

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

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA PARA
RECUPERAÇÃO DE BENZENO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Láuren Batista Brondani

PORTO ALEGRE, RS

2013

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

Láuren Batista Brondani

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA PARA
RECUPERAÇÃO DE BENZENO**

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. Rafael de Pelegrini Soares

PORTO ALEGRE, RS

2013

CIP - Catalogação na Publicação

Brondani, Láuren Batista

Modelagem e simulação de destilação extrativa para recuperação de benzeno / Láuren Batista Brondani. -- 2013.

81 f.

Orientador: Rafael de Pelegrini Soares.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, BR-RS, 2013.

1. Destilação extrativa. 2. N-formilmorfolina (NFM). 3. Simulação de processo. 4. Ajuste de parâmetros NRTL. I. Soares, Rafael de Pelegrini, orient. II. Título.

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 de Destilação Extrativa para Recuperação de Benzeno, elaborada por Láuren Batista Brondani como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Nilson Romeu Marcilio, D.Sc.

Pedro Juarez Melo, D.Sc.

Rubem Mário Figueiró Vargas, D.Sc.

*O primeiro passo para a sabedoria
é reconhecer que somos ignorantes.*

Sócrates (470-399 a.C.)

Agradecimentos

Ao meu orientador Rafael de P. Soares pelo acompanhamento constante, disponibilidade e tempo investido para discussões sobre as questões referentes a esse trabalho;

Aos professores da UFRGS pelo acolhimento e ensinamentos transmitidos;

À minha colega Graziela Terezinha Finger pelo incentivo, coleguismo e conhecimentos trocados;

Aos meus colegas, Odila Maria Wunderlich e Tito Lívio pelo estímulo e oportunidade de fazer o mestrado;

Aos demais colegas da Braskem da engenharia de processo, unidade de aromáticos e laboratório pelo apoio, fornecimento de informações e pelos ensinamentos das práticas da coluna de destilação extrativa;

Aos meus pais, Mauren Jeane Batista e Odoni Pedro Brondani, e seus companheiros, Esaú Baptista Teixeira e Sônia Maria Dutra, além de meu irmão, Ricardo Batista Brondani, pela amizade e constante suporte;

Aos demais familiares e amigos pelos momentos de descontração, essenciais ao longo desses anos;

Ao meu noivo, Rogério Giordani da Silva, pelo amor, paciência e companheirismo.

Resumo

O processo de destilação extrativa com N-formilmorfolina (NFM) pode ser utilizado para separação do benzeno de uma corrente contendo hidrocarbonetos não aromáticos com seis carbonos. Cerca de 20 componentes distintos constituem a corrente de interesse. Neste trabalho, primeiramente, buscou-se o conjunto de dados experimentais disponíveis de equilíbrio de fases e coeficiente de atividade em diluição infinita para estimar os parâmetros de interação binária do modelo NRTL capaz de representar o processo de separação de uma planta existente. Os parâmetros faltantes foram estimados a partir do modelo de predição baseado em contribuição de grupos, UNIFAC. O processo de destilação extrativa foi simulado utilizando-se um simulador comercial e uma boa correlação com os dados de planta foi encontrada. A influência na operação de diversos parâmetros, como relação solvente/carga e temperatura do solvente foram estudadas. Os valores ótimos teóricos foram obtidos e podem ser implementados para melhoria do processo. Identificou-se uma extrema sensibilidade do perfil da coluna com o calor fornecido pelo refeedor, indicando que pode ser uma fonte de instabilidades. Além disso, foi identificada baixa eficiência na seção de recheio, que também dificulta a especificação dos produtos de interesse.

Palavras-chave: 1. Destilação extrativa. 2. N-formilmorfolina (NFM). 3. Simulação de processo. 4. Ajuste de parâmetros NRTL.

Abstract

Extractive distillation processes with N-formylmorpholine (NFM) are industrially used to separate benzene from non-aromatics hydrocarbons of six carbons. In the process studied in this work, the stream of interest consists of nearly 20 different hydrocarbons. A new set of NRTL parameters was correlated based on literature experimental data. Both vapor-liquid equilibrium data as well as infinite dilution activity coefficient were taken into account; missing parameters were estimated with the UNIFAC group contribution model. The extractive distillation process was simulated using a commercial simulator. Very good agreement with plant data was obtained. The influence of the main parameters in operation, solvent to feed ratio and solvent temperature were studied. The theoretical optimum values were obtained and can be implemented to improve the industrial process. Extreme static sensitivity with respect to reboiler heat was observed indicating that this can be the source of instabilities. In addition a low efficiency was identified at the packing section, contributing to the products specification problem as well.

Keywords: 1. Extractive distillation. 2. N-formylmorpholine (NFM). 3. Process simulation.

Sumário

Lista de Figuras	xv
Lista de Tabelas	xvii
Lista de Símbolos	xix
Capítulo 1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivo	4
1.3 Estrutura da Dissertação	5
Capítulo 2 Revisão Bibliográfica	7
2.1 Destilação	7
2.2 Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)	8
2.3 Modelos Termodinâmicos	12
2.4 Destilação Extrativa.....	15
2.5 Destilação extrativa de benzeno com NFM.....	19
Capítulo 3 Processo Industrial e Modelagem	23
3.1 Descrição do Processo	23
3.2 Construção do Modelo Termodinâmico Utilizado	24
3.3 Modelagem do Sistema no Simulador Comercial	40
Capítulo 4 Resultados e Discussões	53
4.1 Formação de Segunda Fase Líquida.....	53
4.2 Verificação do Modelo	57
4.3 Análise da Robustez do Modelo	65
4.4 Análises de Sensibilidade	68
Capítulo 5 Conclusões e Sugestões	75
5.1 Conclusões.....	75
5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros	77
Referências Bibliográficas	79

Lista de Figuras

Figura 1.1:	Fórmula do Benzeno.....	1
Figura 1.2:	Processo de destilação extrativa com NFM e propriedades físicas do solvente.....	4
Figura 2.1:	Diagrama de equilíbrio x-y. Efeito da volatilidade relativa na concentração do componente mais volátil na fase vapor.....	10
Figura 2.2:	Representação da estrutura das moléculas (a) benzeno, (b) ciclohexano, (c) NFM, construídas como descrito em Gerber & Soares (2013).....	18
Figura 2.3:	Molécula do NFM (N-formilmorfolina).....	20
Figura 3.1:	Desenho esquemático de uma unidade de recuperação de benzeno por destilação extrativa com NFM.....	24
Figura 3.2:	Curva de equilíbrio entre o metilciclopentano (MCP) e o ciclohexano estimado a partir da equação dos gases ideais (GI) e da equação de Redlich-Kwong (GR).....	25
Figura 3.3:	Verificação dos modelos obtidos com os dados de gamma infinito experimentais para a interação do ciclopentano com o NFM.....	31
Figura 3.4:	Verificação dos modelos obtidos com os dados de gamma infinito experimentais para a interação do n-hexano com o NFM.....	32
Figura 3.5:	Verificação dos modelos obtidos com os dados de gamma infinito experimentais para a interação do metilciclopentano com o NFM.....	33
Figura 3.6:	Verificação dos modelos obtidos com os dados de gamma infinito experimentais para a interação do benzeno com o NFM.....	34
Figura 3.7:	Verificação do modelo gerado a partir dos dados de equilíbrio líquido-vapor, estimativa de gamma infinito e UNIFAC para a interação do benzeno com o NFM....	35
Figura 3.8:	Verificação dos modelos obtidos com os dados de gamma infinito experimentais para a interação do ciclohexano com o NFM.....	36
Figura 3.9:	Verificação dos modelos obtidos com os dados de gamma infinito experimentais para a interação do n-heptano com o NFM.....	37
Figura 3.10:	Verificação dos modelos obtidos com os dados de gamma infinito experimentais para a interação do metilciclohexano com o NFM.....	38
Figura 3.11:	Comparação dos dados calculados de gamma infinito do modelo gerado com os dados experimentais.....	39
Figura 3.12:	Desenho esquemático da configuração da coluna.....	41
Figura 3.13:	Recheio Mellapak 250Y./X.....	49
Figura 3.14:	Eficiência de separação dos recheios Mellapak.....	49
Figura 4.1:	Isotermas de saturação fornecidas pelo detentor da tecnologia.....	54

