura do prato 68.

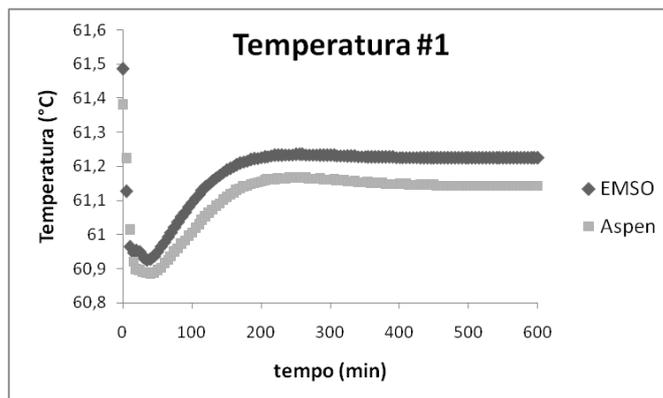


Figura 5.15: Comparação da temperatura do prato 1.

5.4.2 Validação Estacionária

Os resultados da validação estacionária com os dados de operação reais da planta são mostrados nas tabelas a seguir. A mesma condição da carga da coluna apresentada na Subseção 5.4.1 foi utilizada. As variáveis em negrito correspondem a especificações da simulação e variáveis controladas. Os parâmetros α e β , presentes nas correlações de hidrodinâmica, e a eficiência de Murphree E_{MV} serviram de parâmetros de ajuste da resposta do modelo com os dados experimentais. Os valores atribuídos aos parâmetros foram 0,085, 0,6 e 0,5, respectivamente. As condições obtidas no topo da torre são mostradas na Tabela 5.2 enquanto os resultados do fundo da coluna são mostrados na Tabela 5.3.

Tabela 5.2: Comparação dos resultados da simulação com dados do topo da coluna.

	Planta	Simulação	Erro relativo (%)	Erro absoluto
Prato 80				
Pressão (<i>atm</i>)	6,3	6,34	0,63	0,04
Temperatura ($^{\circ}C$)	46,77	47,47	1,50	0,7
Vaso O-4250				
Pressão (<i>atm</i>)	5,41	5,41	0,00	0,00
Temperatura ($^{\circ}C$)	40,48	40,08	-0,99	-0,4
Vazão refluxo (<i>kmol/h</i>)	888,9	888,9	0,00	0,00
Vazão produto (<i>kmol/h</i>)	72,79	67,69	-7,0	-5,1
Composição (% mol)				
C2	0,00	0,00	0,00	0,00
C3=	1,45	1,67	15,17	0,22
C3	2,66	3,07	15,41	0,41
1C4=	9,31	9,63	3,44	0,32
iC4=	18,81	19,18	1,97	0,37
t2C4=	0,53	0,35	-33,96	-0,18
c2C4=	0,26	0,08	-69,23	-0,18
iC4	65,92	65,32	-0,97	-0,64
nC4	0,53	0,46	-13,21	-0,07
iC5	0,00	0,00	0,00	0,00
nC5	0,00	0,00	0,00	0,00
1,3C4==	0,53	0,24	-54,72	-0,29
C6	0,00	0,00	0,00	0,00
Razão iC4/oC4	2,14	2,11	-1,19	-0,03

Tabela 5.3: Comparação dos resultados da simulação com dados do fundo da coluna.

	Planta	Simulação	Erro relativo (%)	Erro absoluto
Prato 1				
Temperatura ($^{\circ}C$)	62,69	61,5	-1,90	-1,19
Vazão produto ($kmol/h$)	188,30	193,40	2,71	5,1
Composição (% mol)				
C2	0,00	0,00	0,00	0,00
C3=	0,00	0,00	0,00	0,00
C3	0,00	0,00	0,00	0,00
1C4=	15,19	14,78	-2,70	-0,41
iC4=	21,02	20,8	-1,05	-0,22
t2C4=	20,82	19,81	-4,85	-1,01
c2C4=	14,9	14,18	-4,83	-0,72
iC4	9,68	12,8	32,23	3,12
nC4	17,73	16,87	-4,95	-0,86
iC5	0,07	0,07	0,00	0,00
nC5	0,00	0,00	0,00	0,00
1,3C4==	0,48	0,58	20,83	0,1
C6	0,11	0,11	0,00	0,00

Como pode ser observado nas tabelas, os resultados da validação foram satisfatórios. Vale ressaltar, que os maiores desvios da planta, representados pelos maiores erros relativos sempre correspondem a erros absolutos pequenos. Este é o caso dos desvios nas composições dos componentes em menor quantidade na mistura. Além disso, cabe lembrar que a comparação foi realizada com dados reconciliados para as vazões e composições, mas sem correção alguma para as temperaturas e pressões. O bom resultado para estas variáveis, as quais não foram corrigidas, reforça a qualidade do modelo.

