



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# Análise da eficiência de recheio de uma coluna de separação de Etilbenzeno e Estireno

*Autor: Lucas Homem Nadler*

*Orientadora: Profª Drª Paula Bettio Staudt*

*Co-orientador: Prof Dr Rafael de Pelegrini Soares*

Porto Alegre, julho de 15

## Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Símbolos	vii
Lista de Abreviaturas e Siglas	ix
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Colunas de destilação	3
2.2 Torres recheadas	5
2.2.1 Eficiência do recheio na destilação – HETP	7
2.3 Equilíbrio de fases e Modelos termodinâmicos	10
2.3.1 Equações de estado	12
2.3.2 Modelos de $g^E$	13
2.3.3 Dados experimentais	13
3 Estudo de caso	14
3.1 Obtenção do estireno	14
3.2 Seção de destilação	15
3.3 Descrição da coluna estudada	15
4 Simulação da coluna	17
4.1 Escolha do modelo termodinâmico	17
4.2 Coleta de dados de planta	18
4.3 Simulação da coluna	19
5 Resultados e discussão	21
5.1 Escolha do modelo termodinâmico	21
5.2 Validação da simulação	25
5.3 Aumento da corrente de alimentação da coluna	26
5.4 Simulação da coluna para um novo recheio	27
6 Conclusões e Trabalhos Futuros	31
7 Referências	32

## **Agradecimentos**

Agradeço aos meus orientadores, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Paula Bettio Staudt e Prof Dr Rafael de Pelegrini Soares, pela oportunidade, atenção, orientação e paciência no desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos, que me apoiaram e ajudaram ao longo da realização deste trabalho, e, principalmente, no decorrer do curso.

A minha família, que sempre insistiu para que eu voltasse para faculdade e terminasse a graduação.

## Resumo

Recheios estruturados são muito utilizados atualmente em processos de separação. Seu uso é altamente recomendado em operações que se deseja baixa perda de carga e pouco tempo de residência no processo. Normalmente, a troca dos recheios antigos por novos de maior eficiência é uma excelente alternativa para ampliações das capacidades dos sistemas de separação.

Neste trabalho um estudo de caso foi realizado em uma coluna separadora de etilbenzeno e estireno de uma empresa petroquímica. Este estudo tem a intenção de avaliar a capacidade máxima da coluna de destilação com o recheio atual e, posteriormente, descobrir com que capacidades, isto é, com que vazão de alimentação se pode trabalhar substituindo este recheio por um de maior eficiência.

Primeiramente necessitou-se modelar e validar uma simulação da coluna para obter os mesmos resultados que os obtidos na planta. Com um modelo de coluna validado foi possível avaliar sua capacidade máxima sem comprometer a separação. Após esta análise, um novo recheio foi simulado partindo-se de dados de eficiência fornecidos pelo fabricante e um possível aumento de capacidade foi avaliado. Os resultados obtidos neste trabalho indicam que o recheio atual está próximo de sua capacidade máxima, mas ainda suporta um aumento de aproximadamente 14% da carga atual. As simulações executadas indicam que se poderia trabalhar com alimentações 40% maiores das praticadas atualmente caso o recheio seja trocado por um de maior eficiência.

## Lista de Figuras

Figura 1 - Principais tipos de torres de contato .....	3
Figura 2- Principais internos de uma coluna recheada .....	6
Figura 3- Principais recheios randômicos.....	6
Figura 4- Tipos de recheios estruturados fabricados pela Sulzer Chemtech .....	7
Figura 5- HETP em função do fator F para os recheios EX e DX .....	8
Figura 6- Reação principal na formação de ES a partir da desidrogenação de EB.....	14
Figura 7- Reações paralelas de formação de Tolueno e Benzeno na desidrogenação de EB .....	14
Figura 8- Fluxograma da seção de destilação da unidade produtora de estireno.....	15
Figura 9 - Eficiência de separação dos recheios Mellapak 250.Y/X e sua relação com o fator F .....	16
Figura 10- Temperaturas da coluna durante o período analisado.....	18
Figura 11- Pressões de topo e fundo da coluna durante período analisado .....	18
Figura 12 - Diagrama de fases para a mistura benzeno(1)/tolueno(2) a T=52°C.....	21
Figura 13 - Diagrama de fases para a mistura tolueno(1)/etilbenzeno(2) a P=200 mmHg	21
Figura 14 - Diagrama de fases para a mistura etilbenzeno(1)/estireno(2) a P=10 kPa.....	22
Figura 15 - Diagrama de fases para a mistura etilbenzeno(1)/estireno(2) a P=20 KPa .....	22
Figura 16 - Diagrama de fases para a mistura etilbenzeno(1)/estireno(2) a P=20 kPa.....	23
Figura 17 - Comparação entre dois conjuntos de dados experimentais para o diagrama de fases líquido-vapor da mistura etilbenzeno(1)/estireno(2) a P=100 mmHg.....	23
Figura 18 - Diagrama de fases para a mistura etilbenzeno(1)/estireno(2) a P=15 kPa.....	24
Figura 19 - Diagrama de fases para a mistura etilbenzeno(1)/estireno(2) a P=20 kPa.....	25
Figura 20 - Simulação da coluna no simulador de processos iiSE .....	25
Figura 21 -Eficiência de separação (HETP) dos recheios MellapakPlus 352.Y/602.Y em função do fator F .....	28
Figura 22 - Queda de pressão ao longo da coluna de destilação em função do valor de F para o recheio 352.Y.....	29

## Lista de Tabelas

Tabela 1- Vantagens e desvantagens relativas aos materiais constituintes dos recheios....	4
Tabela 2- Queda de pressão ( $\Delta P$ ) em equipamentos de contato líquido-gás.....	7
Tabela 3- Constante n para a estimação de HETP para recheios da Norton .....	9
Tabela 4- Parâmetro Attr para algumas equações de estado.....	12
Tabela 5- Composição da carga da seção de destilação .....	15
Tabela 6- Modelos testados para as misturas binárias ES, EB, TOL e BZ .....	17
Tabela 7- Composições das correntes de entrada e saída da C01 .....	19
Tabela 8- Composição de alimentação da coluna C01 expressa em percentagem mássica .....	19
Tabela 9 - Erros de cada modelo testado .....	24
Tabela 10 - Resultado das simulações para escolha do nº de pratos teóricos .....	26
Tabela 11 - Valores de F para diferentes cargas da coluna.....	27
Tabela 12 - Valores de F para diferentes vazões de alimentação para o recheio MellapakPlus 352.Y.....	30

## Lista de Símbolos

$\Delta P$	Queda de pressão
$Z$	Altura de leito necessária para se obter a separação equivalente a $N$ estágios teóricos
$F$	Fator $F$
$w_G$	Velocidade superficial do gás (m/s) relativa à coluna vazia
$\rho_G$	Massa específica do gás (kg/m <sup>3</sup> )
$\sigma_L$	Tensão superficial do líquido (mN/m)
$\mu_L$	Viscosidade do líquido (mPa.s)
$a_p$	Área superficial específica do recheio (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )
$n$	Constante para estimação de HETP para recheios Norton
$T$	Temperatura do sistema
$P$	Pressão do sistema
$P^L$	Pressão da fase líquida
$P^V$	Pressão da fase vapor
$T^L$	Temperatura da fase vapor
$T^L$	Temperatura da fase líquida
$\mu_i$	Potencial químico do componente $i$
$\mu_i^V$	Potencial químico do componente $i$ na fase vapor
$\mu_i^L$	Potencial químico do componente $i$ na fase líquida
$\mu_i^{GI}$	Potencial químico do componente $i$ em uma mistura de gases ideais
$f_i$	Fugacidade do componente $i$ puro
$\hat{f}_i$	Fugacidade do componente $i$ em mistura
$\hat{f}_i^\circ$	Fugacidade do componente $i$ em mistura em um estado padrão
$\hat{f}_i^L$	Fugacidade do componente $i$ em mistura na fase líquida
$\hat{f}_i^V$	Fugacidade do componente $i$ em mistura na fase vapor
$\hat{f}_i^{Id}$	Fugacidade do componente $i$ em uma solução ideal
$\hat{\Phi}_i$	Coefficiente de fugacidade do componente $i$ em mistura
$\hat{\Phi}_i^V$	Coefficiente de fugacidade do componente $i$ em mistura na fase vapor
$\hat{\Phi}_i^L$	Coefficiente de fugacidade do componente $i$ em mistura na fase líquida
$y_i$	Fração molar do componente $i$ na fase vapor

$x_i$	Fração molar do componente i na fase líquida
R	Constante universal dos gases
$\bar{V}_i$	Volume parcial molar do componente i
$\gamma_i$	Coeficiente de atividade do componente i
$\bar{G}_i^{res}$	Energia de Gibbs parcial molar residual do componente i
$g^E$	Energia de Gibbs em excesso da solução
$\bar{G}_i^E$	Energia de Gibbs parcial molar em excesso do componente i
$P_i^{sat}$	Pressão de saturação do componente i
$b$	Parâmetro de covolume das equações cúbicas de estado



**Lista de Abreviaturas e Siglas**

BZ	Benzeno
COSMO-RS	Conductor-like Screening Model for Real Solvents
EB	Etilbenzeno
ES	Estireno
HETP	Altura equivalente de um prato teórico
HV	Huron Vidal
F-SAC	Functional-Segment Activity Coefficient
NRTL	Non-Random-Two-Liquid
PSRK	Predictive Soave Redlich Kwong
PR	Peng-Robinson
SCMR	Self-Consistent Mixing Rule
SRK	Soave-Redlich-Kwong
TOL	Tolueno
UMR	Universal Mixing Rule
UNIFAC	UNIQUAC Functional group Activity Coefficients
UNIQUAC	Universal Quasi Chemical



## 1 Introdução

Cerca de 25% do estireno consumido no mercado nacional é importado, com isso existe espaço para ampliações de produção nas empresas fabricantes de estireno situadas no Brasil. Um dos principais gargalos de produção são as torres que separam estireno e etilbenzeno. Isto ocorre porque tratam-se de dois componentes muito semelhantes quimicamente. Logo, para que ocorra um aumento da capacidade produtiva de uma unidade de estireno, um dos principais investimentos necessários é a ampliação da seção de destilação e, mais especificamente, da coluna separadora destes dois compostos.

O primeiro passo desta ampliação é o teste do sistema de destilação, já em operação. Testes nas plantas podem ser feitos, mas eles demandam tempo e devido ao não conhecimento da capacidade máxima da coluna pode-se chegar a pontos de operação que causem significativas alterações na composição dos produtos de fundo e de topo, podendo comprometer todas as operações seguintes. Assim, é importante obter-se uma estimativa de quanto se está perto desta capacidade máxima, antes de realizarmos testes na torre atual.

Uma alternativa, mais viável economicamente do que apenas construir outra torre semelhante à existente, é a de analisar recheios com maior eficiência do que os usados atualmente. Esta alternativa tem a vantagem de não necessitar da aquisição de novos equipamentos e poder ser usada com a área já existente (a construção de uma nova coluna implicaria em todo um conjunto novo de instrumentação e tubulações, além de ter a possibilidade de construção de novos equipamentos, tais como vasos, condensadores e refeedores).

No presente trabalho, foi estudada uma coluna separadora de etilbenzeno e estireno de uma unidade petroquímica. Primeiramente, esta torre foi modelada no simulador de processos iiSE para que se pudesse obter uma simulação que fornecesse os valores praticados na planta real. Com a validação da simulação, testes de aumento de capacidade foram realizados com a finalidade de ter-se uma estimativa de qual a distância entre o ponto de operação atual e a capacidade máxima da coluna. Posteriormente um novo recheio foi testado via simulação, mais eficiente que o atual, e foram analisadas as capacidades de trabalho para este novo dispositivo.