Figura 4.2: Isotermas de saturação em conjunto com pontos de operação para os diferentes estágios da coluna simulada, para um calor no refeedor de 10460GJ/h.....	55
Figura 4.3: Isotermas de saturação em conjunto com pontos de operação para os diferentes estágios da coluna simulada, para um calor no refeedor de 11695GJ/h.....	56
Figura 4.4: Isotermas de saturação em conjunto com pontos de operação para os diferentes estágios da coluna simulada, para um calor no refeedor de 12134GJ/h.....	56
Figura 4.5: Perfil de temperatura e pressão do modelo x real na coluna de destilação extrativa com amostra coletada em 2012.....	60
Figura 4.6: Perfil de temperatura e pressão do modelo x real na coluna de destilação extrativa com amostra coletada em 2011.....	61
Figura 4.7: Perfil de temperatura e pressão do modelo x real na coluna de destilação extrativa com amostra coletada em 2013.....	62
Figura 4.8: Perfil de temperatura e pressão do modelo x real na coluna de destilação extrativa com dados disponíveis no SDCD.....	63
Figura 4.9: Refeedor do tipo “ <i>once-through</i> ”.....	64
Figura 4.10: Perfil de temperatura e pressão modelo UNIFAC x real na coluna de destilação extrativa com amostra coletada em 2012.....	65
Figura 4.11: Perfil de temperatura da coluna com a variação da eficiência de Murphree no leito de recheio.....	66
Figura 4.12: Variação da eficiência de Murphree no leito de recheio D e nos pratos, mantendo o leito de recheio C com eficiência constante.....	66
Figura 4.13: Variação da temperatura no estágio 23 teórico ao longo de seis meses de operação da planta.....	67
Figura 4.14: Perfil de composição do vapor na destilação extrativa com solvente NFM.....	68
Figura 4.15: Perfil de composição do líquido na destilação extrativa com solvente NFM.....	69
Figura 4.16: Perfil de volatilidade relativa ao benzeno dos principais componentes da mistura.....	69
Figura 4.17: Efeito do calor do refeedor no perfil de temperatura.....	70
Figura 4.18: Efeito do calor do refeedor na perda de benzeno no topo, não aromáticos no fundo e vazão mássica de vapor.....	71
Figura 4.19: Efeito da concentração de benzeno na carga na variação da recuperação dos produtos.....	72
Figura 4.20: Efeito da relação solvente/carga na recuperação de benzeno.....	72
Figura 4.21: Efeito da temperatura do solvente na recuperação de benzeno.....	73

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Ponto inicial de ebulição do NFM com HCs.....	19
Tabela 2.2: Propriedades físico-químicas do NFM.....	20
Tabela 3.1: Dados binários disponíveis sobre os componentes em questão e o NFM.....	27
Tabela 3.2: Restrições aplicáveis ao equilíbrio de fases.....	29
Tabela 3.3: Valores recomendados de c_{ij} para diferentes tipos de misturas.....	30
Tabela 3.4: Parâmetros binários entre o ciclopentano e o NFM para equação NRTL dos modelos obtidos.....	31
Tabela 3.5: Parâmetros binários entre o n-hexano e o NFM para equação NRTL dos modelos obtidos.....	32
Tabela 3.6: Parâmetros binários entre o metilciclopentano e o NFM para equação NRTL dos modelos obtidos.....	33
Tabela 3.7: Parâmetros binários entre o benzeno e o NFM para equação NRTL dos modelos obtidos.....	34
Tabela 3.8: Parâmetros binários entre o ciclohexano e o NFM para equação NRTL dos modelos obtidos.....	35
Tabela 3.9: Parâmetros binários entre o n-heptano e o NFM para equação NRTL dos modelos obtidos.....	36
Tabela 3.10: Parâmetros binários entre o metilciclohexano e o NFM para equação NRTL dos modelos obtidos.....	37
Tabela 3.11: Parâmetros de interação binários do NRTL.....	38
Tabela 3.12: Parâmetros de interação entre os grupos $-CH_2$ e ACH com NFM.....	39
Tabela 3.13: Parâmetros binários estimados por UNIFAC.....	40
Tabela 3.14: Especificação das principais variáveis da coluna de destilação extrativa simulada no modelo Radfrac.....	42
Tabela 3.15: Cálculo da eficiência do O'Connell na seção de pratos.....	45
Tabela 3.16: Características do recheio estruturado.....	48
Tabela 3.17: Memorial de cálculo da eficiência de separação segunda a Figura 3.16.....	50
Tabela 3.18: Número de estágio das seções com recheio de acordo com o método proposto por Kister e pelo fabricante.....	50
Tabela 4.1: Composição de carga e topo e erro obtido entre a simulação e dados de laboratório de amostra realizada em 2012.....	59

Lista de Símbolos

a_p	Área superficial específica do recheio [ft^2/ft^3]
E_{GL}	Eficiência global
E^M	Eficiência de Murphree
E^v	Eficiência de vaporização
f_i	Fugacidade do componente i puro
\hat{f}_i	Fugacidade do componente i em solução
\hat{f}_i^{id}	Fugacidade do componente i em uma solução ideal
\hat{f}_i^l	Fugacidade do componente i em solução na fase líquida
\hat{f}_i^v	Fugacidade do componente i em solução na fase vapor
\bar{G}_i	Energia livre de Gibbs parcial molar
\bar{G}_i^{id}	Energia livre de Gibbs parcial molar em solução ideal
G^E	Energia livre de Gibbs em excesso
\bar{G}_i^E	Energia livre de Gibbs de excesso parcial molar
HCs	Hidrocarbonetos
K_i	Coefficiente de partição, medida da tendência do componente i vaporizar
M_G	Vazão mássica de gás [kg/s]
M_L	Vazão mássica de líquido [kg/s]
MW_G	Massa molecular da mistura de gás [kg/kgmol]
MW_L	Massa molecular da mistura de líquido [kg/kgmol]
N	Número de estágios teóricos
NDG	Número de grupo de dados no caso de regressão
NFM	N-formilmorfolina
NP	Número de componentes presentes em cada grupo de dados
NP_T	Número de pratos teóricos

NP_R	Número de pratos reais da coluna
P	Pressão [Pa]
P_i^{sat}	Pressão de vapor de componente i [Pa]
Q	Função objetivo a ser minimizada por regressão de dados
R	Constante universal dos gases
S_{ij}	Seletividade
w_g	Velocidade superficial do gás [m/s]
W_n	Peso de cada grupo de dados n
x_i	Fração molar do componente i na fase líquida
y_i	Fração molar do componente i na fase vapor
Z	Altura de leito necessária para se obter a separação equivalente

Letras gregas

α_{ij}	Volatilidade relativa de um componente i com relação a um componente j
γ_i	Coefficiente de atividade do componente i
γ_i^∞	Coefficiente de atividade do componente i a diluição infinita
Γ_i	Coefficiente de atividade do componente i sólido
μ_L	Viscosidade do líquido
ρ_g	Massa específica do gás [kg/m ³]
$\hat{\phi}_i$	Coefficiente de fugacidade do componente i em uma mistura
ϕ_i	Coefficiente de fugacidade do componente i puro
ϕ_i^v	Coefficiente de fugacidade do componente i puro na fase vapor
ϕ_i^l	Coefficiente de fugacidade do componente i puro na fase líquida
ϕ_i^{sat}	Coefficiente de fugacidade do componente puro na condição de saturação

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

O benzeno é um hidrocarboneto aromático, cuja fórmula é C_6H_6 , conforme Figura 1.1.