5.4.3 Validação Dinâmica

Com o modelo e seus parâmetros ajustados através da validação estacionária, foram realizadas várias simulações para averiguar se o comportamento dinâmico do modelo se assemelha ao comportamento da planta.

Para esta verificação foram utilizados dados de um experimento com mais de 8 dias de duração. Neste experimento, variações simultâneas na vazão de alimentação, sua composição e na vazão de refluxo foram executadas. As perturbações nas vazões são apresentadas na Figura 5.16 e na Figura 5.17. Além destas perturbações, a temperatura do prato 68, que é controlada pelo calor fornecido no refeedor, também foi seguida, como pode ser visualizado na Figura 5.18.

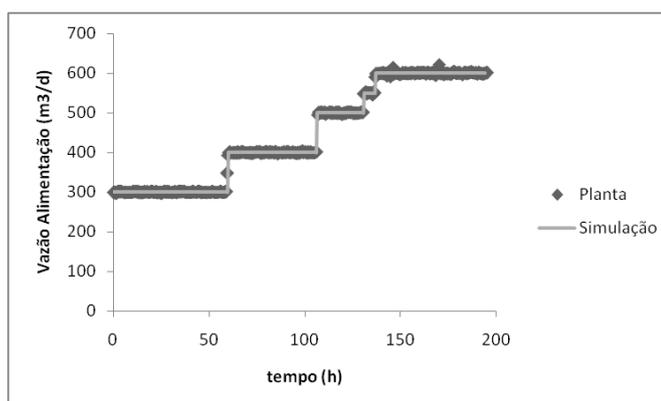


Figura 5.16: Perturbações na vazão de alimentação.

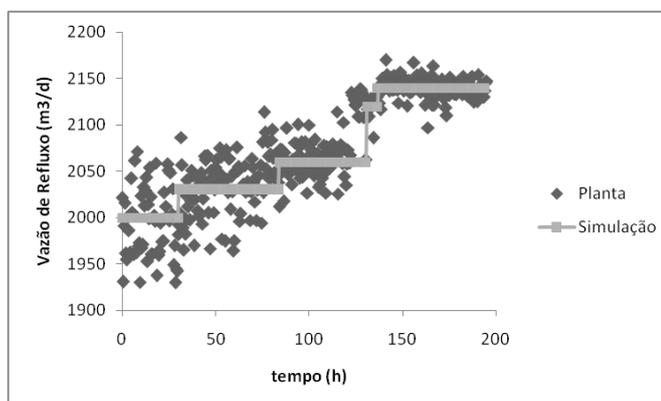


Figura 5.17: Perturbações na vazão de refluxo.

Foram observadas as variações e tendências das temperaturas do topo e fundo da coluna, a pressão do topo, a vazão do produto do fundo e o teor de isobutano no destilado, o principal componente da mistura, durante a simulação. Os resultados são apresentados em gráficos das variações destas grandezas ao longo da simulação comparados com as variações da planta. Estes resultados estão nas Figuras 5.19 a 5.24.

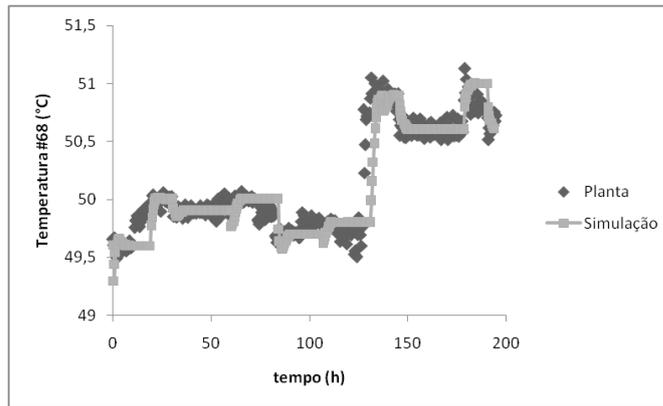


Figura 5.18: Temperatura do prato 68 ao longo da simulação.

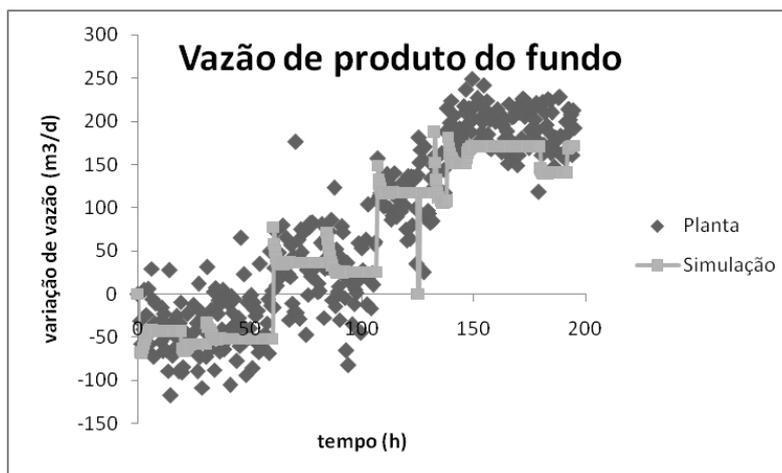


Figura 5.19: Vazão de produto de fundo ao longo da simulação.