Este estudo está dividido da seguinte forma. O presente Capítulo, Capítulo 1, apresenta a motivação deste trabalho e seus objetivos. No Capítulo 2 desenvolve-se a revisão bibliográfica de assuntos que serão abordados nesta discussão. No 3 a seção de destilação da unidade, assim como a coluna objeto deste estudo são apresentadas. No Capítulo 4 são descritos os procedimentos adotados para a realização do estudo, como a escolha do modelo termodinâmico e a simulação do sistema. No Capítulo 5 mostrar-se-á qual modelo escolhido e as simulações realizadas para chegar-se na capacidade máxima do recheio atual. Nesta seção também serão mostradas as capacidades caso o recheio seja trocado por um de maior eficiência. No Capítulo 6 será feita a conclusão do trabalho.

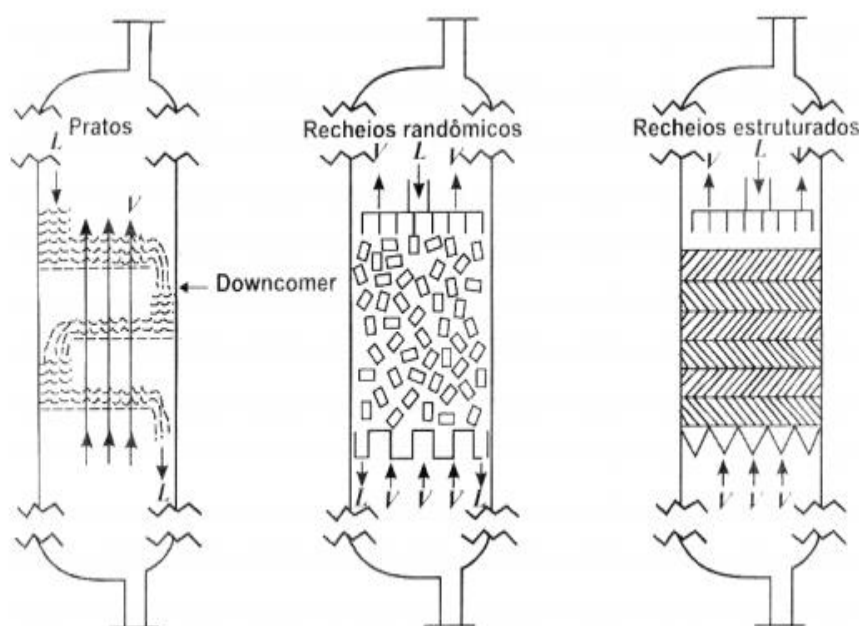
## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Colunas de destilação

Dentre os diversos processos que usam a interação entre as fases líquida e vapor para promover a separação entre componentes, a destilação é o mais amplamente utilizado na indústria química (STRIGLE, 1987).

Nas colunas de destilação existe um ambiente favorável para que a fase líquida e a fase vapor ali presentes alcancem o equilíbrio. São utilizados no interior destes equipamentos dispositivos para a promoção do contato adequado entre as fases. Internos de torres são dispositivos colocados no interior das torres de separação e são responsáveis pelo adequado funcionamento das mesmas. Os principais tipos de internos são os pratos e os recheios, e estes últimos podem ser divididos em estruturados e randômicos (CALDAS et al., 2003). A Figura 1 mostra os três principais tipos de internos de torres de destilação.

Figura 1 - Principais tipos de torres de contato



Fonte: CALDAS et al. (2003)

Geralmente colunas recheadas são utilizadas quando se busca baixa perda de carga, pequeno tempo de residência do líquido e maior flexibilidade de operação (MCKETTA&CUNNINGHAM, 1989).

Outra vantagem das colunas recheadas em relação às de pratos, é a diversidade de materiais que os recheios podem ser fabricados. Pratos só podem ser produzidos com materiais metálicos de resistência mecânica elevada. Já os recheios podem ser produzidos

por diversos materiais, que podem ser divididos em metálicos, cerâmicos, plásticos e carvão. Na Tabela 1 são mostradas as vantagens e desvantagens de cada tipo de material, sugerido por Dolan, 1982 (CALDAS et al., 2003).

Tabela 1- Vantagens e desvantagens relativas aos materiais constituintes dos recheios

	<b>VANTAGENS</b>	<b>DESVANTAGENS</b>	<b>MATERIAIS</b>
<b>METÁLICOS</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Não são suscetíveis a choques térmicos ou quebra por impactos;</li> <li>- Normalmente não se deformam;</li> <li>- Peso relativamente pequeno;</li> <li>- Produzido em qualquer material.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Propriedades corrosivas podem exigir uso de ligas excessivamente caras.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Aço carbono</li> <li>Aço inox 304</li> <li>Aço inox 316</li> <li>Monel</li> </ul>
<b>PLÁSTICOS</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Não são suscetíveis a choques térmicos ou quebra por impactos;</li> <li>- Possui baixo peso.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Propriedades corrosivas ou térmicas podem exigir o uso de plásticos excessivamente caros;</li> <li>- Suscetível à deformação por alta temperatura ou erro operacional.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>PP</li> <li>PVC</li> <li>CPVC</li> <li>Kynar (PVDF)</li> <li>Teflons:               <ul style="list-style-type: none"> <li>- PFA</li> <li>- FEP</li> <li>- TFE</li> <li>- Tefzel</li> </ul> </li> </ul>
<b>CERÂMICAS</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Baixo custo;</li> <li>- Podem ser usados em temperaturas elevadas;</li> <li>- Resistência à maioria dos agentes químicos, exceto álcalis e vapor vivo.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Suscetível a choque térmico ou quebra por impacto;</li> <li>- Alta densidade;</li> <li>- Pequena capacidade, devido à sua espessura de parede;</li> <li>- Mais difícil de instalar devido a quebras.</li> </ul>	

Fonte: CALDAS et al. (2003)

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens relativas aos materiais constituintes dos recheios

	VANTAGENS	DESVANTAGENS	MATERIAIS
<b>CARVÃO</b>	- Podem ser usados em serviços a altas temperaturas na ausência de oxidantes energéticos; Quimicamente resistentes	- Suscetível a quebra por impacto; - Alta densidade; - Baixa capacidade devido à espessura de parede; - Maior dificuldade de instalação devido a quebras; Custo elevado.	

Fonte: CALDAS et al. (2003)

## 2.2 Torres recheadas

Este tipo de interno é utilizado para sustentar o filme da fase líquida e permitir um adequado contato entre as fases. Isto ocorre porque a seção transversal da torre é completamente ocupada pelo recheio, formando um leito poroso através do qual líquido e gás escoam em contracorrente (CALDAS et al, 2003).

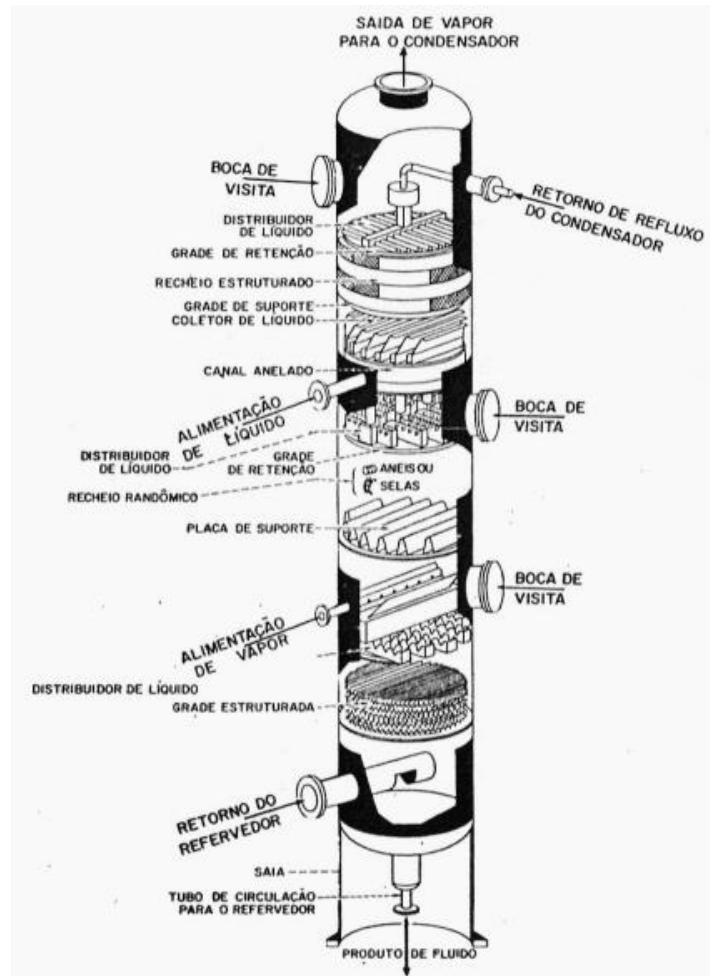
Logo que começaram a ser produzidos, os recheios eram utilizados apenas em unidades pilotos e processos industriais em pequena escala. Isto ocorria devido a não uniformidade dos recheios randômicos e conseqüente má distribuição do líquido em colunas maiores.

Torres recheadas passaram a ser utilizadas a partir de 1950, com o surgimento de uma segunda geração de recheios randômicos, representados pelo anel de Pall e a sela Intalox (KISTER, 1992). Nos anos 60, foram propostos recheios estruturados, os quais demonstravam grande desempenho. Na década de 70, com o avanço da tecnologia nos recheios passou-se a utilizá-los também em colunas de grandes diâmetros.

Segundo Caldas et al. (2003), a maioria dos fabricantes acredita que os recheios já estão próximos do seu desempenho máximo e com isso vem-se aprimorando os distribuidores de líquidos, que sofrem grandes avanços.

Na Figura 2 são mostrados os principais internos de uma coluna recheada.

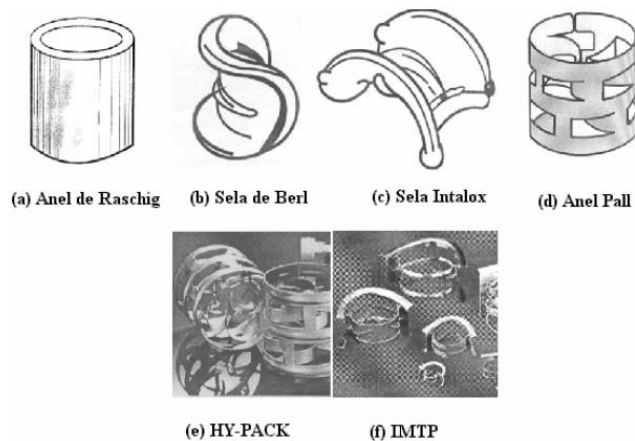
Figura 2- Principais internos de uma coluna recheada



Fonte: CALDAS et al.(2003)

Na Figura 3 estão mostrados alguns exemplos de recheios randômicos.

Figura 3- Principais recheios randômicos



Fonte: CALDAS et al. (2003)

Recheios estruturados diferem dos recheios randômicos, porque podem ser colocados na torre de uma forma ordenada ou arrumada. Entre outras vantagens, a perda de carga nos estruturados é muito menor quando comparado a qualquer outro



tipo de recheio. Na Tabela 2 podemos notar a diferença de queda de pressão nos tipos de internos de torre e na Figura 4 são mostrados alguns tipos de recheios estruturados.

Tabela 2- Queda de pressão ( $\Delta P$ ) em equipamentos de contato líquido-gás

TIPO DE RECHEIO	$\Delta P$ (mmHg/HETP)
Pratos	3 – 5
Recheios randômicos	1 – 3
Recheios estruturados	0,1 – 0,25

Fonte: Caldas et al. (2003)

Figura 4- Tipos de recheios estruturados fabricados pela Sulzer Chemtech



Fonte: SULZER CHEMTECH

### 2.2.1 Eficiência do recheio na destilação – HETP

A eficiência do recheio é normalmente expressa pela altura equivalente de um prato teórico (HETP), que é definido como:

$$HETP = \frac{Z}{N} \quad (1)$$

Em que Z é a altura de leito necessária para obter-se a separação equivalente aos N estágios teóricos. Desta forma, podemos determinar a HETP quando a altura de leito é conhecida e quando obtemos a quantidade de estágios teóricos para uma dada separação. É esta abordagem que será realizada neste trabalho.