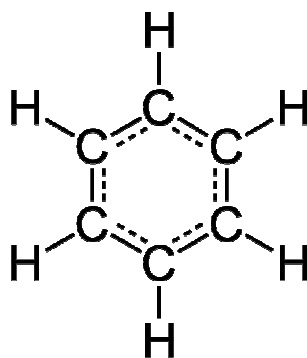


Figura 1.1: Fórmula do benzeno.

No início do século passado esta substância foi utilizada como loção pós-barba e para descafeinar café, mas com o conhecimento de sua toxicidade, esse tipo de aplicação foi descontinuado. Como um aditivo de gasolina, o benzeno aumenta a octanagem, mas a preocupação com seus efeitos negativos sobre a saúde e a possibilidade de contaminação por benzeno em águas subterrâneas levou à regulação estrita do teor de benzeno nesse combustível.

De acordo com o relatório publicado pelo Programa Internacional em Segurança Química, disponível no site da Organização Mundial da Saúde, em inglês, *World Health Organization* (“WHO,” 2013) como o benzeno é carcinogênico, sua exposição deve ser minimizada. Tradicionalmente, problemas na medula óssea, como anemia, leucopenia e trombocitopenia, em ambiente de trabalho, tem sido reconhecidas como um primeiro estágio de toxicidade com benzeno e parece ter relação com a taxa de exposição, isto é, quanto maior a exposição, maior a probabilidade de se observar a redução da contagem de células circulantes no sangue.

A Administração de Segurança e Saúde Ocupacional Norte Americana (OSHA, do inglês *Occupation Safety and Healthy Administration*) estabeleceu um limite de exposição máxima de uma parte de benzeno por milhão (1ppm) nos locais de trabalho durante uma jornada de 8 horas por dia, 40 horas por semana. O limite de exposição por curto prazo de benzeno no ar é de 5ppm por 15 minutos.

Assim, em função de sua elevada toxicidade, o benzeno vem sendo substituído por outros hidrocarbonetos com características semelhantes. No entanto, este composto continua com vasta utilização na indústria química como matéria prima para inúmeros compostos. Por exemplo, o benzeno ainda é largamente empregado na produção de estireno, o qual é utilizado para produzir polímeros, para resinas e adesivos (via cumeno), e de ciclohexano, utilizado na manufatura de nylon.

No Brasil, as legislações também estão se tornando cada vez mais rígidas na comercialização de produtos acabados que contenham benzeno. Do mesmo modo, a Portaria Interministerial n° 775, de 28 de abril de 2004, proibiu, em todo o território nacional, a comercialização de produtos acabados que contenham "benzeno" em sua composição, admitindo, porém, a presença desta substância, como agente contaminante, em percentual não superior a 0,1% (zero vírgula um por cento), em volume, a partir de 1° de dezembro de 2007.

Diante de tal cenário, torna-se cada vez mais importante para indústria o domínio de tecnologias capazes de realizar a separação do benzeno de outros compostos não aromáticos, com alta pureza. Devido à baixa volatilidade relativa entre os compostos aromáticos e não aromáticos com o mesmo número de carbonos, o processo de destilação convencional não se

torna viável economicamente, fazendo com que os processos de extração e de destilação extrativa figurem como alternativas interessantes.

Emmrich *et al.* (2001), cita que o processo de destilação extrativa foi desenvolvido comercialmente nos anos 60. Ele foi pensado para realizar a recuperação de benzeno com alta pureza a partir da benzina presente no coque, devido ao alto teor de aromáticos contido. Desde 1968, mais de 55 plantas similares foram construídas, totalizando uma capacidade de produção de benzeno superior a 10.000.000 de toneladas por ano.

A escolha do solvente apropriado tem significativo efeito no desempenho da destilação. O solvente utilizado no processo em estudo, NFM (N-formilmorfolina), possui todos os requisitos para um bom solvente para destilação extrativa: ótima combinação entre seletividade e eficiência, alta estabilidade térmica e química, baixa pressão de vapor, baixo custo, sem efeitos corrosivos em equipamentos de aço carbono, baixa toxicidade e não necessidade de adição de agentes químicos (DIEHL; KOLBE; GEHRKE, 2006).

Conforme apresentado em Diehl *et al.* (2006), o processo clássico de recuperação de benzeno com N-formilmorfolina (NFM) consiste em duas colunas: a coluna de destilação extrativa e a coluna retificadora (*stripper*), como mostrado na Figura 1.2. Os aromáticos são alimentados na coluna de destilação extrativa entre as seções de esgotamento e retificação e o solvente, NFM, acima da seção de retificação. Traços de solvente são separados dos componentes não aromáticos na seção de recuperação de solvente. Os componentes não aromáticos são retirados no topo da coluna de destilação extrativa. Os aromáticos contidos na carga deixam a coluna de destilação extrativa pelo fundo, junto com o solvente. Os aromáticos são então separados do solvente na coluna de retificação. O solvente é recirculado para a parte superior da coluna de destilação extrativa. O calor do solvente é recuperado nos trocadores de calor da coluna.

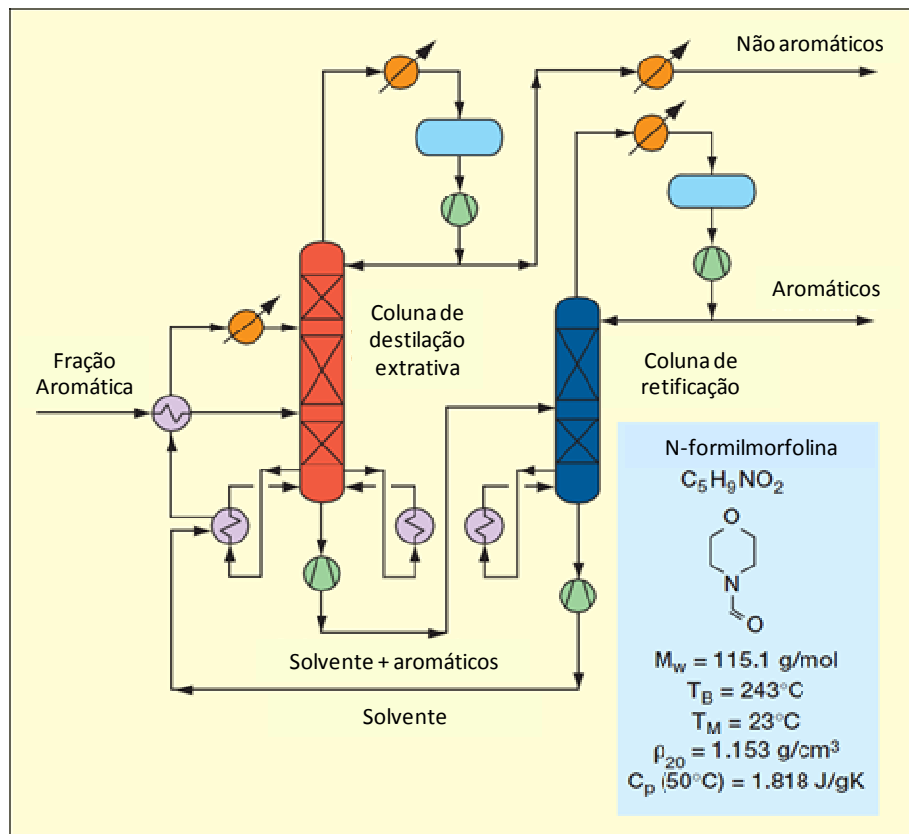


Figura 1.2: Processo de destilação extrativa com NFM e propriedades físicas do solvente (DIEHL; KOLBE; GEHRKE, 2006).

1.2 Objetivo

A unidade industrial estudada, desde a sua partida, vem apresentando dificuldade de especificação simultânea dos dois principais produtos da unidade: benzeno e refinado¹ C6 não aromático. Diversos estudos já foram realizados, inclusive modificações da configuração dos internos da coluna, para a separação dos produtos. No entanto, nenhuma intervenção realizada até o momento foi capaz de sanar o problema. Em função da presença de solvente no sistema, o modelo termodinâmico necessário para simulação da coluna não está disponível em simuladores comerciais, dificultando as análises dos problemas encontrados.