Pode-se perceber que as maiores discrepâncias entre o modelo e a planta foram obtidas nas temperaturas do topo da coluna (Figura 5.22) e no condensador (Figura 5.24). Provavelmente, a causa está em alguma perturbação não-medida e na simplificação da modelagem do topo da coluna e de sua estrutura de controle do *hot bypass*. Além disso, a condição inicial do experimento foi considerada como sendo um ponto estacionário de operação, o que provavelmente não é verdade. Sendo assim, o modelo e a unidade real não partem com o mesmo histórico de operação, o que atrapalha o desempenho

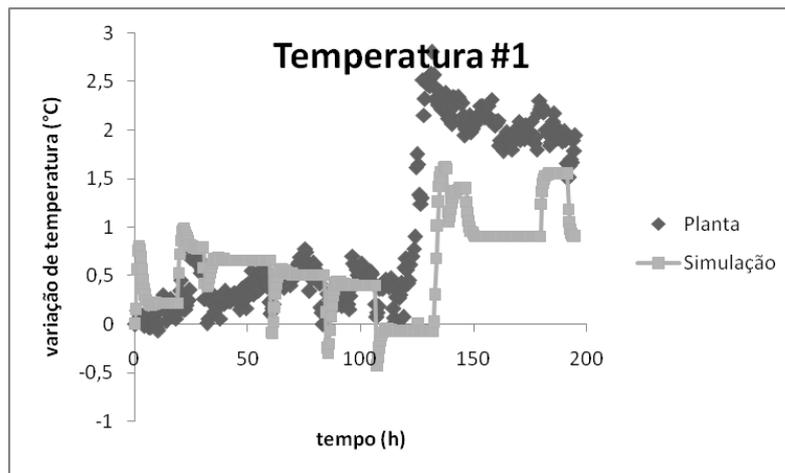


Figura 5.20: Temperatura do prato 1 ao longo da simulação.

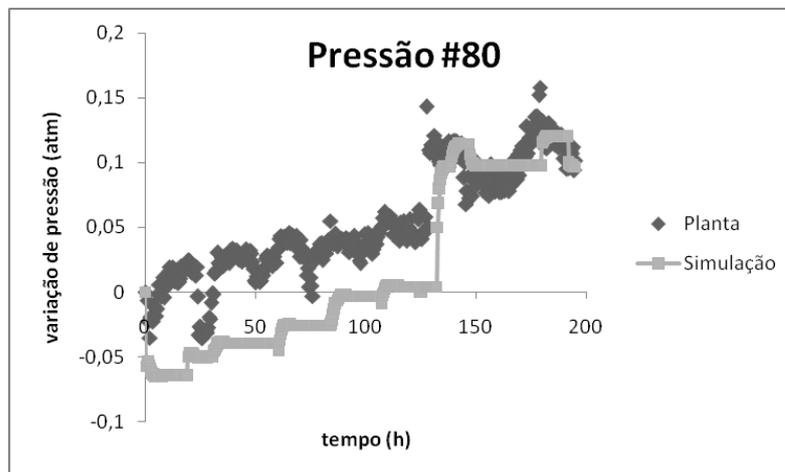


Figura 5.21: Pressão no prato 80 ao longo da simulação.

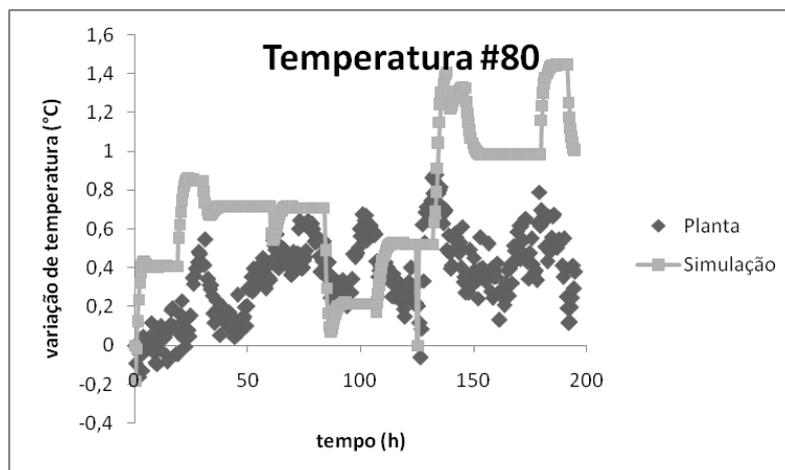


Figura 5.22: Temperatura do prato 80 ao longo da simulação.