Um dos fatores que aumenta a HETP (ou seja, diminui a eficiência do recheio) de leitos já instalados é a inundação do leito. Ela ocorre quando as vazões internas são maiores do que a capacidade da coluna. A inundação do leito é caracterizada por uma camada de líquido no topo do recheio, que vai aumentando até sair pelo topo da torre junto com o vapor, acompanhado por elevada perda de eficiência e alto  $\Delta P$  (CALDAS et al., 2003).

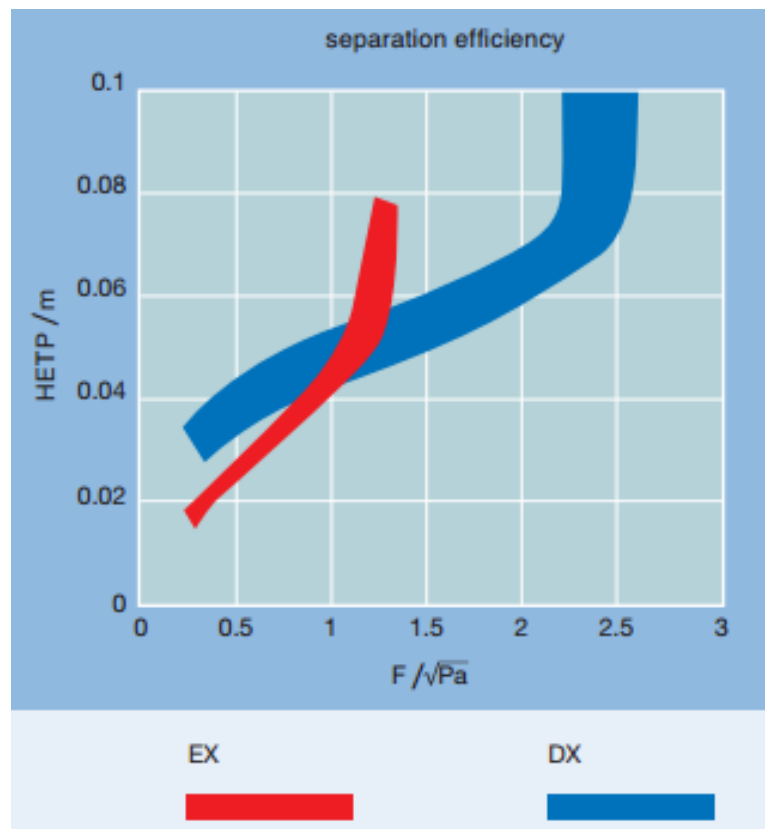
Podemos comprovar esta perda de eficiência analisando a Figura 5, onde são mostrados dois tipos de recheio da *SulzerChemtech*, denominados por EX e DX, os quais são utilizados em colunas de laboratório. Nesta figura, a HETP está relacionada às vazões internas da coluna pelo fator F. Este fator F está relacionado com a vazão de gás dentro da coluna e pode ser descoberto a partir da seguinte equação:

$$F = w_G \sqrt{\rho_G} \quad (2)$$

Em que  $w_G$  é a velocidade superficial do gás (m/s) relativa à coluna vazia e  $\rho_G$  é a massa específica do gás ( $\text{kg/m}^3$ ).

Como descrito anteriormente, quanto maior a vazão interna da torre, maior será a altura de leito necessária para realizar a separação equivalente a um prato teórico, ou seja, menos eficiente será o leito.

Figura 5- HETP em função do fator F para os recheios EX e DX



Fonte: SULZER CHEMTECH

Existem diversas abordagens de se determinar o HETP de uma torre recheada. A seguir serão mostradas algumas destas maneiras.

### HETP através de dados de desempenho

Utilizado quando o sistema atual necessita ser duplicado. Para que o HETP obtido seja confiável, as propriedades do novo sistema devem ser as mesmas, assim como as vazões, o recheio e os internos. Utiliza-se o mesmo valor obtido na coluna existente para a nova coluna.

### HETP através de métodos empíricos

Segundo Caldas (2003), uma das regras mais antigas e simples, e que só pode ser utilizada para torres de pequeno diâmetro, diz que:

$$HETP = \text{diâmetro da coluna} \quad (3)$$

Alguns fabricantes desenvolveram suas próprias correlações para previsão da eficiência dos recheios. A correlação a seguir foi apresentada por Stringle (1987), e foi trabalhada junto aos recheios da empresa Norton:

$$\ln(HETP) = n - 0,187 \ln(\sigma_L) + 0,213 \ln(\mu_L) \quad (4)$$

Neste modelo, HETP é função da tensão superficial do líquido  $\sigma_L$  (mN/m) e da viscosidade do líquido  $\mu_L$  (mPa.s). A constante  $n$  depende do recheio e é mostrada na Tabela 3.

Tabela 3- Constante  $n$  para a estimativa de HETP para recheios da Norton

Tower Packing	Value of $n$
#25 IMTP* Packing	1.13080
#40 IMTP* Packing	1.31850
#50 IMTP* Packing	1.56860
1 in. Pall Ring	1.13080
1½ in. Pall Ring	1.35820
2 in. Pall Ring	1.65840
1 in. Intalox* Saddle	1.13080
1½ in. Intalox* Saddle	1.39020
2 in. Intalox* Saddle	1.72330

Fonte: STRINGLE (1987)

Algumas condições devem ser respeitadas para o uso desta equação:

- Não aplicável a misturas de elevada volatilidade relativa;
- Caso o sistema possua  $\sigma_L$  superior a 33 mN/m, utiliza-se 33 para obtenção de um valor conservativo;
- Não utilizado para sistemas com reação química;
- Admite-se que os distribuidores utilizados sejam de alta eficiência;
- Para separações com menos de 15 estágios teóricos, recomenda-se um fator de segurança de 20%.

Harrison e France (1989) propuseram, para recheios estruturados com ângulo de 45° a seguinte equação:

$$HETP = 100/a_p \quad (5)$$

Em que  $a_p$  é área superficial específica do recheio ( $m^2/m^3$ ).

Segundo Caldas (2003), equações empíricas nos retornam apenas um valor base para o recheio, pois não levam em conta as inúmeras variáveis que influenciam o desempenho dos leitos.

### HETP através de planta piloto

Método pouco econômico, pois, para que haja uma boa extrapolação, a torre piloto deve ter o mesmo diâmetro da industrial. Além disso, segundo Caldas (2003), o HETP de equipamentos industriais de grande porte é de 6 a 12 vezes maior que o obtido em plantas piloto.

### **2.3 Equilíbrio de fases e Modelos termodinâmicos**

Qualquer processo de separação está limitado pelo equilíbrio termodinâmico. Num processo temos três tipos de equilíbrio: mecânico (igualdade de pressões), térmico (igualdade de temperaturas) e químico (igualdade de potenciais químicos de cada componente em cada fase, que implica em igualdade de fugacidades). O equilíbrio de fases líquido-vapor pode se equacionado por:

$$P^L = P^V \quad (6)$$

$$T^L = T^V \quad (7)$$

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad (8)$$

Para podermos tratar o equilíbrio químico matematicamente, o substituímos pela fugacidade, que é definida assim:

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \left( \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right) \quad (9)$$

Resultando, no equilíbrio, que:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (10)$$

Utilizando como estado de referência o gás ideal, podemos definir o coeficiente de fugacidade da substância  $i$  na mistura, como sendo:

$$\hat{\Phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \quad (11)$$

Assim, o coeficiente de fugacidade pode ser calculado através de uma equação de estado:

$$\mu_i - \mu_i^{GI} = \bar{G}_i^{res} = RT \ln(\hat{\Phi}_i) = \int_0^P \bar{V}_i - \frac{RT}{P} dP \quad (12)$$

Temos que, no equilíbrio líquido-vapor, a equação resultante para cálculo das composições das substâncias no líquido ( $x_i$ ) e no vapor ( $y_i$ ) torna-se:

$$y_i \hat{\Phi}_i^V = x_i \hat{\Phi}_i^L \quad (13)$$

Este método utiliza equações de estado para o cálculo dos coeficientes de fugacidade das substâncias das fases líquida e vapor.

Quando estamos tratando de soluções na fase líquida, a aproximação como gás ideal está muito distante da realidade, por isso utilizamos o modelo de solução ideal como ponto de referência. Lembrando que solução ideal é aquela em que as substâncias se comportam em mistura como se estivessem puras.

Assim, podemos definir o coeficiente de atividade do componente  $i$  em mistura como:

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{Id}} = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (14)$$

E calculá-lo de modo semelhante ao utilizado para o cálculo do coeficiente de fugacidade:

$$\mu_i - \mu_i^{Id} = \bar{G}_i^E = RT \ln(\gamma_i) \quad (15)$$

Os coeficientes de atividade dos componentes são relacionados à energia de Gibbs em excesso total da mistura da seguinte maneira:

$$g^E = \sum_i x_i \bar{G}_i^E \quad (16)$$

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (17)$$

Podemos resolver problemas de equilíbrio líquido-vapor, utilizando equações de estado apenas para a fase vapor (coeficiente de fugacidade) e um modelo de  $g^E$  (ou de atividade) para a fase líquida. A igualdade de fugacidade dos componentes da mistura nas fases assume a forma:

$$P y_i \hat{\Phi}_i^V = x_i \gamma_i f_i \quad (18)$$

É comum assumirmos que a fugacidade do componente puro,  $f_i$ , é igual a sua pressão de saturação,  $P_i^{sat}$ . Ainda, em condições de pressão baixas a moderadas, pode-se

considerar que o vapor se comporta como gás ideal,  $\hat{\Phi}_i^V = 1$ , reduzindo a equação de equilíbrio químico a:

$$P y_i = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (19)$$

Esta equação é conhecida como Lei de Raoult Modificada. Neste caso, apenas um modelo de  $g^E$  é necessário, uma vez que apenas a não-idealidade na fase líquida é computada, através de  $\gamma_i$ .

### 2.3.1 Equações de estado

São equações que, de alguma forma, relacionam as propriedades mensuráveis pressão, temperatura e volume ( $P$ ,  $v$ ,  $T$ ) de substâncias puras ou de misturas. Como a grande maioria das equações de estado foram criadas para tratar de substâncias puras, é necessário o uso de regras de mistura para o tratamento de misturas. Para soluções envolvendo substâncias polares, é conveniente a associação de equações de estado a regras de misturas baseadas em  $g^E$ . Dentro desta categoria, alguns exemplos destas regras de mistura podem ser citados: PSRK (HOLDERBAUM; GMEHLING, 1991), HV (HURON; VIDAL, 1979), UMR (VOUSAS et al., 2004), SCMR (STAUDT; SOARES, 2012).

Para aplicações de engenharia, as equações cúbicas de estado são as mais utilizadas. Dentre elas, podemos citar as equações de Peng-Robinson (PR) e a equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK). Na Tabela 4 são mostradas algumas das principais equações de estado cúbicas existentes. Estas equações possuem formato similar, e são baseadas na equação abaixo.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{Attr}{V^2} \quad (20)$$

Tabela 4- Parâmetro Attr para algumas equações de estado

Equation	Year	Attr
van der Waals	1873	$\frac{a}{v^2}$
Redlich-Kwong	1949	$\frac{a/\sqrt{T}}{v(v+b)}$
Soave-Redlich-Kwong	1972	$\frac{a\alpha(T)}{v(v+b)}$
Peng-Robinson	1976	$\frac{a\alpha(T)}{v(v+b) + b(v-b)}$

Fonte: KORETSKY (2007)

### 2.3.2 Modelos de $g^E$

São utilizados para calcular o desvio da idealidade de uma solução ideal através da variável  $\gamma_i$ . Alguns modelos são dependentes de dados experimentais e outros independem destes dados. Alguns exemplos destes modelos: Wilson (WILSON, 1964), NRTL (RENON; PRAUSNITZ, 1968), UNIQUAC (ABRAMS; PRAUSNITZ, 1975), UNIFAC (FREDENSLUND et al., 1975), COSMO-RS (KLAMT, 1995), F-SAC (SOARES; GERBER, 2013).