O objetivo do presente trabalho é desenvolver um modelo capaz de representar o comportamento do sistema em foco para auxiliar nas análises e propor soluções para operação adequada da planta.

¹ Refinado: mistura de hidrocarbonetos resultantes de um processo de extração.

Abaixo estão listados os passos básicos realizados para construção da simulação:

- seleção dos componentes;
- modelagem termodinâmica;
- montagem do fluxograma do processo;
- convergência da simulação;
- análise dos resultados e comparação com os dados reais.

1.3 Estrutura da Dissertação

O Capítulo 1 introduz a motivação e o problema a ser estudado neste trabalho de mestrado.

O Capítulo 2 apresenta o levantamento da literatura existente sobre a destilação. Tal capítulo trata de dois pontos principais: é feita uma revisão sobre termodinâmica e, depois, são revisados conceitos mais específicos de destilação extrativa. O capítulo é concluído com a apresentação dos trabalhos sobre destilação extrativa com NFM para recuperação com benzeno, disponíveis na literatura.

No Capítulo 3, é destacada a descrição do processo. A descrição do modelo é dividida em duas partes. Na apresentação da construção do modelo termodinâmico é fornecida a modelagem do equilíbrio líquido vapor, colocando em evidência as considerações dos modelos, correlações e métodos matemáticos utilizados. Então, o modelo proposto neste trabalho é apresentado. Na exposição da ferramenta de simulação usada são descritas as considerações utilizadas e detalhada a construção do modelo no simulador comercial.

No Capítulo 4, os resultados são apresentados e discutidos. Num primeiro instante, é apresentada uma análise sobre a formação de duas fases líquidas no interior da coluna. É feito, então, uma avaliação do modelo proposto evidenciando os resultados obtidos quando comparados com dados reais de operação. Finalmente, são realizadas análises de sensibilidade das principais variáveis do processo para se estudar o seu comportamento.

No Capítulo 5, são apresentadas as conclusões gerais e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Destilação

Destilação é um processo físico de separação de misturas de dois ou mais compostos que possuam diferentes pontos de ebulição. Quando uma mistura líquida, composta por diferentes substâncias, é aquecida, o vapor gerado será mais concentrado nos compostos mais voláteis, enquanto que o líquido remanescente será mais concentrado nos compostos menos voláteis. Assim, esse método consiste no aquecimento da mistura até o ponto de ebulição para, então, realizar a condensação dos vapores, obtendo dois líquidos: um rico nos compostos mais voláteis e outro rico nos compostos menos voláteis.

A destilação é uma operação unitária que é utilizada há muito tempo e continua sendo um método primário de separação em unidades de processamento, apesar de sua inerente baixa eficiência termodinâmica. Segundo (DOMINGUES, 2005), cerca de 95% das separações são realizadas por destilação. A preeminência deste modo de separação de misturas de fluidos não é acidental, mas fundamental, e, por isso, dificilmente será substituída, por razões cinéticas e termodinâmicas. Do ponto de vista cinético, a transferência de massa por unidade de volume na destilação é limitada somente pela resistência de difusão em cada lado da interface líquido-vapor, sem a presença de inertes. Do ponto de vista termodinâmico, uma eficiência termodinâmica típica é em torno de 10%, mas pode ser aumentada com a utilização de condensadores e refeedores interestágios. Apesar de uma

eficiência termodinâmica de 10% parecer baixa, não há muitos outros processos mais eficientes. A destilação, em geral, fornece o mais barato e o melhor método para separação de uma mistura líquida em seus componentes, exceto quando (KISTER, 1992):

- a diferença de volatilidade entre os componentes é pequena;
- uma pequena quantidade de componentes de alto ponto de ebulição é recuperado da carga. A destilação necessita que toda carga seja vaporizada a fim de recuperar uma pequena quantidade;
- um composto seja termicamente instável até mesmo sob vácuo;
- a mistura é extremamente corrosiva ou altamente susceptível a incrustações.

2.2 Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)

É difícil discutir destilação sem fazer referência a algumas implicações do Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) em seus projetos. Por essa razão, serão incluídas neste texto algumas discussões fundamentais sobre ELV.

2.2.1 Valor K e Volatilidade Relativa

O coeficiente de partição, K_i , é a medida da tendência do componente i vaporizar. Se o valor K_i for alto, o componente terá a tendência de se concentrar na fase vapor, se for baixo, se concentrará no líquido. De forma geral, esta quantidade é função da temperatura, pressão e composição, sendo dado por:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (2.1)$$

onde y_i é a fração molar do componente i na fase vapor e x_i é a fração molar do componente i na fase líquida.

A volatilidade relativa de um componente i com relação a um componente j é definida por:

$$\alpha_{ij} \equiv \frac{K_i}{K_j} \quad (2.2)$$

Esta quantidade representa uma medida de cada separação, estabelecendo a tendência de vaporizar entre dois componentes. Se a volatilidade relativa for alta, um componente tem maior tendência de vaporizar que outro, e será mais fácil separá-los por destilação. Por outro lado, se os dois componentes têm tendências de vaporizar semelhantes, a volatilidade relativa se aproximará da unidade, e será difícil de separá-los por destilação.

Para misturas binárias, as equações (2.1) e (2.2) podem ser combinadas:

$$\alpha_{1,2} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{y_1(1-x_1)}{x_1(1-y_1)} \quad (2.3)$$

Essa equação pode ser rearranjada, convenientemente, na seguinte forma:

$$y_1 = \frac{\alpha_{1,2}x_1}{1 + (\alpha_{1,2} - 1)x_1} \quad (2.4)$$

A partir da equação (2.4), assumindo uma volatilidade relativa constante, pode ser construído um diagrama x_1 - y_1 . Nos eixos das abscissas e ordenadas são mostrados, respectivamente, a concentração do componente mais volátil no líquido e vapor. Na diagonal 45° , os pontos em que a composição do líquido e do vapor é a mesma. A Figura 2.2 ilustra o efeito da volatilidade relativa na tendência do componente mais volátil se concentrar na fase vapor para diferentes casos de volatilidade relativa constante.

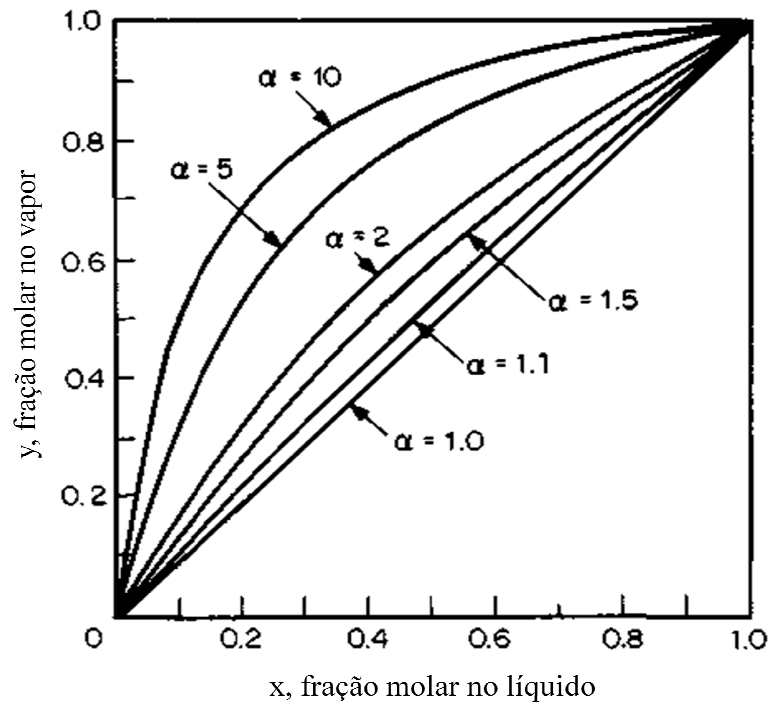


Figura 2.2: Diagrama de equilíbrio x-y. Efeito da volatilidade relativa na concentração do componente mais volátil na fase vapor (KISTER, 1992).