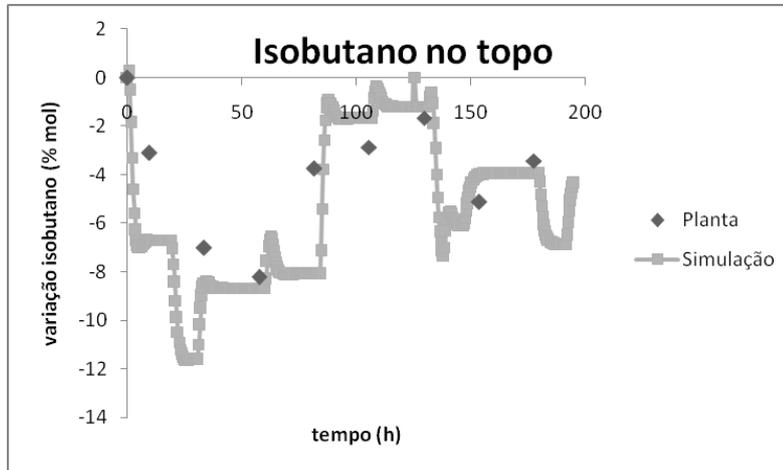


Figura 5.23: Teor de isobutano no topo ao longo da simulação.

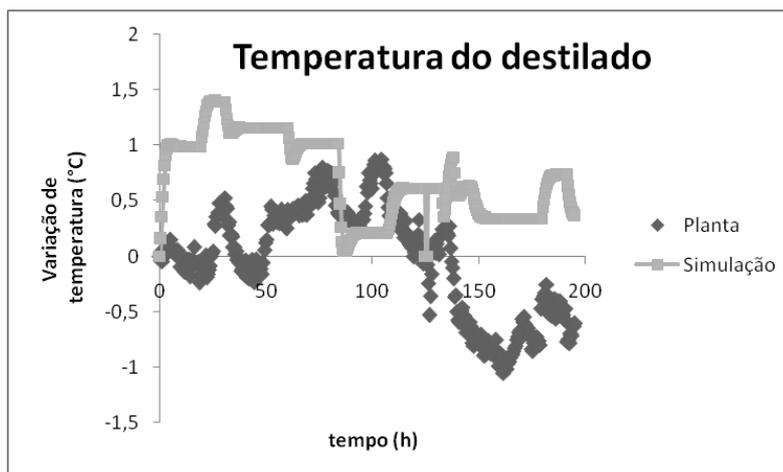


Figura 5.24: Temperatura do destilado ao longo da simulação.

do modelo. Mesmo assim, as diferenças foram pequenas e pode-se dizer que o modelo representa bem o comportamento dinâmico da unidade real. Deve-se considerar ainda, o fato de que pequenas modificações na composição de alimentação da coluna geram consideráveis alterações na temperatura e pressão do topo da coluna e condensador; e como já mencionado na validação estacionária, os dados de composição fornecidos contêm grande incerteza, pois não respeitam os balanços de massa.

5.5 Considerações Finais

Neste capítulo, foi apresentada a aplicação do modelo desenvolvido a uma unidade real, uma coluna deisobutanizadora da PETROBRAS. Algumas adaptações foram necessárias no modelo do refeedor e a modelagem dos equipamentos do topo também foi simplificada. A coluna é composta por 80 pratos e separa isobutano de uma mistura de 13 componentes. O sistema gerado e resolvido pelo simulador EMSO é composto por mais de 6300 equações, o que é considerado um sistema de grande escala. Apesar do elevado número de equações, a simulação de 8 dias de operação não levou mais de 19 minutos, utilizando-se um computador Pentium IV 2.8 GHz.

Os resultados da validação estacionária e dinâmica foram satisfatórios. O modelo é capaz de representar bem a tendência da planta frente a perturbações na carga e refluxo. Além dos resultados do modelo, outro ponto importante é a eficiência do simulador EMSO. Grandes simulações podem ser realizadas com uma grande quantidade de descontinuidades em um tempo aceitável. Assim, pode-se concluir que este modelo pode ser utilizado para diversas aplicações, desde simulações, treinamento de operação até estimativas e otimizações.

Capítulo 6

Conclusões

Modelos matemáticos de colunas de destilação podem ser classificados de acordo com o seu grau de detalhamento: se possuem predição da composição, temperatura e vazões para cada prato, os chamados modelos rigorosos, ou se são compostos por uma descrição global da coluna utilizando um menor número de variáveis, baseados em algum tipo de interpolação, os modelos reduzidos. Neste trabalho, foram apresentadas as diversas formas de modelagem de sistemas de separação e concluiu-se que a escolha das considerações simplificativas varia com a aplicação do modelo. Em estudos onde são necessárias simulações repetitivas, como em otimizações, os modelos reduzidos podem ser os indicados. Mas, em estudos de partidas e paradas de colunas de destilação é importante que o comportamento dinâmico do sistema seja bem representado levando ao uso de modelos rigorosos completos.