### 2.3.3 Dados experimentais

Alguns autores obtiveram o diagrama de equilíbrio de fases de alguns pares de misturas entre estireno, etilbenzeno, tolueno e benzeno, os quais serão abordados no presente trabalho.

A mistura benzeno/tolueno foi estudada por Holder et al, em 1987. O objetivo do trabalho era comparar os dados experimentais obtidos com predições de equilíbrio de fases utilizando-se a equação de Peng-Robinson para ambas as fases e Peng-Robinson para a fase vapor e UNIQUAC para a fase líquida. Os resultados mostraram que ambos os modelos não tiveram erros significativos e que, quanto maior era a temperatura, menor era o erro.

Kuuset al, em 2003, verificou a validade da equação de Wilson para a mistura tolueno/etilbenzeno para baixas pressões. Foi observado que os dados gerados pelo modelo foram próximos aos pontos experimentais coletados.

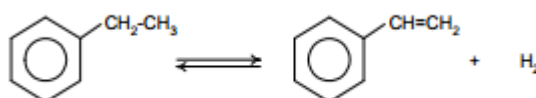
A mistura estireno/etilbenzeno foi estudada por Loras *et al* (2006). As equações de Wilson, NRTL e UNIQUAC foram verificadas para o cálculo de equilíbrio líquido-vapor nas pressões de 5 e 15 kPa, com resultados razoáveis e nenhuma diferença significativa entre os modelos. Outro grupo que trabalhou nesta mistura foi liderado por Jongmans (2011). No trabalho foi verificada a validade da equação NRTL para a mistura nas pressões 5, 10 e 20 kPa e conclui-se que todos os dados experimentais obtidos podem ser bem representados por NRTL.

### 3 Estudo de caso

#### 3.1 Obtenção do estireno

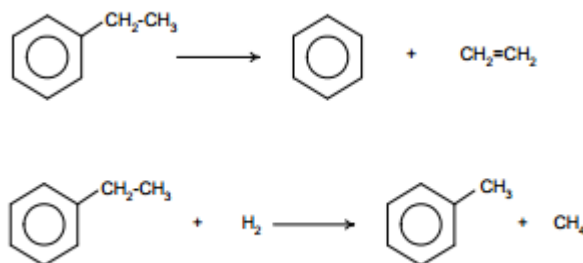
A maior parte do estireno (ES) produzido mundialmente é obtida através da desidrogenação catalítica de etilbenzeno (EB) na presença de vapor d'água, reação esta representada na Figura 6. É dessa forma que é obtido o ES na unidade petroquímica estudada. Por ser uma reação endotérmica, ela é conduzida a temperaturas que variam de 600°C a 700°C. A reação é reversível, com o deslocamento em direção aos produtos quanto menor for a pressão no meio reacional.

Figura 6- Reação principal na formação de ES a partir da desidrogenação de EB



Reações paralelas indesejáveis ocorrem, e as principais são a formação de tolueno (TOL) e de benzeno (BZ):

Figura 7- Reações paralelas de formação de Tolueno e Benzeno na desidrogenação de EB



Outros compostos mais pesados que os já descritos no trabalho podem ser formados. Alguns exemplos destes compostos são: os isômeros p-xileno, o-xileno, m-xileno, cumeno e divinilbenzeno. No presente trabalho, estes componentes pesados serão representados como sendo apenas o cumeno. Esta aproximação é válida, pois além de estarem em baixa quantidade em relação a ES, EB, TOL e BZ, estes compostos sempre são retirados no fundo das torres em que eles são alimentados.

Os leves formados na reação já são separados quando ocorre a condensação da mistura reacional. Porém, existe ainda etilbenzeno não convertido, tolueno e benzeno em quantidade significativa junto ao estireno para ser separado. Logo, faz-se necessária uma seção de destilação para a separação destes compostos do produto desejado.



### 3.2 Seção de destilação

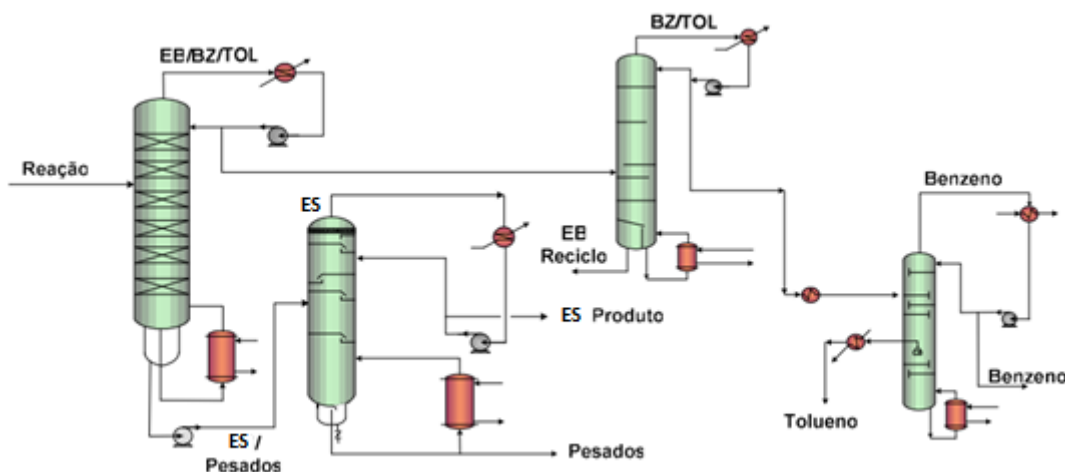
A mistura reacional (já sem os leves) que entra na seção de destilação tem uma composição média como a descrita na Tabela 5.

Tabela 5- Composição da carga da seção de destilação

COMPONENTE	%MÁSSICA
ESTIRENO	60
ETILBENZENO	35
TOLUENO	3
BENZENO	1,5
PESADOS	0,5

Na Figura 8 é apresentada a seção de destilação da planta de produção de estireno. A primeira coluna (C01) faz a separação entre o ES e os pesados no fundo, do EB, TOL e BZ, no topo. O produto de topo é enviado para outra coluna (C02), e nela são separados o BZ e TOL (topo) e EB (fundo). O benzeno e tolueno são então levados para uma nova separação (C03), em que obtemos TOL no fundo e BZ no topo. O produto de fundo da primeira coluna é enviado para uma torre (C04), em que retiramos ES no topo e pesados no fundo. Ainda existe uma corrente de reciclo que vem do fundo desta torre e se encontra com a alimentação da primeira coluna.

Figura 8- Fluxograma da seção de destilação da unidade produtora de estireno

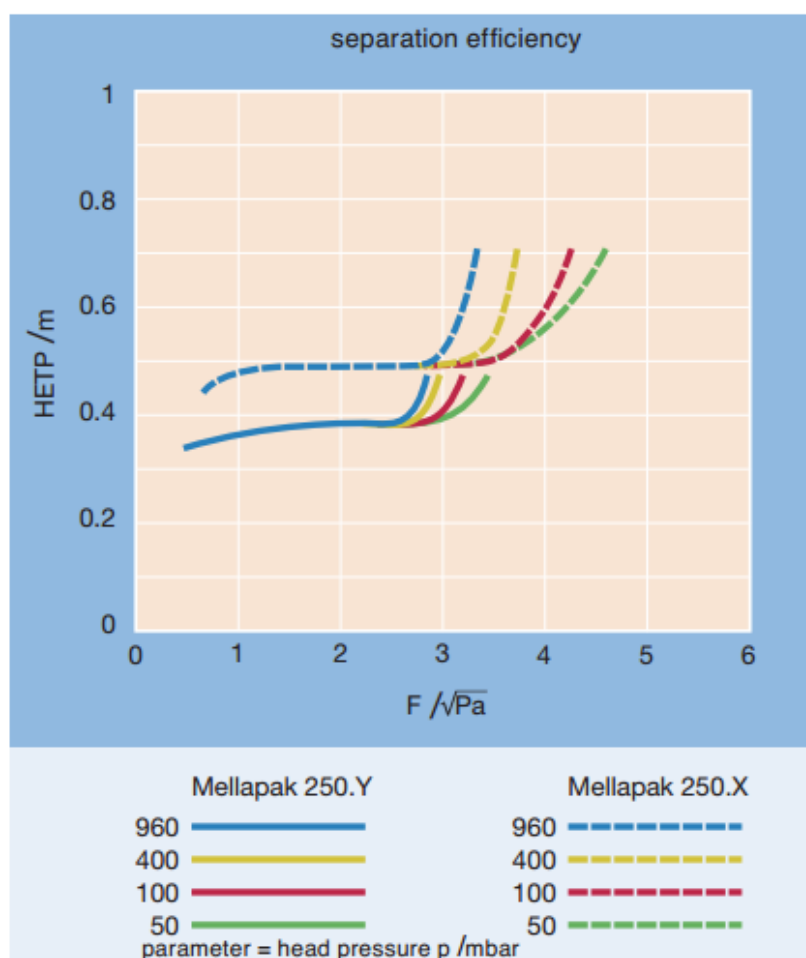


### 3.3 Descrição da coluna estudada

A coluna que será o objeto de estudo no presente trabalho é a coluna C01, em que ocorre a separação de EB/BZ/TOL no topo e ES/pesados no fundo. Esta coluna é a maior da unidade, pois separa componentes muito semelhantes (EB e ES).

Esta coluna possui 40,95 m de recheio, divididos em seis leitos. O primeiro leito encontra-se no topo e o sexto no fundo. Excetuando-se o segundo leito, que possui 4,2 m de altura, todos os outros possuem 7,35 m. O recheio desta coluna é o Mellapak 250.Y desenvolvido pela *Sulzer Chemtech*. Na Figura 9, vemos o gráfico de eficiência deste recheio, onde verificamos a diminuição do HETP do recheio com o aumento do fator F a partir de um valor aproximado de 2,7.

Figura 9 - Eficiência de separação dos recheios Mellapak 250.Y/X e sua relação com o fator F



Fonte: SULZER CHEMTECH

A coluna estudada é operada a vácuo para que não se trabalhe com altas temperaturas, evitando-se a polimerização do ES dentro da torre. Juntam-se à alimentação oriunda da reação, um reciclo vindo da C04 e o reprocesso da unidade. Estas correntes se unem e adentram a coluna entre o segundo e o terceiro leito.

A retirada de destilado da coluna é ajustada para que todos os componentes leves saiam pelo topo com um teor de ES que fica entre 2-5% desta corrente. Assim, garantimos a mínima presença de leves no fundo da C01, garantindo a pureza do ES separado na seção de destilação.

## 4 Simulação da coluna

### 4.1 Escolha do modelo termodinâmico

O passo inicial para uma boa simulação da coluna é a escolha de um modelo termodinâmico que represente bem a mistura dos quatro principais componentes de alimentação (ES, EB, TOL e BZ).

Para a escolha do modelo mais adequado, foram coletados dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor das misturas binárias dos componentes de interesse e os mesmos foram comparados com os resultantes da construção dos diagramas de fase com cada modelo. Estes dados experimentais foram coletados numa faixa de pressão e temperatura próxima a que a C01 opera. Um peso maior foi atribuído ao modelo que representa melhor a mistura ES e EB, já que estas duas substâncias juntas compõem aproximadamente 95% da alimentação da coluna.

Quatro modelos foram testados para comparação com os dados experimentais.

Tabela 6- Modelos testados para as misturas binárias ES, EB, TOL e BZ

EQUAÇÃO DE ESTADO	REGRA DE MISTURA	MODELO DE $g^E$	MODELO DE ATIVIDADE
PR	vdW	-	-
PR	SCMR	UNIFAC (Do)	-
SRK	PSRK	UNIFAC (PSRK)	-
GI	-	-	UNIFAC (Do)

As alternativas apresentadas na Tabela 6 foram escolhidas porque se sabe que os três primeiros são reconhecidamente utilizados para representação do equilíbrio de fases de misturas apolares. O modelo UNIFAC modificado (Larsen et al. 1987), chamado aqui de UNIFAC(Do) também foi testado com a aproximação da fase vapor como gás ideal (Lei de Raoult Modificada), o que é válido, pois o processo ocorre em pressões muito baixas.