2.2.2 Sistemas Ideais e Não Ideais

Neste trabalho, assume-se que sistemas ideais são aqueles que obedecem a lei de Raoult, ou seja, o vapor é um gás ideal e o líquido é uma solução ideal:

$$Py_i = x_i P_i^{sat} \quad (2.5)$$

Da equação (2.5) e definição do valor K_i , da equação (2.1), tem-se:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^{sat}}{P} \quad (2.6)$$

Esta última relação é verdadeira apenas para soluções ideais. Pode-se notar que, neste caso, os coeficientes de partição K_i , independem da composição.

Outra abordagem possível é utilizarmos o conceito de coeficiente de fugacidade da espécie i em solução, definido pela equação (2.7) (KORETSKY, 2007).

$$\hat{\phi}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i P} \quad (2.7)$$

Para uma espécie i em uma mistura vapor, é conveniente determinar a fugacidade da seguinte forma:

$$\hat{f}_i^v = y_i \hat{\phi}_i P \quad (2.8)$$

E, para espécie i , na solução líquida, em muitos casos é mais conveniente a utilização do coeficiente de atividade:

$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i f_i \quad (2.9)$$

Assim, para o caso de equilíbrio líquido-vapor a igualdade de fugacidades é uma condição necessária:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (2.10)$$

resultando em:

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i f_i \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (2.11)$$

Os sobrescritos v e l não são utilizados nesta expressão porque é suposto que $\hat{\phi}_i$ se refere à fase vapor e que γ_i e f_i são propriedades da fase líquida, que pode ser escrita como:

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.12)$$

onde ,

$$\Phi_i \equiv \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}} \exp \left[-\frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (2.13)$$

Como o fator de Poynting (representado pela exponencial) em pressões baixas e moderadas é diferente da unidade em somente alguns milésimos, a sua omissão introduz um erro desprezível e simplifica esta equação para:

$$\Phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}} \quad (2.14)$$

Se considerarmos o modelo de um gás ideal para a fase vapor, ou seja $\Phi_i = 1$, a equação (2.11) se reduz a:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.15)$$

A Equação (2.15) também é conhecida como lei de Raoult modificada (SMITH et al., 1996). No presente trabalho, assume-se que as pressões são baixas suficientes para que a Equação (2.15) seja uma ótima aproximação. Neste caso, o fator K_i fica:

$$K_i = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P} \quad (2.16)$$

Dessa forma, este fator passa a depender da composição da fase líquida (além de T e P), o que é um potencial complicador na convergência numérica das simulações, uma vez que o coeficiente de atividade também é função de composição e da temperatura.

2.3 Modelos Termodinâmicos

Quando se trabalha com simulação, a escolha do modelo termodinâmico adequado é crucial para confiabilidade dos resultados obtidos. Ela requer análise dos compostos químicos envolvidos, tipo de mistura e variação das condições do processo. O modelo termodinâmico, em simuladores de processos, às vezes chamado de modelo de equilíbrio líquido-vapor (VLE), é um método para calcular a separação de fases de uma mistura a uma dada temperatura, pressão e composição.

Não existe um único modelo capaz de representar todas as misturas possíveis, pois cada mistura possui um comportamento dominante diferente. Alguns modelos são derivados de leis físicas, alguns de restrições termodinâmicas e alguns simplesmente se ajustam a dados observados (HILL, 2011).

Modelos termodinâmicos podem ser classificados em diversas categorias: equação de estado, coeficiente de atividade, combinados, com propostas especiais e modelos para sistema aquosos eletrolíticos (HILL, 2011). Os dois principais grupos utilizados são as equações de estado e os modelos de coeficiente de atividade. Neste estudo, assume-se válida a lei de Raoult modificada. O vapor é considerado um gás ideal e o líquido uma mistura não ideal. Os desvios da idealidade sendo calculados por um modelo de atividade. Por isso, apenas os modelos de atividade serão detalhados neste documento.

Em princípio, os cálculos de equilíbrio de fases relacionados à fase líquida podem ser feitos a partir de Equações de Estados, do mesmo modo que se procede com a fase gasosa. Existem boas Equações de Estados para essa finalidade, porém uma alternativa muito usada para os cálculos da fase líquida é a aplicação das propriedades de excesso.

Uma das propriedades de excesso mais importantes é a energia livre de Gibbs de excesso parcial molar, pois as variáveis que a influenciam são temperatura, pressão e composição, aquelas normalmente especificadas, ou desejadas nos cálculos relacionados a projetos envolvendo misturas ou soluções líquidas. Ela pode ser escrita na forma (SMITH et al., 1996):

$$\bar{G}_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (2.17)$$

Para uma solução ideal onde,

$$\hat{f}_i^{id} = x_i f_i \quad (2.18)$$

a equação (2.17) fica:

$$\bar{G}_i^{id} = \Gamma_i(T) + RT \ln x_i f_i \quad (2.19)$$

Fazendo a diferença entre (2.17) e (2.19), temos:

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (2.20)$$

A diferença no lado esquerdo é a energia de Gibbs em excesso parcial molar; a razão adimensional, que aparece no lado direito, é chamada de coeficiente de atividade da espécie i na solução, recebendo o símbolo γ_i (SMITH et al., 1996). Desta forma, por definição:

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (2.21)$$

e

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (2.22)$$

O coeficiente de atividade de uma espécie em solução se torna unitário na medida em que a espécie fica pura. No outro limite, quando a espécie i se torna infinitamente diluída, verifica-se que tende a um valor finito, que identificamos por $\ln\gamma_i^\infty$.

Os modelos de coeficiente de atividade se prestam para a representação dos desvios de uma mistura com relação ao comportamento de uma solução ideal. As moléculas podem ter grande diferença de tamanho, forma ou natureza química. Usualmente, os modelos de atividade calculam a atividade a partir de parâmetros de interação binária e, para resultados mais acurados, é preciso estimá-los a partir da regressão de dados experimentais. O coeficiente de atividade e a energia livre de Gibbs em excesso estão amarrados pela seguinte relação termodinâmica:

$$G^E = RT \sum x_i \ln\gamma_i \quad (2.23)$$

Por esta razão, em muitos contextos, modelos de Gibbs em excesso e modelos de atividade são tomados como sinônimos. O coeficiente de atividade é calculado como uma função da temperatura e da composição de misturas, sendo a dependência com a pressão usualmente desconsiderada (HILL, 2011). Modelos de atividade focam no comportamento do líquido e não tratam a fase vapor. Em simuladores comerciais, os usuários normalmente podem selecionar uma equação de estado para realizar o ajuste fino da fugacidade do vapor em conjunto com um modelo de atividade para o líquido.

Modelos preditivos de atividade são baseados na estrutura das moléculas. Eles solicitam que os parâmetros de interação dos grupos e subgrupos das estruturas envolvidas estejam disponíveis. Em casos que se queira utilizar um modelo de coeficiente de atividade, mas não se tem os parâmetros, deve-se realizar a regressão dos mesmos a partir de dados experimentais ou utilizar modelos preditivos. Tais modelos, normalmente, representam bem misturas de dois líquidos ou misturas que formam azeótropo. Eles usualmente não são adequados para gases leves, sistemas de alta pressão e gases de combustão (HILL, 2011).

Os modelos de coeficiente de atividade a partir de parâmetros de interação binários mais conhecidos são: o NRTL (*Non Random-Two-Liquid*), Wilson e UNIQUAC (*Universal Quasichemical*). O UNIFAC (*Universal Functional Activity Coefficient*) é o modelo de atividade preditivo mais utilizado.