Na linha da modelagem baseada no equilíbrio termodinâmico entre as fases líquida e vapor, foram desenvolvidos todos os modelos necessários para a confecção de um modelo genérico de coluna de destilação. Os modelos foram implementados no simulador dinâmico de processos EMSO utilizando seu ambiente de modelagem e sua linguagem própria. Os modelos gerados neste estudo fazem parte da biblioteca EML

(EMSO Model Library). Esta biblioteca é distribuída no conceito de *software* livre, disponibilizando todos os modelos via internet e sem custo.

Um exemplo de uma coluna de destilação reativa serviu como ilustração para a aplicação dos modelos desenvolvidos neste trabalho em partidas de unidades de separação. Ao contrário da modelagem encontrada na literatura para esse tipo de sistema, a condição de equilíbrio termodinâmico entre as fases líquida e vapor foi considerada desde o início da simulação sem causar problemas de inicialização e integração, conforme alguns autores relatam. A partida de uma coluna vazia e fria foi simulada de acordo com três das estratégias convencionais encontradas na literatura. Como esperado, a partida realizada com refluxo total para a coluna apresentou um tempo de transientes maior que as demais. Além disso, o modelo apresentado se mostrou muito indicado para simulações de partida, uma vez que possíveis dificuldades para a determinação de seus principais parâmetros não afetam a análise do tempo de operação dinâmica.

Outro exemplo foi utilizado para a validação do modelo desenvolvido. Trata-se de uma coluna deisobutanizadora da PETROBRAS composta de 80 pratos que separa isobutano de uma mistura de 13 componentes. Algumas pequenas adaptações foram realizadas nos modelos e os resultados obtidos foram satisfatórios. Tanto a resposta estacionária quanto o comportamento dinâmico da unidade foram comparados. O problema gerou um sistema de mais de 6300 equações. Um período de 8 dias de operação com várias perturbações na carga e no refluxo da coluna foi simulado em cerca de 19 minutos de CPU. Conclui-se com isto que este modelo pode ser aplicado para os mais diversos fins, desde simulações de procedimentos de parada e partidas de unidades, até estimativas, otimizações e treinamento de operação.

Como perspectivas de trabalhos futuros, algumas melhorias podem ser feitas nos modelos apresentados. Para tornar o modelo de prato ainda mais genérico, pode ser

adicionada uma corrente material extra correspondente a uma retirada lateral. Isto permitiria a modelagem de colunas de destilação de petróleo sem utilizar separadores de correntes entre os estágios da coluna. A modelagem fiel do controle de pressão do topo da torre através do *hot bypass* também é um assunto interessante a ser estudado. Provavelmente esta implementação melhoraria a capacidade de predição do modelo principalmente nas condições do topo da coluna. Além disso, alguns assuntos importantes sobre a modelagem de sistemas de separação podem ser estudados. Sabe-se que na indústria, grande parte das colunas de destilação operam muito próximo do seu limite superior de capacidade. Assim, a previsão do fenômeno de inundação da torre e suas conseqüências na eficiência de separação se torna muito interessante. Além de colunas de destilação de pratos, as colunas recheadas também são muito utilizadas. A adaptação dos modelos apresentados nesta dissertação para a representação deste tipo de colunas deverá ser a continuidade deste trabalho.

Apêndice A

O Simulador EMSO

Para o desenvolvimento de modelos genéricos de colunas de destilação no simulador EMSO, alguns conceitos importantes derivados da programação orientada a objetos (OOP) foram incorporados tais como, composição e herança. A composição permite uma maior facilidade para combinar modelos existentes das maneiras mais variadas possíveis. Modelos que utilizam composição ficam mais enxutos e fáceis de acompanhar quando algum erro for detectado. O conceito de herança permite que características adicionais de modelos mais complexos sejam incorporadas com facilidade a modelos simplificados já existentes, isto é, alguns modelos podem herdar as características de outro e ter como informação adicional suas peculiaridades.

A.1 Modelagem Baseada em Equações x Sequencial Modular

Atualmente, quase todas as ferramentas computacionais utilizadas para modelagem e simulação de processos são baseadas na arquitetura seqüencial modular. Embora esta categoria de ferramenta esteja bem difundida na indústria, está se verificando uma tendência de migração para softwares com arquitetura de modelos baseados em equa-

ções. Isto se deve ao fato de um mesmo modelo poder ser utilizado para uma gama maior de aplicações (simulação estacionária ou dinâmica, otimização, estimação de parâmetros, síntese de processos) e à maior facilidade de incorporação de informações específicas a um modelo já existente. Um dos motivos para a falta de sucesso comercial de ferramentas baseadas em equações pode ser atribuído ao fato de que as mesmas não dispõem de um conjunto de modelos consistente para uso imediato dos usuários, dificultando a sua utilização inicial.