A avaliação da adequação da resposta dos modelos com os dados experimentais foi avaliada qualitativamente através da visualização dos diagramas de fase, e também quantitativamente através do cálculo do erro na predição da composição das fases. A fórmula utilizada para o cálculo do erro é a descrita a seguir:

$$erro = \sum_{i=1}^{NP} |y_i^{experimental} - y_i^{calculada}| + \sum_{i=1}^{NP} |x_i^{experimental} - x_i^{calculada}| \quad (21)$$

Onde NP corresponde ao número de pontos experimentais no diagrama de fases.

Todos os diagramas de equilíbrio de fases foram plotados a partir de dados calculados pelo *software* iiSE. Fazia-se entrar em um vaso flash uma corrente de composição definida, variava-se a temperatura ou a pressão do equipamento (dependendo se os dados coletados eram a pressão ou temperatura constante) e verificava-se a composição da fase vapor e da fase líquida resultante.

## 4.2 Coleta de dados de planta

Para a coleta de dados, foi escolhido um período em que as cargas, tanto da unidade de reação como da unidade de destilação, estavam estáveis. Com isso, garante-se que a composição de alimentação da coluna também se mantinha estável. Este período compreendeu a operação da planta durante um intervalo de doze horas. A Figura 10 e a Figura 11 mostram as temperaturas e as pressões na coluna durante a coleta de dados.

Figura 10- Temperaturas da coluna durante o período analisado

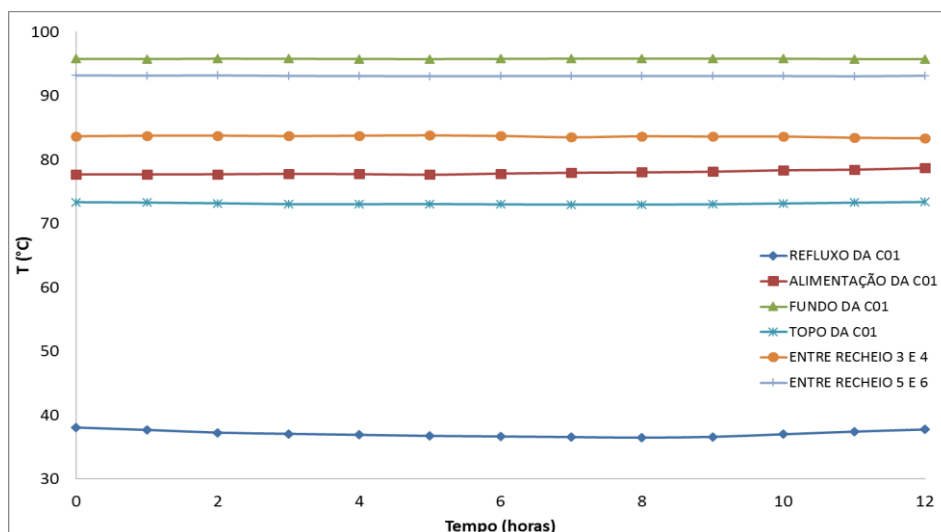
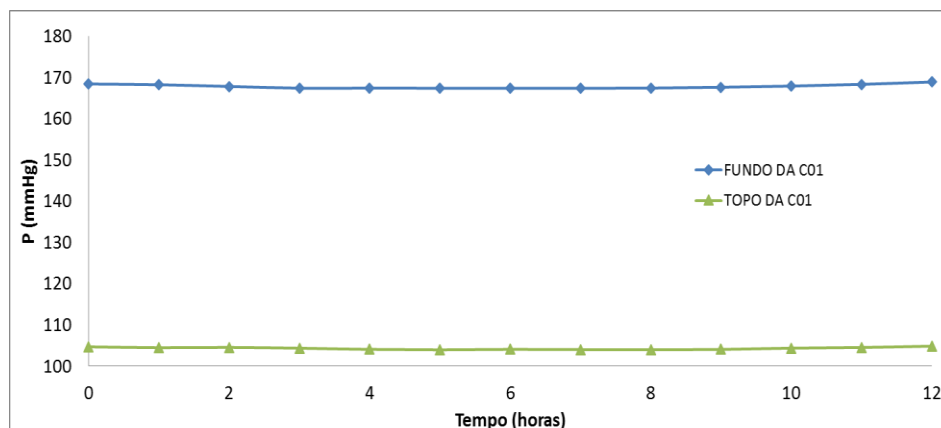


Figura 11- Pressões de topo e fundo da coluna durante período analisado



Como já descrito anteriormente, três correntes se unem para alimentar a C01. A oriunda da reação, o reciclo da C04 e o reprocesso da unidade. Durante o período de coleta, a planta não operou com reprocesso. A Tabela 7 mostra as composições mássicas da corrente vinda da reação, da corrente de reciclo da C04 e das correntes de topo e fundo da C01 típicas da operação da unidade.

Tabela 7- Composições das correntes de entrada e saída da C01

ES %	EB %	TOL %	BZ %	Pesados %
<b>MISTURA ORIUNDA DA REAÇÃO</b>				
60,48	36,71	2,01	0,5	0,3
<b>CORRENTE DE RECICLO DA C04</b>				
70,46	-	-	-	29,54
<b>FUNDO DA C01</b>				
98,55	0,1	-	-	1,35
<b>TOPO DA C01</b>				
2,15	90,89	5,01	1,25	-

A carga oriunda da reação, durante o período foi de 98,09% da carga da coluna e a do reciclo 1,91% (durante o período escolhido não houve reprocesso na unidade). A composição da corrente de alimentação da C01, em base mássica, está descrita na Tabela 8.

Tabela 8- Composição de alimentação da coluna C01 expressa em percentagem mássica

ES %	EB %	TOL %	BZ %	Pesados %
60,67	36,01	1,97	0,49	0,86

Todas as correntes acima descritas são dotadas de medidores de vazão. Neste trabalho consideramos as vazões que compõe a alimentação da coluna como sendo verdadeiras e as de topo e fundo foram calculadas a partir da composição do SM. Assim, as vazões de topo e fundo ficaram, respectivamente, em 39,29% e 60,71% da vazão de alimentação.

### 4.3 Simulação da coluna

Toda a simulação da coluna foi realizada utilizando o simulador de processos iiSE. A simulação prosseguiu da seguinte forma: as composições da carga foram ajustadas

como descritas na Tabela 8. Após, ajustou-se a pressão de topo e fundo e os teores de estireno no topo e no fundo. Sabendo que a razão de refluxo da coluna real oscila entre 6 e 7, variou-se a quantidade de pratos teóricos até que valores próximos de razão de refluxo fossem alcançados.

O prato de alimentação na simulação respeitou a alimentação da coluna real. Acima da alimentação temos 11,55 metros de recheio e abaixo 29,4 metros, assim foi mantida esta proporção no simulador. A temperatura de alimentação foi considerada 78°C e a pressão de 8 kgf/cm<sup>2</sup>.

## 5 Resultados e discussão

### 5.1 Escolha do modelo termodinâmico

Os gráficos gerados pelos dados experimentais e pelos modelos são mostrados nas figuras a seguir.

Figura 12 - Diagrama de fases para a mistura benzeno(1)/tolueno(2) a  $T=52^{\circ}\text{C}$

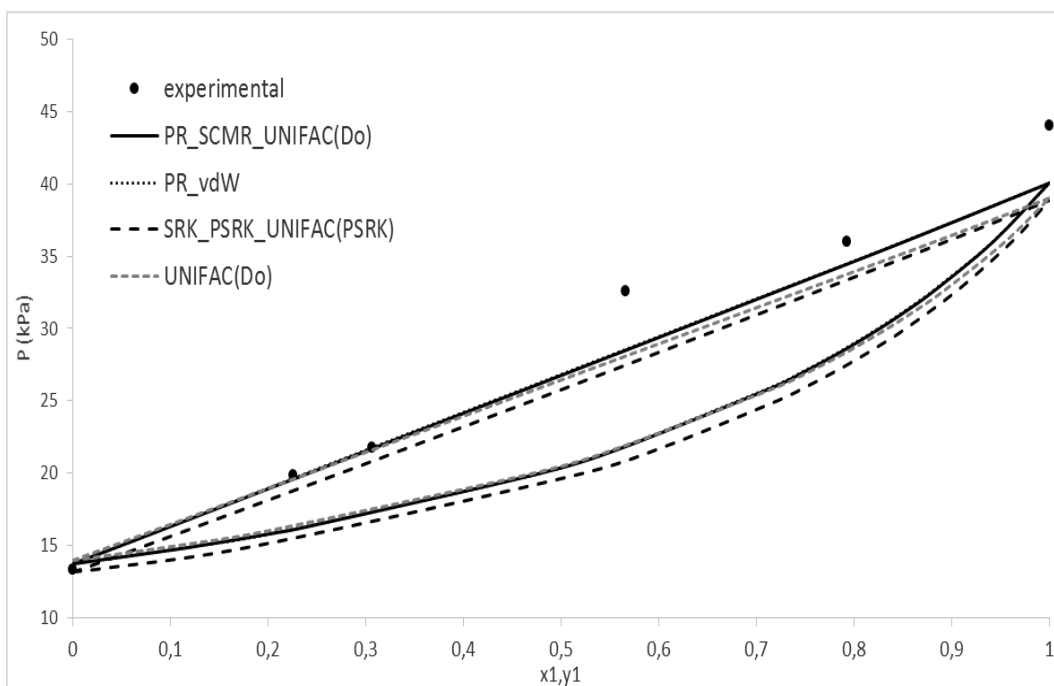


Figura 13 - Diagrama de fases para a mistura tolueno(1)/etilbenzeno(2) a  $P=200\text{ mmHg}$

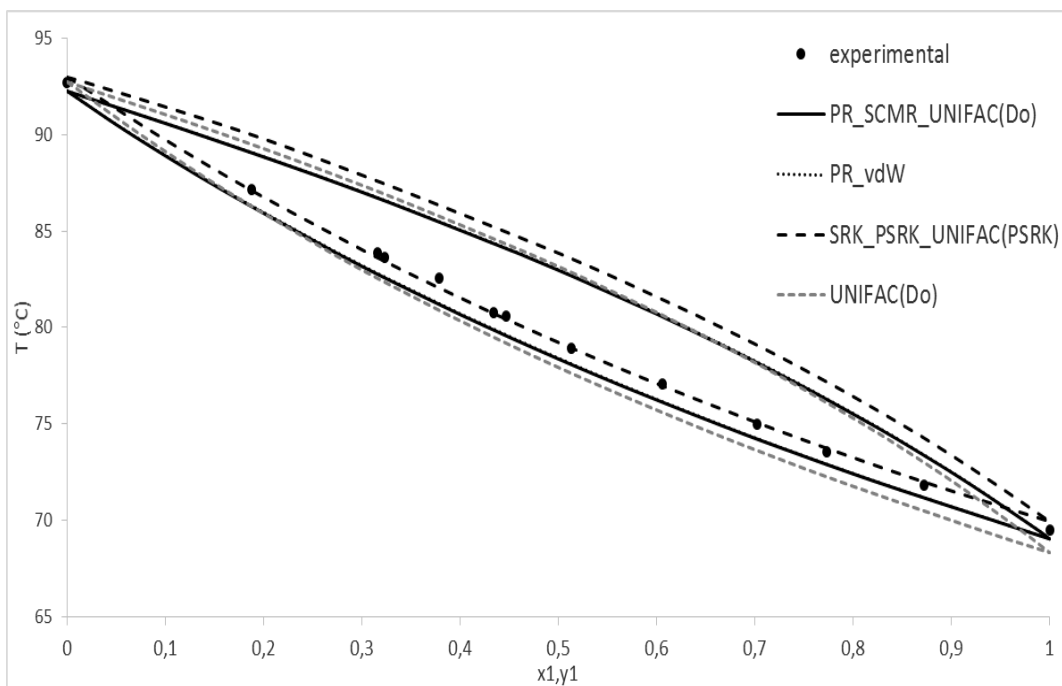


Figura 14 - Diagrama de fases para a mistura etilbenzeno(1)/estireno(2) a P=10 kPa