A equação NRTL, do ano de 1968, é um método baseado na teoria dos dois fluidos juntamente com conceitos de composição local. A equação é obtida generalizada e pode ser aplicada em sistemas líquidos, totalmente ou parcialmente miscíveis, para estimativas de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido. Esse modelo é semi-empírico, contém três parâmetros e pode ser adaptado para sistemas altamente não ideais e de multicomponentes. (TERRON, 2009). A equação NRTL é um dos modelos mais bem-sucedidos, e o artigo original de Renon e Prausnitz, desde a publicação em 1968 até 04/2013, já foi citado mais de 3.000 vezes, segundo o site Web of Science (2013). Este foi o modelo escolhido para o desenvolvimento do presente trabalho.

A variante do modelo NRTL utilizada é dada por:

$$\ln\gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (2.24)$$

onde,

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij})$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T + e_{ij}\ln T + f_{ij}T$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T - 273,15K)$$

T é a temperatura expressa em Kelvin; γ_i é o coeficiente de atividade do componente i ; x_i é fração do componente i na mistura e a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} , e f_{ij} são constantes não simétricas. Assim, a_{ij} pode não ser igual à a_{ji} , etc. A interação entre moléculas idênticas é assumida como sendo zero: $\tau_{ii} = 0$.

2.4 Destilação Extrativa

A destilação extrativa e azeotrópica têm a característica comum de que uma substância que não estava presente na mistura é introduzida para elevar a diferença de volatilidade dos componentes mais difíceis de separar.

A destilação azeotrópica pode ser definida como uma destilação na qual o composto adicionado forma um azeótropo, com um ou mais componentes na carga. Ela é realizada adicionando-se, a uma fase líquida, um terceiro componente que irá alterar a volatilidade de um dos compostos da mistura mais do que do outro, fazendo com que esses componentes possam ser separados por destilação. É provável que, em alguns casos, um sistema possa ser separado tanto por destilação extrativa como azeotrópica, por exemplo, álcool e água, ácido acético e água, etc. (LEI; CHEN; DING, 2005). No processo de destilação azeotrópica o componente adicionado é normalmente chamado de componente de arraste. O azeótropo formado deve ser do tipo heterogêneo, ou seja, deve ocorrer a formação de duas fases líquidas. O novo azeótropo formado é retirado no topo (azeótropo de mínimo) ou no fundo (azeótropo de máximo ponto de ebulição) da coluna de destilação, enquanto que um dos componentes da mistura original é obtido puro na outra extremidade da coluna. Uma segunda coluna deve ser utilizada para realizar a separação do componente de arraste.

A destilação extrativa é comumente aplicada na indústria e está crescendo sua importância como método de separação em plantas petroquímicas (LEI; CHEN; DING, 2005). Uma das suas características mais proeminentes é que um solvente com alto ponto de ebulição é adicionado a uma mistura de componentes para aumentar sua volatilidade relativa e facilitar a separação. Dessa maneira, é possível obter um componente puro no topo de uma coluna e outro com o solvente no fundo, que deverá ser separado facilmente em uma segunda coluna de destilação, devido ao alto ponto de ebulição do solvente. A seleção de um solvente adequado é fundamental para assegurar a efetividade desse processo.

Tal processo é geralmente mais flexível do que a destilação azeotrópica, pois estão disponíveis uma maior variedade de solventes e uma maior faixa de condições operacionais. Além disso, a concentração do solvente pode ser controlada por balanço de energia e massa e não pela composição do azeótropo. É conveniente frisar que não é requerida a vaporização do solvente e, normalmente, os gastos energéticos são inferiores.

A facilidade de separação de uma mistura, com os compostos chaves i e j , é dada pela volatilidade relativa, assumindo válida a lei de Raoult modificada esta pode ser expressa por:

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{\gamma_j P_j^{sat}} \quad (2.25)$$

O solvente é adicionado para alterar a volatilidade relativa o mais longe da unidade possível. Como a razão P_i^{sat}/P_j^{sat} não se altera significativamente em uma faixa pequena de temperatura, a única maneira de alterar a volatilidade relativa é adicionando um solvente para alterar a razão. Essa razão, na presença do solvente, é chamada de seletividade, S_{ij} :

$$S_{ij} = \left(\frac{\gamma_i}{\gamma_j} \right) \quad (2.26)$$

Apesar da grande utilização da destilação extrativa na indústria, ainda é limitado o conhecimento do equilíbrio de fase fundamental que forma a base termodinâmica dessa operação: o comportamento de soluções líquidas. Por este motivo, os modelos de atividade disponíveis ainda requerem a adequada calibração com base em dados experimentais. A exceção seriam os modelos tipo COSMO-RS, porém estes ainda não apresentam uma precisão suficiente para a utilização industrial (SOARES, RAFAEL DE P.; GERBER, 2013).

Em geral, é conhecido que a adição de solventes polares em misturas de hidrocarbonetos aumenta a volatilidade das parafinas em relação aos naftênicos, olefinas, diolefinas e alcinos e aumenta a volatilidade dos naftênicos em relação aos aromáticos. A teoria de Prausnitz e Anderson tenta explicar a seletividade do solvente em destilações extrativas de hidrocarbonetos do ponto de vista termodinâmico molecular e forças intermoleculares. A interação de forças entre o solvente e os componentes pode ser dividida em dois tipos: forças físicas e forças químicas. O verdadeiro estado em uma solução é, sem dúvida, um híbrido das duas forças (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1998).

Para moléculas com tamanhos idênticos e natureza química similar (por exemplo, hidrocarbonetos), as forças físicas não conseguem atuar na separação. Nesses casos, as forças químicas são dominantes e podem explicar o fenômeno. Quando se separam hidrocarbonetos, com diferentes volumes molares, a seletividade é sensível ao parâmetro de solubilidade polar. Isso indica que a efetividade do solvente depende da sua polaridade, que deve ser grande, e do volume molar, que deve ser pequeno. Para se ter uma maior seletividade, o parâmetro de solubilidade polar deve ser o maior possível. Isso explica porque o NFM, que possui alta

polaridade e pequeno volume molar, é utilizado para separação de hidrocarbonetos (LEI; CHEN; DING, 2005).

A Figura 2.2 mostra uma representação da estrutura do benzeno, ciclohexano e NFM onde é possível identificar que, principalmente devido à polaridade do anel benzênico, o NFM terá mais afinidade com o benzeno, facilitando sua separação dos demais hidrocarbonetos não aromáticos.

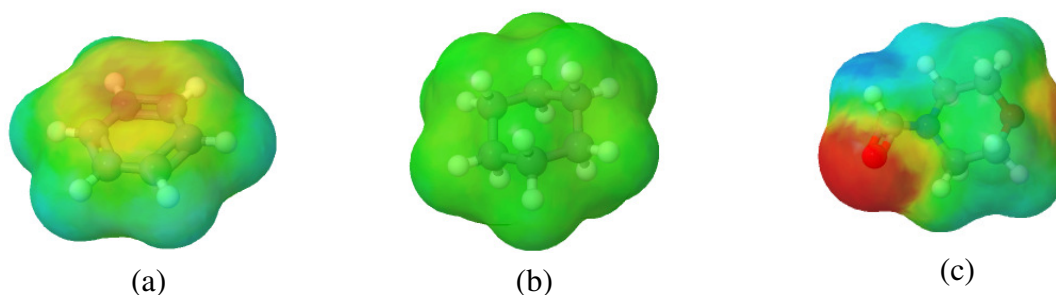


Figura 2.2: Representação da estrutura das moléculas (a) benzeno (b) ciclohexano (c) NFM, construídas como descrito em (GERBER; SOARES, 2013)

A polaridade dos solventes pode influenciar na pressão de vapor de hidrocarbonetos. Ela reduz a pressão de vapor de todos os hidrocarbonetos contidos na solução, embora em diferentes graus. Isso significa que os diferentes grupos moleculares, nos dois lados da molécula, possuem um efeito elétrico, fazendo a molécula atuar como um pequeno dipolo. O efeito elétrico atua nas ligas duplas dos hidrocarbonetos. Uma liga livre é formada, impedindo a mobilidade das moléculas em questão. Quanto mais ligas duplas a molécula tiver, maior será o impedimento do seu movimento e sua dificuldade de ser convertida do estado de líquido para o vapor na presença de solvente (EMMRICH; GEHRKE; RANKE, 2001).