A.2 O simulador EMSO

EMSO é a sigla para **Environment for Modeling, Simulation and Optimization**. Trata-se de um ambiente gráfico completo onde o usuário pode modelar sistemas complexos, estacionários ou dinâmicos, apenas selecionando e conectando modelos. Adicionalmente, o usuário pode desenvolver novos modelos utilizando a linguagem de modelagem do EMSO apresentada na Subseção A.2.1, ou utilizar os modelos já existentes na biblioteca EML - EMSO Model Library.

EML é uma biblioteca de modelos aberta, ou seja, distribuída livremente e escrita na linguagem de modelagem do EMSO (SOARES, 2006). A linguagem de modelagem do EMSO é baseada no paradigma orientado a objetos e permite o desenvolvimento dos mais variados gêneros de modelos. Os principais aspectos desta linguagem serão apresentados nas seções a seguir.

A.2.1 Linguagem de Modelagem

A programação orientada a objetos (object-oriented programming, OOP) é parte do movimento em direção da utilização do computador como um meio de expressão ao invés de apenas máquinas de processamento de dados (ECKEL, 2000 apud SOARES, 2003). Dentre as suas principais características da OOP encontra-se a utilização dos conceitos de composição e herança:

- Herança: permite a derivação de modelos, ou objetos, a partir de um ou mais modelos/objetos base. A utilização da herança na linguagem da modelagem permite a extensão de modelos já existentes.
- Composição: torna possível a decomposição de um modelo em subcomponentes menores. Além disso, permite a descrição de uma estrutura de grandes modelos de uma maneira que reflete perfeitamente a estrutura real do sistema (TUMMESCHEIT et al., 1997).

A.2.1.1 *Model, Flowsheet e Device*

A linguagem de modelagem do simulador EMSO utiliza o paradigma orientado a objetos. É composta por três entidades principais: *Models*, *Devices* e *Flowsheets*.

Na linguagem do EMSO, um *Model* consiste em uma abstração matemática de um equipamento real de uma parte de processo. Cada modelo pode conter parâmetros, variáveis, equações, condições iniciais e até outros submodelos. *Models* podem ser baseados em outros modelos já existentes e funcionalidades extras podem ser adicionadas. Assim, os conceitos de composição e herança são suportados na criação de modelos.

Um *Device* é uma instância de um modelo e representa algum dispositivo real do processo em análise. Assim, um único modelo (*Model*) pode ser utilizado para representar vários *Devices* diferentes, que possuem a mesma estrutura porém parâmetros e especificações diferentes. *Devices* podem ser conectados entre si para formar um *Flowsheet*, que é uma abstração do processo em análise (SOARES; SECCHI, 2003)

A seguir, no Código A.1, pode ser visualizado um modelo de flash estacionário implementado na linguagem do EMSO:

Código A.1: Modelo de flash estacionário.

```

#*-----
* Model of a Steady State flash
*-----*#
Model flash_steady
PARAMETERS
outer PP as Plugin(Brief = "External Physical Properties", Type="PP");

VARIABLES
in Inlet as stream(Brief="Feed Stream");
out OutletL as liquid_stream(Brief="Liquid outlet stream");
out OutletV as vapour_stream(Brief="Vapour outlet stream");
in Q as heat_rate (Brief="Rate of heat supply");
vfrac as fraction;

EQUATIONS
"The flash calculation"
[vfrac, OutletL.z, OutletV.z] = PP.Flash(OutletV.T, OutletV.P, Inlet.
    z);

"Global Molar Balance"
Inlet.F = OutletV.F + OutletL.F;
"Vaporisation Fraction"
OutletV.F = Inlet.F * vfrac;

"Energy Balance"
Inlet.F*Inlet.h + Q = OutletL.F*OutletL.h + OutletV.F*OutletV.h;

"Thermal Equilibrium"
OutletV.T = OutletL.T;

"Mechanical Equilibrium"
OutletV.P = OutletL.P;
end

```

Para ilustrar os conceitos de *Flowsheet* e *Device*, é apresentado o Código A.2 que

representa a simulação de um vaso de separação:

Código A.2: Flowsheet para simulação do modelo do flash estacionário.

```
FlowSheet flashSteady_Test
PARAMETERS
PP as Plugin(Brief="Physical Properties",
  Type="PP",
  Components = ["1,3-butadiene", "isobutene", "n-pentane",
    "1-pentene", "1-hexene", "benzene"],
  LiquidModel = "PR",
  VapourModel = "PR"
);
NComp as Integer;

VARIABLES
Q as heat_rate (Brief="Heat supplied");

SET
NComp = PP.NumberOfComponents;

DEVICES
fl as flash_steady;
s1 as source;

CONNECTIONS
s1.Outlet to fl.Inlet;
Q to fl.Q;

SPECIFY
s1.Outlet.F = 496.3 * 'kmol/h';
s1.Outlet.T = 338 * 'K';
s1.Outlet.P = 507.1 * 'kPa';
s1.Outlet.z = [0.2379,0.3082,0.09959,0.1373,0.08872,0.1283];

fl.OutletL.P = 2.5 * 'atm';

#Q = 0 * 'kJ/h';
fl.OutletL.T = 315.06 * 'K';

OPTIONS
Dynamic = false;

end
```