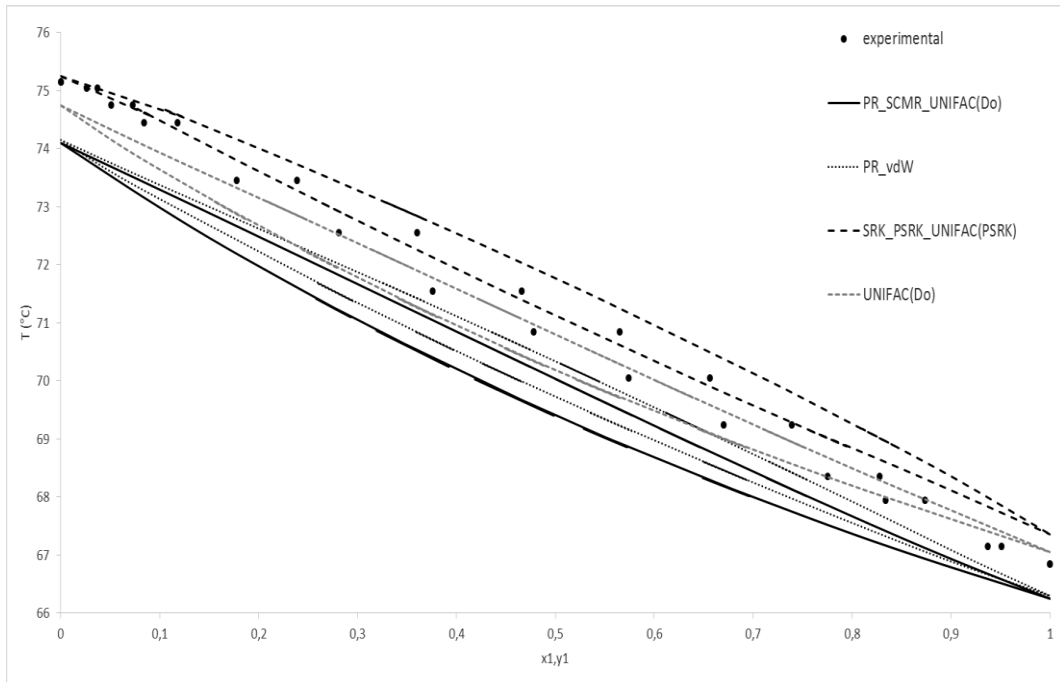


Figura 15 - Diagrama de fases para a mistura etilbenzeno(1)/estireno(2) a P=20 kPa

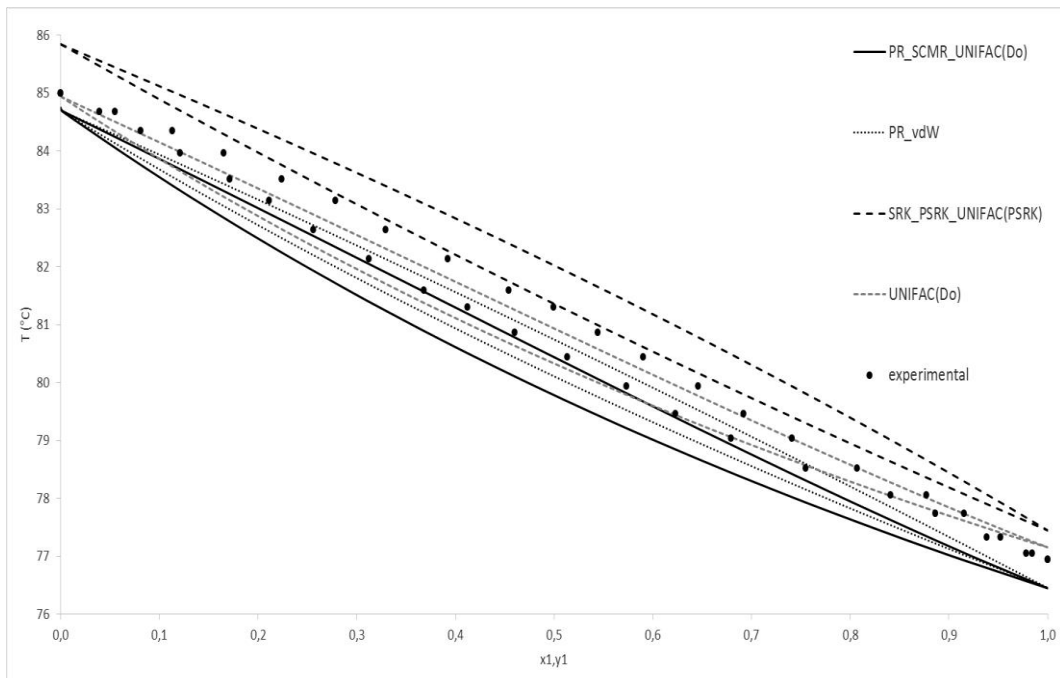
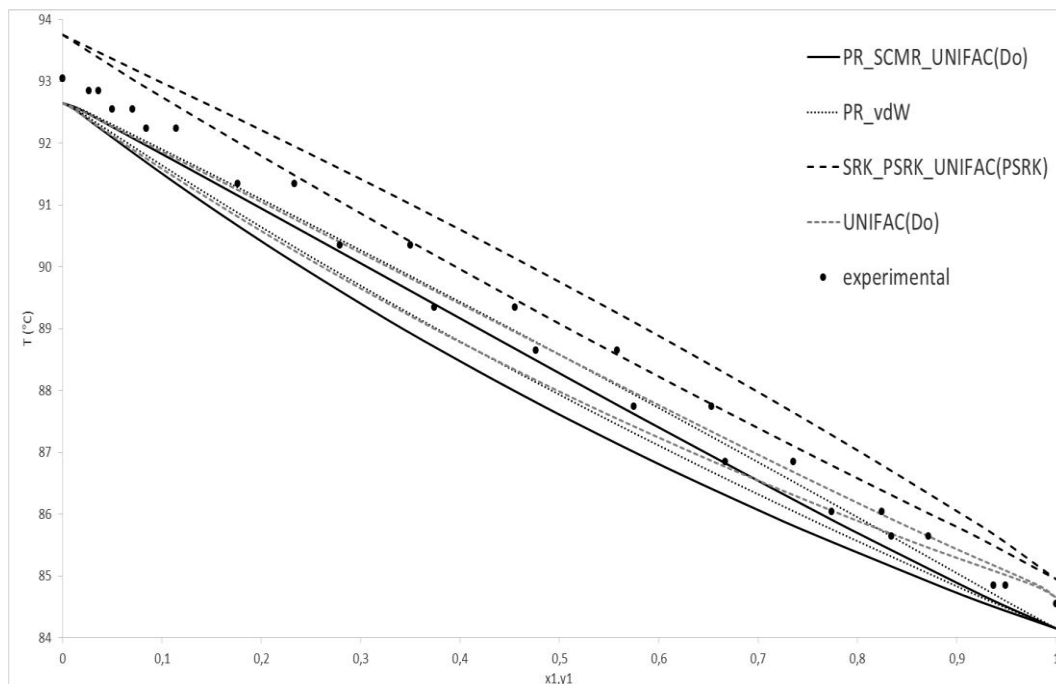


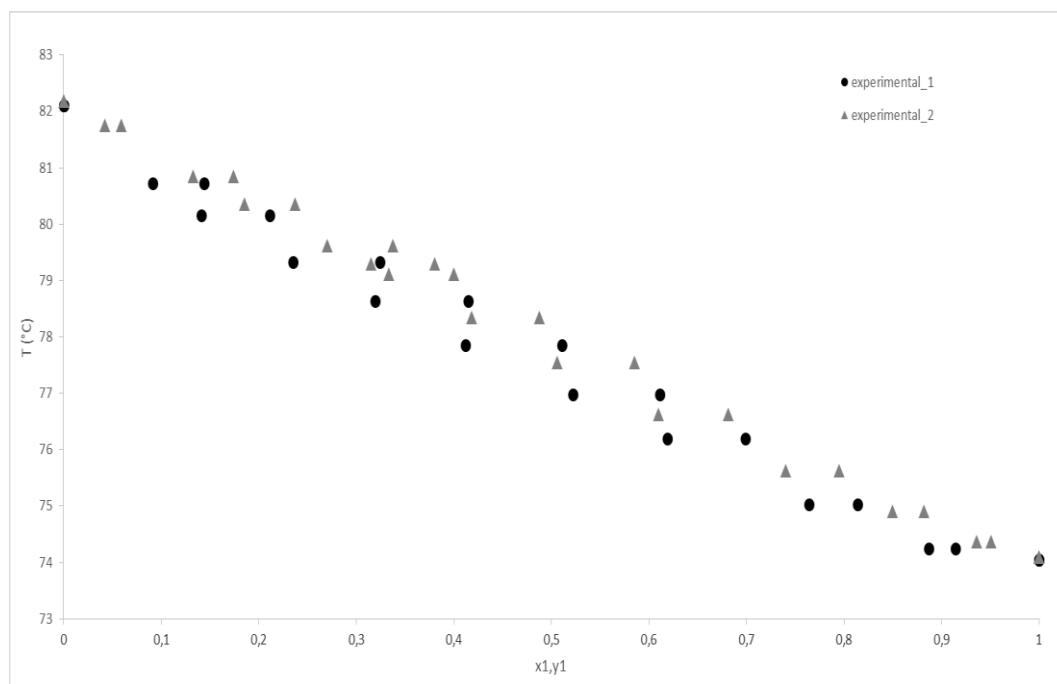


Figura 16 - Diagrama de fases para a mistura etilbenzeno(1)/estireno(2) a P=20 kPa



Cabe salientar que, além dos erros de predição do modelo, os dados experimentais também possuem erros inerentes às técnicas utilizadas. Podemos visualizar estes erros na Figura 17, onde estão representados dois conjuntos de dados experimentais para a mistura de etilbenzeno e estireno para a mesma pressão. Ambos os conjuntos foram retirados do banco de dados disponível no site CHERIC (Chemical Engineering and Materials Research Information Center).

Figura 17 - Comparação entre dois conjuntos de dados experimentais para o diagrama de fases líquido-vapor da mistura etilbenzeno(1)/estireno(2) a P=100 mmHg



Comparando os dados experimentais com os modelos descritos Tabela 6, percebeu-se que os dois conjuntos que apresentaram os menores erros foram a equação de estado de PR com van der Waals como regra de mistura (PR\_vdW), e o modelo de atividade UNIFAC(Do) e a aproximação da fase vapor como gás ideal. Na Tabela 9 são mostrados os erros de cada modelo em relação aos dados experimentais.

Tabela 9 - Erros de cada modelo testado

MODELO	ERRO NA COMPOSIÇÃO DO LÍQUIDO	ERRO NA COMPOSIÇÃO DO VAPOR	ERRO TOTAL
PR_VDW	0,291	0,127	0,418
PR_SCMR	0,388	0,143	0,532
SRK_PSRK	0,342	0,443	0,785
GI_UNIFAC (DO)	0,219	0,102	0,321

Na Figura 18 e na Figura 19, são apresentados os resultados da comparação dos dados experimentais da mistura ES/EB, em pressões de operação muito próximas daquelas praticadas na coluna, com os dados calculados pelos dois modelos citados.