Para exemplificar o quão significativo é a alteração pressão de vapor, Emmrich *et al.* (2001) montaram a Tabela 2.1 com pontos iniciais de ebulição de hidrocarbonetos puros e na presença de NFM.

Tabela 2.1: Ponto inicial de ebulição do NFM com HCs

Componentes	Componente puro °C	Ponto de bolha da mistura °C ^(*)
2,2-dimetilpentano	79,19	83,43
2,4-dimetilpentano	80,49	84,74
2,2,3-trimetilbutano	80,88	85,21
n-heptano	98,43	103,15
ciclohexano	80,72	87,39
metilciclohexano	100,93	109,55
benzeno	80,09	134

^(*) 15% mol de HC + 85% mol NFM

A segunda coluna da Tabela 2.1 mostra o ponto de bolha dos componentes puros com o benzeno (80°C), metilciclohexano (100,93°C) e n-heptano (98,43°C). Se esses componentes são misturados com NFM em uma proporção de 15% molar de hidrocarbonetos para 85% molar de NFM, o resultado é que se terá uma mistura com ponto de bolha de 134°C para o benzeno, 109,55°C para o metilciclohexano e 103,15°C para o n-heptano. A redução da pressão de vapor é mais drástica para o benzeno e mínima para o n-heptano.

O ponto mais importante é, entretanto, que o benzeno puro possui o menor ponto de ebulição, enquanto que, em mistura com o solvente, é o ponto mais alto. Esse é o princípio da destilação extrativa, onde primeiramente é produzido um corte com pontos de ebulição muito próximos e neste é adicionado um solvente polar para aumentar a diferença dos pontos de ebulição entre os componentes, elevando a volatilidade relativa dos não aromáticos.

2.5 Destilação extrativa de benzeno com NFM

O solvente utilizado em uma destilação extrativa, para alterar a diferença de volatilidade entre os componentes a serem separados, deve ser pesado e relativamente não volátil. Como sua interação com os hidrocarbonetos ocorre predominantemente na fase líquida, ele é com constância adicionado próximo ao topo da coluna, a fim de que uma quantidade considerável esteja presente em todos os estágios. Diversos solventes podem ser utilizados com essa finalidade. No processo objeto deste estudo utiliza-se o NFM (N-

Formilmorfolina), representado na Figura 2.3, para realizar a separação do benzeno de uma corrente com outros hidrocarbonetos contendo seis carbonos.

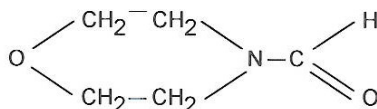


Figura 2.3: Molécula do NFM (N-formilmorfolina)

São sinônimos de N-formilmorfolina: 4-formilmorfolina e 4-morfolina carboxil aldeído. O solvente é miscível com benzeno e água em qualquer relação e não forma azeótropo com hidrocarbonetos de seis a nove carbonos. Algumas das suas principais propriedades estão listadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Propriedades físico-químicas do NFM

Massa Molar	115 g/mol
Temperatura de ebulição (1,033bar)	243°C
Temperatura de solidificação	23°C
Massa específica (a 20°C)	1153 kg/m ³
Ponto de Fulgor (pensky-Martens)	125°C
Temperatura de ignição	370°C
Calor específico (20-150°C)	1,76 kJ/kg K
pH (mistura 1:1 com água)	8,6
Viscosidade (a 20°C)	6,68 cP

Foram encontrados poucos artigos que estudaram processos de destilação extrativa com NFM para recuperação de benzeno. Devido ao número limitado de dados de equilíbrio líquido-vapor com o NFM, Ying & Weipeng (2003) desenvolveram novos parâmetros para o modelo UNIFAC, a partir de dados experimentais de coeficiente de atividade do benzeno, hexano, ciclohexano, heptano e metilciclohexano à diluição infinita no NFM. Os grupos funcionais necessários para esta modelagem são o -CH₂, ACH (-CH de compostos aromáticos) e NFM, considerando este último como um grupo principal representando a molécula inteira. A comparação entre os dados experimentais e a predição dos coeficientes de atividade a diluição infinita desse método com outros métodos de divisão do NFM em grupos

funcionais indicaram resultados mais satisfatórios para os parâmetros de interação propostos no artigo de Ying & Weipeng (2003).

Ko *et al.* (2002) foi a única referência encontrada que utilizou dados de equilíbrio líquido-vapor existentes para construção do modelo termodinâmico e simulação de um sistema com o simulador Aspen Plus[®]. O autor utilizou o NRTL e definiu os parâmetros binários para os seguintes pares com NFM: pentano, hexano, heptano, octano, ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano, metilciclohexano, dimetilciclohexano, benzeno, tolueno e etilbenzeno. No estudo foi concluído que a equação NRTL foi eficiente para simular uma destilação extrativa com NFM. Também foi encontrada uma relação ótima solvente/carga, mas o autor esclareceu que outras otimizações de operação requerem um maior número de dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido.

No trabalho de Ghaee *et al.* (2008), foi utilizado o modelo termodinâmico proposto por Ko *et al.* (2002) para construção de uma simulação dinâmica de uma destilação extrativa de benzeno. O estudo mostra o efeito da temperatura de alimentação do NFM e o efeito da razão solvente/carga.

Já Zhu *et al.* (2008), utilizaram uma melhoria do modelo UNIFAC para obtenção dos dados de equilíbrio líquido-vapor para construção de sua simulação no Aspen Plus[®]. Neste trabalho foram estimados parâmetros de interação para o modelo NRTL entre os principais hidrocarbonetos da mistura e o NFM. Foram realizadas uma série de análises do comportamento das principais variáveis de controle desse tipo de coluna para obtenção de parâmetros ótimos de operação. Os parâmetros publicados por eles foram comparados com os propostos nessa dissertação.

Capítulo 3

Processo Industrial e Modelagem

3.1 Descrição do Processo

O processo clássico de separação de benzeno por destilação extrativa de uma corrente de hidrocarbonetos consiste em duas colunas: uma para destilação extrativa e uma para retificação dos hidrocarbonetos do solvente. A unidade estudada fundamenta-se em uma coluna adicional a montante do sistema de destilação extrativa para realização da separação dos compostos com seis carbonos.

O processo analisado em nosso estudo refere-se a uma unidade de recuperação de benzeno localizada em uma planta petroquímica brasileira. A corrente C6C8 oriunda do processo de hidrogenação de gasolina de pirólise é primeiramente fracionada em corte C6 e C7+ na primeira torre de destilação (T01). O corte C6 é enviado para torre de destilação extrativa (T02). A corrente aromática é alimentada na coluna de destilação extrativa entre a seção de esgotamento e a de retificação da coluna, enquanto que o solvente é adicionado acima da seção de retificação. Traços de solvente são separados dos não aromáticos na seção de recuperação do solvente. Os não aromáticos saem pelo topo da coluna. Essa corrente alifática pode ser vendida para o mercado externo como solvente, dentro de um limite de concentração de benzeno contido.

Os aromáticos contidos na alimentação saem pelo fundo da coluna de destilação extrativa juntamente com o solvente. A corrente de fundo é encaminhada para a torre de retificação (T03), onde acontece a separação do benzeno, pelo topo, e do solvente, pelo fundo. O solvente é então recirculado para parte superior da T02. O calor do solvente quente é recuperado realizando troca térmica com o processo de destilação extrativa. Um esquema do sistema está apresentado na Figura 3.1.