Referências Bibliográficas

- BENALLOU, A.; SEBORG, D. E.; MELLICHAMP, D. A. Dynamic compartmental models for separation processes. *AIChE Journal*, v. 32, p. 1067–1078, 1986.
- BETLEM, B. H. L. Batch distillation column low-order models for quality program control. *Chemical Engineering Science*, v. 55, p. 3187–3194, 2000.
- BIARDI, G.; GROTTOLI, M. G. Development of a new simulation model for real trays distillation column. *Computers and Chemical Engineering*, v. 13, n. 4/5, p. 441–449, 1989.
- BRENNAN, K. E.; CAMPBELL, S. L.; PETZOLD, L. R. *Numerical Solution of Initial Value Problems in Differential-Algebraic Equations*. New York: North-Holland, 1989.
- BROOKS, B. A. *Modeling of a Distillation Column using Bond Graphs*. Dissertação (Mestrado) — The University of Arizona, 1993.
- CAMERON, I. T.; RUIZ, C. A.; GANI, R. A generalized model for distillation columns - ii - numerical and computational aspects. *Computers and Chemical Engineering*, v. 10, n. 3, p. 199–211, 1986.
- CHO, Y. S.; JOSEPH, B. Reduced order models for separation columns - iii - application to columns with multiple feeds and sidestreams. *Computers and Chemical Engineering*, v. 8, n. 2, p. 81–90, 1984.
- DIWEKAR, U. M.; MALIK, R. K.; MADHAVAN, K. P. Optimal reflux rate policy determination for multicomponent batch distillation columns. *Computers and Chemical Engineering*, v. 11, n. 6, p. 629–637, 1987.
- DOMINGUES, T. L. *Avaliação da eficiência de pratos valvulados com downcomer e pratos dualflow em colunas de destilação industriais*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, 2005.
- ECKEL, B. *Thinking in C++*. 2nd. ed. [S.l.]: Prentice Hall, 2000.
- ELGUE, S.; PRAT, L.; CABASSUD, M.; LANN, J. L.; CÉZERAC, J. Dynamic models for start-up operations of batch distillation columns with experimental validation. *Computers and Chemical Engineering*, v. 28, p. 2735–2747, 2004.
- FEEHERRY, W. F. *Dynamic Optimization with Path Constraints*. Tese (Doutorado) — Massachusetts Institute of Technology, June 1998.

- FLETCHER, R.; MORTON, W. Initialising distillation column models. *Computers and Chemical Engineering*, v. 23, p. 1811–1824, 2000.
- FORBES, R. J. *A Short History of the Art of Distillation*. [S.l.]: Leiden, Netherlands, 1948.
- GANI, R.; CAMERON, I. T. Extension of dynamic models of distillation columns to steady-state simulation. *Computers and Chemical Engineering*, v. 13, n. 3, p. 271–280, 1989.
- GANI, R.; RUIZ, C. A.; CAMERON, I. T. A generalized model for distillation columns - i - model description and applications. *Computers and Chemical Engineering*, v. 10, n. 3, p. 181–198, 1986.
- GAO, W.; JR., R. L. R.; GASEM, K. A. Alternate equation of state combining rules and interaction parameter generalizations for asymmetric mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 213, p. 19–37, 2003.
- HONGYAN, Z.; SHUYING, W.; RONGQI, Z.; ZHANTING, D. Mixing pool model for prediction of distillation tray efficiency with liquid entrainment. *Chemical Engineering Journal*, v. 88, p. 21–26, 2002.
- HSB Solomon Associates LLC. *2006 Worldwide Refining APC/Automation Performance Analysis - Part II: Special Topics*. [S.l.], 2007.
- HUMPHREY, J. L.; SIEBERT, A. F. Separation technologies: An opportunity for energy savings. *Chem. Eng. Progr.*, v. 88, n. 3, p. 32–41, 1992.
- HUSS, R. S.; WESTERBERG, A. W. Collocation methods for distillation design. 1. model description and testing. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 35, p. 1603–1610, 1996.
- KHOURY, F. M. *Multistage Separation Processes*. Third edition. [S.l.]: CRC Press, 2005.
- KLINGBERG, A. *Modeling and Optimization of Batch Distillation*. Dissertação (Mestrado) — Department of Automatic Control, Lund Institute of Technology, Lund, Sweden, fev. 2000.
- KOEIJER, G. M. de; KJELSTRUP, S. Application of irreversible thermodynamics to distillation. *Int. J. of Thermodynamics*, v. 7, n. 3, p. 107–114, September 2004.
- KOOIJMAN, H. A. *Dynamic Nonequilibrium Column Simulation*. Tese (Doutorado) — Clarkson University, February 1995.
- KOOIJMAN, H. A.; TAYLOR, R. Modelling mass transfer in multicomponent distillation. *The Chemical Engineering Journal*, v. 57, p. 177–188, 1995.
- LAURANCE, D. R.; G.W.SWIFT. *J.Chem.Eng.Data*, v. 19, p. 61, 1974.
- LEE, J.-H.; DUDUKOVIC, M. A comparison of the equilibrium and nonequilibrium models for a multicomponent reactive distillation column. *Computers and Chemical Engineering*, v. 23, p. 159–172, 1998.
- LOCKETT, M. J. *Distillation tray fundamentals*. New York: Press Syndicate of the University of Cambridge, 1986.
- MUSCH, H. E.; STEINER, M. Order reduction of rigorous dynamic models for distillation columns. *Computers and Chemical Engineering*, v. 17, n. Suppl., p. S311–S316, 1993.