Figura 18 - Diagrama de fases para a mistura etilbenzeno(1)/estireno(2) a P=15 kPa

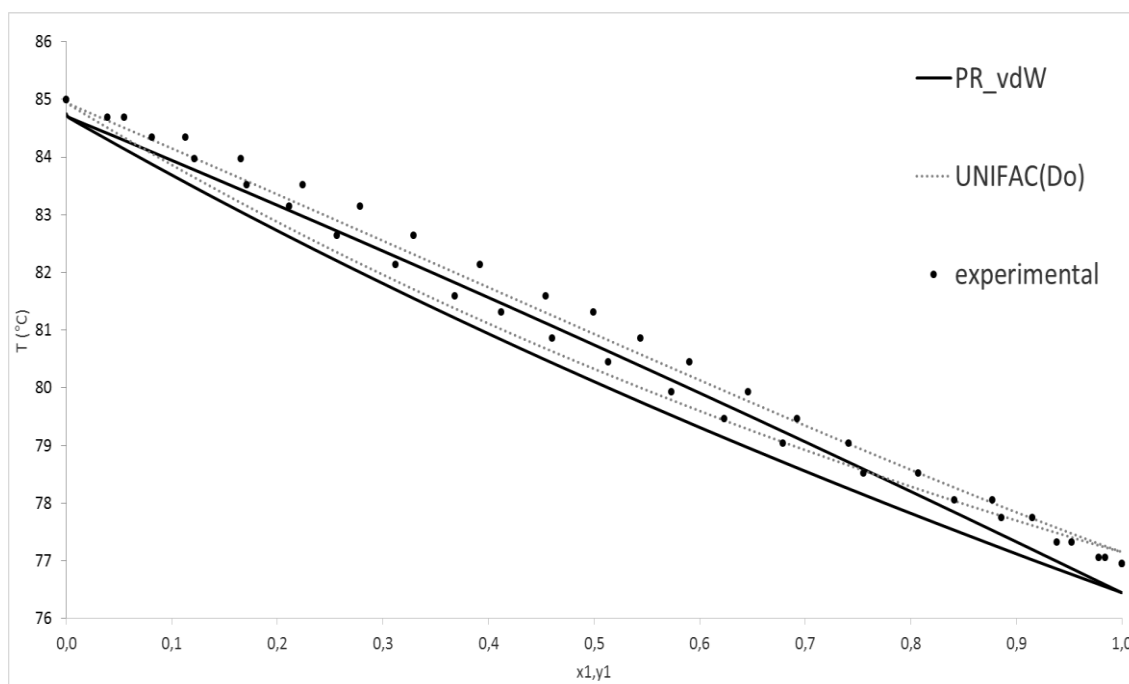
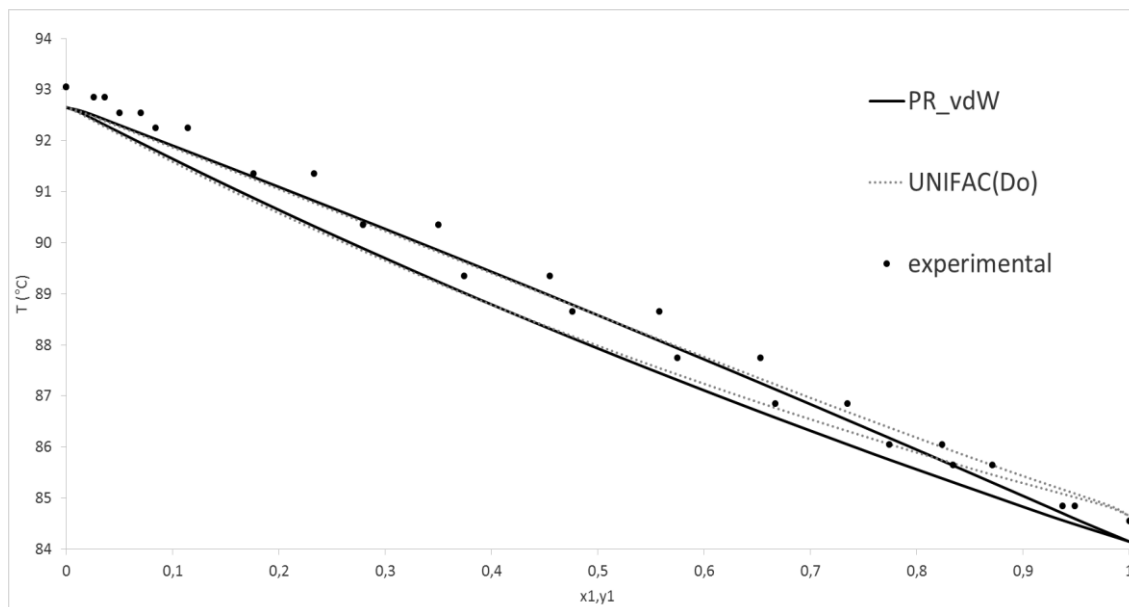


Figura 19 - Diagrama de fases para a mistura etilbenzeno(1)/estireno(2) a P=20 kPa

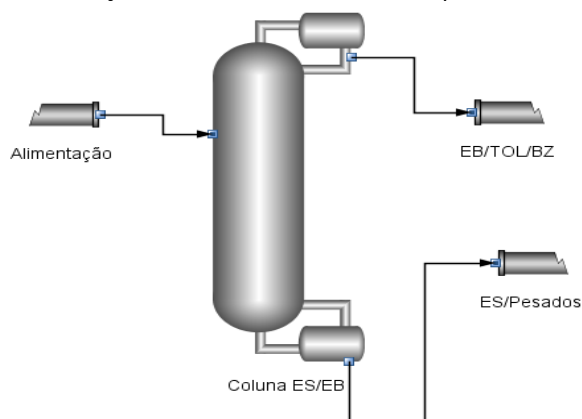


Como podemos notar, apesar do modelo UNIFAC(Do) resultar em pontos mais próximos aos experimentais, o modelo de PR é o que melhor descreve, qualitativamente, o comportamento da mistura. Isto pode ser percebido pelo formato do diagrama calculado com os modelos. Enquanto a equação de estado apresenta um desvio sistemático em todo o diagrama, de aproximadamente 0,5°C, o diagrama gerado com o UNIFAC(Do) se aproxima dos dados experimentais à medida que a mistura se enriquece em etilbenzeno. Assim, preferiu-se considerar este desvio de 0,5°C na validação do modelo, que pode ser considerado um erro pequeno, ao invés de utilizar um modelo com desvios qualitativos claros. Com isto, o modelo escolhido para ser utilizado na simulação foi a equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura de Van der Waals.

## 5.2 Validação da simulação

Na Figura 20, é apresentado o diagrama de processos construído para a realização do trabalho no simulador iiSE:

Figura 20 - Simulação da coluna no simulador de processos iiSE



Realizando-se a simulação da coluna como descrito na Seção 4.3, variou-se a quantidade de pratos até que chegássemos até a taxa de refluxo da coluna real. Esta taxa foi ponderada em relação aos dados reais, assumindo a taxa real como 100 %. Os resultados estão mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultado das simulações para escolha do nº de pratos teóricos

<b>Nº de estágios</b>	70	75	80	85
<b>Prato de alimentação</b>	20	21	23	24
<b>Taxa de refluxo (%)</b>	121	113	105	101
<b>HETP (m)</b>	0,585	0,546	0,512	0,482

Uma coluna com 90 pratos foi simulada e as purezas de topo e fundo foram muito maiores do que as encontradas nos dados da planta industrial. Com isso chegou-se em 85 pratos teóricos como representativo para a coluna real e que foi usado nas novas simulações.

### 5.3 Aumento da corrente de alimentação da coluna

A Figura 9 foi utilizada para que se estipulasse um limite para o aumento de capacidade da coluna modelada na seção anterior. Como o fator F, apresentado anteriormente em 2.2.1, depende diretamente dos fluxos internos na coluna e a taxa de refluxo manteve-se constante, um aumento da alimentação impacta diretamente no valor de F. A curva de eficiência da coluna modelada situa-se entre as curvas amarela e vermelha da Figura 9, deste modo utilizou-se um valor de F limite de 3, pois como podemos ver no gráfico, após este número, a eficiência da coluna passa a diminuir e os 85 pratos teóricos achados na seção anterior não representariam mais a coluna.

O fator F foi calculado prato a prato, conforme apresentado na equação 2, utilizando a seguinte equação para encontrar-se velocidade superficial do gás,  $w_g$ :

$$w_g = \frac{\text{vazão volumétrica}}{\text{área transversal da colunavazia}} \quad (22)$$

A densidade do vapor foi calculada pela fórmula do gás ideal, usando as temperaturas e pressões de cada prato e a massa molar ponderada pela composição presente no estágio. De posse da velocidade superficial e da densidade, encontramos um valor por prato, e o F representativo da coluna foi a média dos F encontrados ao longo da coluna.

Na Tabela 11 são mostradas as vazões de alimentação e seus valores de F, onde a vazão de alimentação de 100% corresponde ao ponto de operação validado com base em dados de planta.

Tabela 11 - Valores de F para diferentes cargas da coluna

<b>Alimentação (%)</b>	<b>F</b>
100,00	2,65
105,16	2,79
114,72	3,04

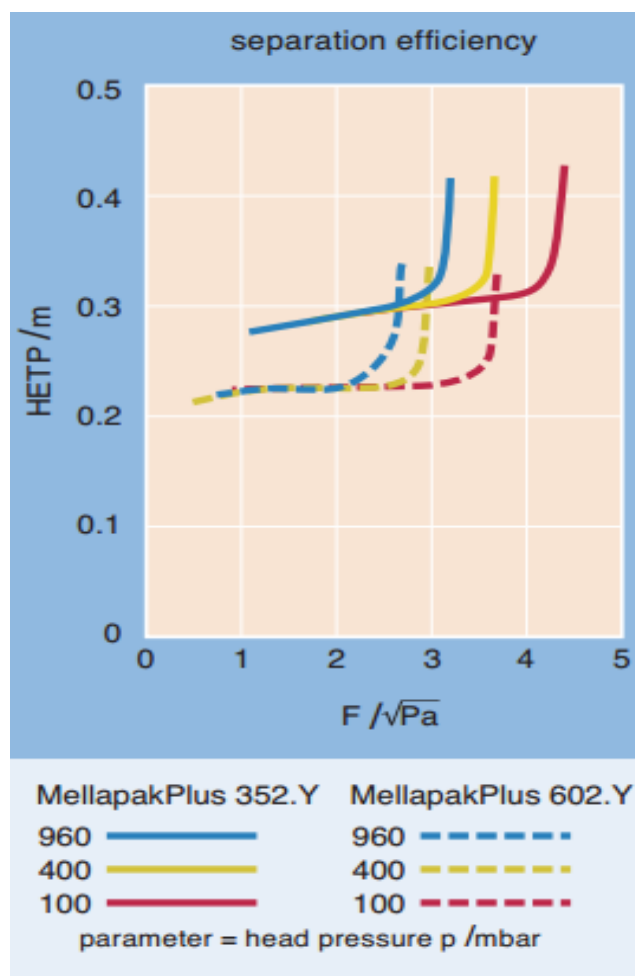
Pode-se notar, comparando a Tabela 10 e a Figura 9, que o HETP encontrado para a vazão de alimentação de 100% foi aproximadamente 0,07 metros maior que o apontado na figura (HETP=0,4 para F=2,65). Então, assumiu-se que a curva real de eficiência estaria deslocada para cima, mantendo-se assim o valor de F como 3 para máxima capacidade da coluna.

Com uma alimentação de 114,72% daquela praticada atualmente chega-se a um valor de aproximadamente 3,0 para F, assim assumimos que esta seria a capacidade máxima da coluna antes de sua eficiência diminuir consideravelmente. As pressões de topo e fundo foram mantidas iguais as da carga original. Esta consideração faz com que o resultado seja conservativo, pois o incremento de pressão no perfil da coluna (devido a maior queda de pressão pelo aumento das vazões internas) faz com que as vazões volumétricas de gás no interior da coluna sejam menores, ou seja, valores de F associados menores. Com isso, poderíamos aumentar mais a vazão de alimentação da coluna.

#### **5.4 Simulação da coluna para um novo recheio**

Foi testada a capacidade da coluna para um novo recheio, o MellapakPlus 352.Y, que foi sugestão da própria fabricante para uso em colunas de separação estireno/etilbenzeno. Este estudo foi realizado com o objetivo de avaliar a viabilidade de aumento de capacidade da torre apenas com a substituição do seu interno. A curva de eficiência do novo recheio é mostrada na Figura 21.

Figura 21 -Eficiência de separação (HETP) dos recheios MellapakPlus 352.Y/602.Y em função do fator F

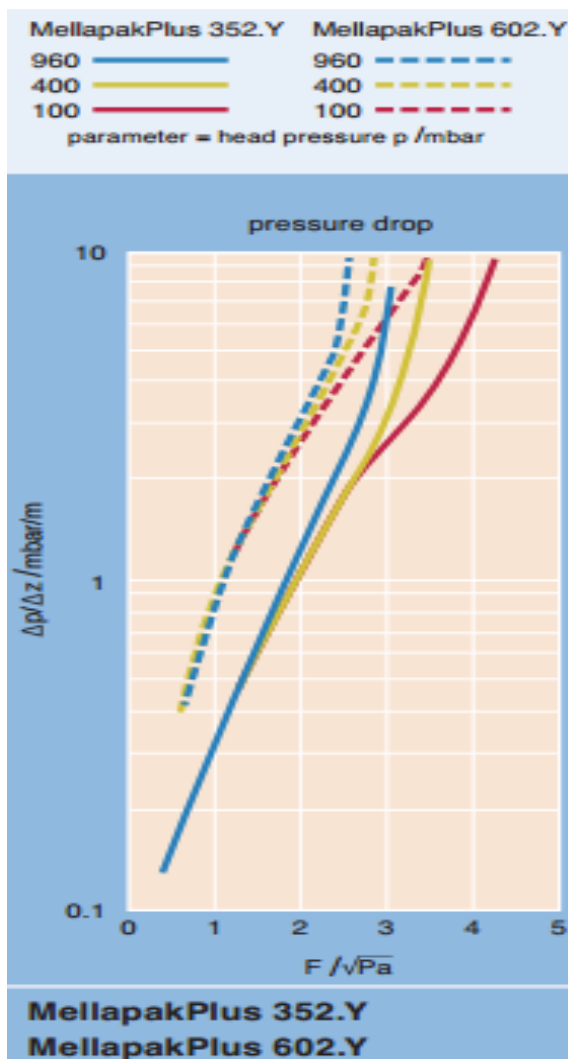


Novamente, a curva de eficiência testada situa-se entre as curvas amarela e vermelha, pois a pressão de operação da coluna está entre estas pressões. O fator F escolhido como limite foi o de 3,50, pois a partir daí o HETP do recheio aumenta e a quantidade de pratos teóricos diminui.

O novo recheio teria os mesmos 40,95 metros de altura e se colocaria na torre do mesmo modo que o anterior. Assim o primeiro passo para o novo conjunto de simulações foi encontrar o novo número de pratos teóricos. Verificando a Figura 21, notou-se que ela se mantém constante no valor de 0,3 metros de HETP antes de diminuir sua eficiência. Partindo da experiência na simulação da coluna com o recheio anterior, foi acrescido a este valor 0,1 metros, resultando em um HETP de 0,4 metros. Assim, o novo recheio correspondeu a 102 pratos teóricos. A alimentação é realizada no estágio 29 e os teores de ES no topo e no fundo foram mantidos os mesmos que nas simulações anteriores.

Neste novo conjunto de simulações foi utilizada outra figura referente ao recheio. Nela é mostrada a queda de pressão por metro de recheio para cada fator F.

Figura 22 - Queda de pressão ao longo da coluna de destilação em função do valor de F para o recheio 352.Y



O algoritmo explicado abaixo foi utilizado para o cálculo dos valores de F para cada capacidade testada. Foi necessário o uso deste algoritmo, pois, ao contrário do exemplo anterior, não sabíamos se a pressão de fundo da coluna e as capacidades trabalhadas seriam muito maiores, acarretando em maiores diferenças de pressões de fundo entre as simulações. A pressão de topo foi mantida a mesma para todas as simulações e igualado recheio anterior. Desta maneira, os seguintes passos foram adotados para obtenção dos novos pontos de operação:

- **Passo 1:** Pressão de fundo igual a simulação com o MellapakPlus 250.Y;
- **Passo 2:** Simulação da coluna;
- **Passo 3:** Cálculo de F com os resultados da simulação;
- **Passo 4:** Verificação da queda de pressão associada ao F calculado no Passo 3, utilizando a Figura 22;
- **Passo 5:** Nova pressão de fundo;

- **Passo 6:** Nova simulação da coluna com a pressão de fundo alterada conforme o Passo 5;
- **Passo 7:** Cálculo de um novo F com o resultado da simulação do Passo 6;
- **Passo 8** |  $F_{\text{novo}} - F_{\text{antigo}} | > \text{tolerância}$ ?
  - **SIM:** voltar para o **Passo 4**
  - **NÃO:** teste concluído!!

Seguindo o procedimento descrito, chegou-se aos resultados apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Valores de F para diferentes vazões de alimentação para o recheio MellapakPlus 352.Y

Alimentação (%)	Queda de pressão (mbar/m)	fator F
114,72	2,4	<b>2,80</b>
124,28	2,7	<b>3,00</b>
133,84	3,5	<b>3,15</b>
143,40	3,8	<b>3,35</b>
152,96	4,25	<b>3,52</b>

Segundo as figuras fornecidas pelo fabricante e as simulações realizadas, poderíamos alimentar a coluna com uma vazão aproximadamente 1,4 vezes maior do que a vazão atual. Com esse aumento de 40%, ainda seria possível operar sem perda de eficiência de separação para os mesmos teores de estireno no topo e no fundo da torre. Assim, a troca do recheio 250.Y pelo recheio 352.Y seria, de fato, uma alternativa muito interessante para o aumento da capacidade de destilação da unidade, sem a necessidade da aquisição de uma nova coluna separadora.



## 6 Conclusões e Trabalhos Futuros

Com a simulação da coluna de separação de estireno e etilbenzeno, e sua validação, chegou-se a conclusão que a eficiência do recheio atual foi menor do que a fornecida pelo fabricante. Mesmo assim, de acordo com o estudo realizado, poderíamos chegar a um aumento de aproximadamente 14% em relação a vazão atual, sendo mantidas as eficiências de separação atuais. Esta vazão máxima de alimentação conseguiria ser trabalhada assumindo-se que a curva de eficiência real apenas estaria deslocada para baixo em relação a do fabricante, ou seja, tanto o HETP da curva real como aquele do fabricante aumentariam no mesmo valor de F.

Com o uso de um novo recheio seria possível trabalhar com um aumento de aproximadamente 40% para alcançar teores de ES no topo e fundo iguais aos praticados atualmente. Este aumento de capacidade com um novo recheio em relação ao recheio anterior deve-se a dois fatores principais. O primeiro é que o recheio novo suporta F maiores antes de começar a perder eficiência (3,5 contra 3,0 do usado atualmente). O segundo fator é que, por ele ser mais eficiente (mais pratos teóricos associados), conseguiria se trabalhar com menos refluxo (aproximadamente 91% da taxa de refluxo praticada atualmente) para obter os mesmos teores de ES. Com isso, as vazões internas da coluna diminuem e resultam em valores de F menores.

Em todas as simulações foi considerado que a pressão de topo era igual àquela praticada quando a alimentação era de 100%. Para vazões acima desta seria necessário analisar se o sistema de vácuo presente na unidade seria suficiente para mantê-las constantes. Assim, uma sugestão de trabalho futuro seria a de verificar se o sistema atual conseguiria chegar na mesma pressão, e, caso negativo, qual a pressão de topo para cada nova carga e com estes novos valores se realizariam novas simulações.

## 7 Referências

- AUCEJO, A. et al. Isobaric Vapor–Liquid Equilibria for the Binary Mixtures of Styrene with Ethylbenzene, o-Xylene, m-Xylene, and p-Xylene. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 51, n. 3, p. 1051-1055, 2006/05/01 2006.ISSN 0021-9568. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/je050523s>>. Acesso em: 21 abr. 2015.
- CALDAS, J.N., et al. *Internos de Torres: Pratos e Recheios*. 1 ed. Rio de Janeiro, RJ. Ed.UERJ, 2003.
- CHERIC. *Binary Vapor-Liquid Equilibrium Data*. Disponível em <<http://www.cheric.org/research/kdb/hcvle/hcvle.php>>. Acesso em: 21 abr. 2015.
- FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group–contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, v. 21, p. 1086 – 1099, 1975.
- ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.*, v. 21, n. 1, p. 116 – 128, 1975.
- HOLDERBAUM T.; GMEHLING, J. PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC. *Fluid Phase Equilibria*, v. 70, n. 2-3, p. 251–265, 1991.
- HURON, M.-J.; VIDAL, J. New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 3, n. 4, p. 255–271, 1979.
- JONGMANS, M. T. G. et al. Isobaric Low-Pressure Vapor–Liquid Equilibrium Data for Ethylbenzene + Styrene + Sulfolane and the Three Constituent Binary Systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 56, n. 9, p. 3510-3517, 2011/09/08 2011.ISSN 0021-9568. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/je200098d>>. Acesso em: 21 abr. 2015.
- KISTER, H.Z. *Distillation Design*. Ed. McGraw-Hill, 1992. HARRISON, M.E. e FRANCE, J.J. *Distillation Column Troubleshooting*. Chem. Eng., abril de 1989.
- KLARA, S. M. et al. Vapor-liquid equilibria for the binary systems of benzene-toluene, diphenylmethane-toluene, m-cresol-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene, and quinoline-benzene. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 32, n. 2, p. 143-147, 1987/04/01 1987.ISSN 0021-9568. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/je00048a004>>. Acesso em: 21 abr. 2015.

KLAMT, A. Conductor-like screening model for real solvents: A new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena. *J. Phys. Chem.*, American Chemical Society, v. 99, n. 7, p. 2224–2235, February 1995.

KORETSKY, M. D. *Termodinâmica para a Engenharia Química*. 1. ed. [S.l.: s.n.], 2007. Hardcover.

KUUS, M. et al. VAPOR-LIQUID EQUILIBRIA PREDICTION FOR SYSTEMS CONTAINING UNSATURATED HYDROCARBONS THE UNIFAC MODEL FOR PREDICTING BOILING TEMPERATURE. *Chemical Engineering Communications*, v. 26, n. 1-3, p. 105-110, 1984/02/01 1984. ISSN 0098-6445. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/00986448408940205>>. Acesso em: 21 abr. 2015.

McKETTA, J.J., CUNNINGHAM, W.A. *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*. Volume 33. Ed. CRC Press, 1989.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.*, v. 14, n. 1, p. 135 – 144, 1968.

SOARES, R. D. P.; GERBER, R. P. Functional-Segment Activity Coefficient Model. 1. Model Formulation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013.

STAUDT, P. B.; SOARES, R. de P. A self-consistent Gibbs excess mixing rule for cubic equations of state. *Fluid Phase Equilib.*, v. 334, p. 76–88, 2012.

STRIGLE, R.F. *Random Packings and Packed Towers: Design and Applications*. 1 ed. Houston, Texas – USA. Ed. Gulf Publishing Company, 1987.

SULZER CHEMTECH. *Structured Packings for Distillation, Absorption and Reactive Distillation*. Disponível em <<http://www.sulzer.com/Products-and-Services/Separation-Technology/Structured-Packings>>. Acesso em: 15 mar. 2015.

VOUSAS, E.; MAGOULAS, K.; TASSIOS, D. Universal mixing rule for cubic equations of state applicable to symmetric and asymmetric systems: Results with the peng-robinson equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 43, n. 19, p. 6238–6246, 2004. ISSN 0888-5885.

WILSON, G. M. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 86, p. 127 – 130, 1964.