- NARASIMHAN, S.; JORDACHE, C. *Data Reconciliation and Gross Error Detection: An Intelligent Use of Process Data*. [S.l.]: Gulf Professional Publishing, 1999. ISBN 0884152553.
- OLSEN, I.; ENDRESTOL, G. O.; SIRA, T. A rigorous and efficient distillation column model for engineering and training simulators. *Computers and Chemical Engineering*, v. 21, n. Suppl, p. S193–S198, 1997.
- OSORIO, D.; PÉREZ-CORREA, R.; BELANCIC, A.; AGOSIN, E. Rigorous dynamic modeling and simulation of wine distillations. *Food Control*, v. 15, p. 515–521, 2004.
- PINTO, J. C.; Biscaia Jr., E. C. Order reduction strategies for models of staged separation systems. *CCE*, v. 12, n. 3, p. 821–8318, 1988.
- PROCESS S. E. Ltd. *PML: Separation Library*. 107a Hammersmith Bridge Road, London W6 9DA, May 2004.
- REEPMEYER, F.; REPKE, J.-U.; WOZNY, G. Analysis of the start-up process for reactive distillation. *Chemical Engineering Technology*, v. 26, p. 81–86, 2003.
- REEPMEYER, F.; REPKE, J.-U.; WOZNY, G. Time optimal start-up strategies for reactive distillation columns. *Chemical Engineering Science*, v. 59, p. 4339–4347, 2004.
- ROFFEL, B.; BETLEM, B.; RUIJTER, J. de. First principles dynamic modeling and multivariable control of a cryogenic distillation column process. *Computers and Chemical Engineering*, v. 24, p. 111–123, 2000.
- RUIZ, C. A.; CAMERON, I. T.; GANI, R. A generalized model for distillation columns - iii - study of start-up operations. *Computers and Chemical Engineering*, v. 12, n. 1, p. 1–14, 1988.
- SAGE, B.; W.N.LACEY. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 32, p. 992, 1940.
- SOARES, R. de P. *Desenvolvimento de um Simulador Genérico de Processos Dinâmicos*. Dissertação (Mestrado) — PPGEQ- UFRGS, 2003.
- SOARES, R. de P. *EMSO Manual*. [S.l.], September 2006.
- SOARES, R. P.; SECCHI, A. R. Emso: A new environment for modelling, simulation, and optimisation. In: *ESCAPE 13th*. [S.l.]: Elsevier Science Publishers, 2003. v. 1, p. 947–952.
- SRIVASTAVA, R. K.; JOSEPH, B. Reduced-order models for separation columns - v. selections of collocation points. *Computers and Chemical Engineering*, v. 9, n. 6, p. 601–613, 1985.
- STEWART, W. E.; LEVIEN, K. L.; MORARI, M. Simulation of fractionation by orthogonal collocation. *Chemical Engineering Science*, v. 40, n. 3, p. 409–421, 1985.
- TUMMESCHEIT, H.; KLOSE, M.; ERNST, T. Modelica and smile - a case study applying object-oriented concepts to multi-facet modeling. In: *9th European Simulation Symposium ESS97*. [S.l.: s.n.], 1997.
- VRTECH. Vrtherm, a software to predict thermodynamic and physical properties of complex mixtures and pure substances. [Www.vrtech.com.br](http://www.vrtech.com.br). 2005.

WANG, L.; LI, P.; WOZNY, G.; WANG, S. A start-up model for simulation of batch distillation starting from a cold state. *Computers and Chemical Engineering*, v. 27, p. 1485–1497, 2003.

WIJN, E. F. Weir flow and liquid height on sieve and valve trays. *Chemical Engineering Journal*, v. 73, p. 191–204, 1999.

WOZNY, G.; LI, P. Optimisation and experimental verification of start-up policies for distillation columns. *Computers and Chemical Engineering*, v. 28, p. 253–265, 2004.

YASUOKA, H.; NAKANISHI, E. A convenient algorithm for the online optimum start-up operation of binary distillation. *Memoirs of the Faculty of the Engineering, Kobe University*, v. 29, p. 161–169, 1982.