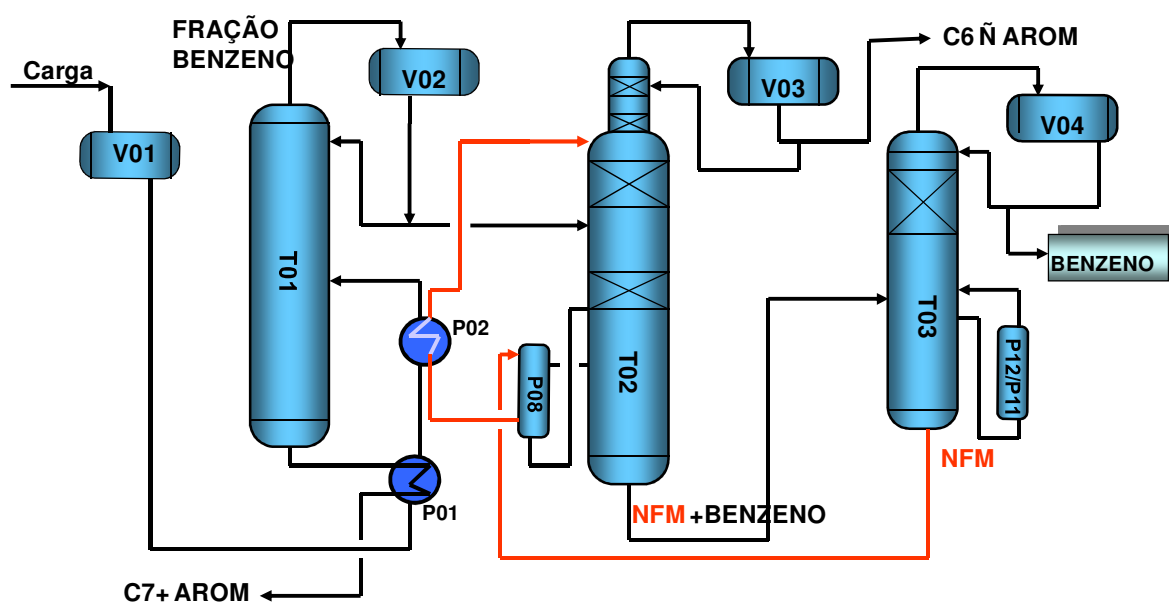


Figura 3.1: Desenho esquemático de uma unidade de recuperação de benzeno por destilação extrativa com NFM

3.2 Construção do Modelo Termodinâmico Utilizado

Uma das principais dificuldades para a simulação de uma coluna de destilação extrativa é possuir o correto modelo termodinâmico capaz de prever o comportamento dos componentes quando em contato com o solvente. Com isso, grande parte desse trabalho foi dedicada à modelagem termodinâmica.

Para o caso de estudo, a maior dificuldade é a modelagem termodinâmica da fase líquida, que possui características altamente não ideais. Desta forma, a utilização de modelos do tipo ϕ - ϕ (equações de estado para a fase líquida e para o vapor) não são satisfatórios sem a utilização de regras de mistura mais avançadas, como por exemplo, *Universal Mixing Rule*

(UMR) e *Self-Consistent Mixing Rule* (SCMR) (STAUDT; SOARES, 2012). Assim, é usual a utilização de modelos do tipo γ - ϕ . Nos modelos γ - ϕ , o equilíbrio entre as fases é determinado através da estimativa do coeficiente de atividade para a fase líquida (γ), com modelos de coeficiente de atividade, e do coeficiente de fugacidade (ϕ) para a fase vapor, através da utilização de equações de estado (MARCON, 2001), que para baixas pressões este recai na unidade.

A fim de se confirmar a hipótese de que a fase gás pode ser considerada ideal, comparou-se as curvas de equilíbrio entre os principais compostos do gás estimados a partir da equação dos gases ideais e da equação de estado de Redlich-Kwong. A curva obtida para o metilciclopentano (MCP) e o ciclohexano se encontra na Figura 3.2.

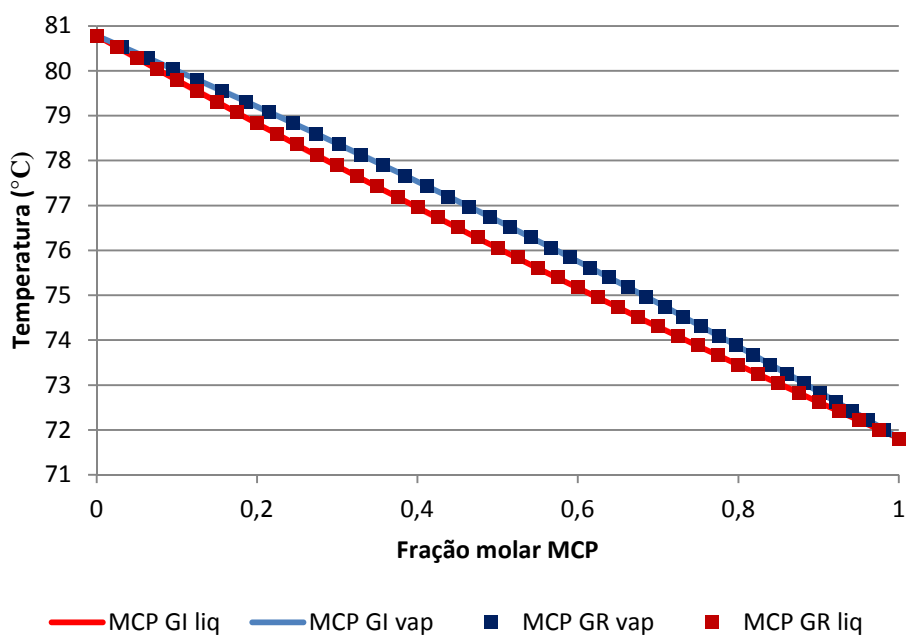


Figura 3.2: Curva de equilíbrio entre o metilciclopentano (MCP) e o ciclohexano estimado a partir da equação dos gases ideais (GI) e da equação de Redlich-Kwong (GR)

Como as curvas ficaram essencialmente sobrepostas, conclui-se que a hipótese de que a fase gás pode ser considerada ideal é uma ótima aproximação.

A etapa seguinte é comparar os valores obtidos na simulação com os dados de operação. Um ponto problemático da seleção é conseguir um conjunto de dados reais representativos do processo. As principais dificuldades encontradas estão relacionadas com:

- determinação de um período no qual esses valores não estejam afetados por transientes;
- qualidade das medidas, tais como calibração do instrumento de medida, sensibilidade a região de operação, precisão do equipamento, entre outras.

Depois de obtido um conjunto de valores representativos, procede-se a comparação com os resultados do modelo. Nesta fase, é necessário o ajuste das condições operacionais, especificações dos equipamentos e revisão da modelagem termodinâmica. Ao realizar esses ajustes o bom senso, os conhecimentos de engenharia e o entendimento específico do processo são importantes para ponderar as variáveis que devem ser alteradas (MARCON, 2001).

Definir como serão tratados os dados, em uma modelagem ou simulação, significa escolher como serão realizados os cálculos dos parâmetros ou das propriedades físicas e termodinâmicas e como o processo será elaborado. Hipóteses e considerações, como conceber a coluna adiabática e a entalpia de mistura nula, são utilizadas para simplificar o modelo.

Para a construção do modelo termodinâmico buscou-se dados de equilíbrio de fases e coeficientes de atividade em diluição infinita (gamma infinito, γ_i^∞) para as substâncias envolvidas com o NFM. Foram obtidas informações dos seguintes compostos: ciclopentano (CP), n-hexano (n-HX), metilciclopentano (MCP), benzeno (BZ), ciclohexano (CH), n-heptano (n-HP), metilciclohexano (MCH). A Tabela 3.1 apresenta o resumo das informações obtidas.

Além de dados publicados em artigos, alguns dados foram adquiridos através do DDB (Dortmund Data Bank) e outros consultados no DEQUEMA (do alemão, *Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen*).

Tabela 3.1: Dados binários disponíveis sobre os componentes em questão e o NFM

Componente / NFM	Equilíbrio Líquido- Líquido	Equilíbrio Líquido- Vapor	Gamma Infinito
CP	(KO; NA; LEE; et al., 2003)		(DORTMUND DATABANK, [S.d.])
n-HX	(CINCOTTI; MURRU; CAO, 1999); (KO et al., 2002)		(TIEGS et al., 1994); (KRUMMEN; GMEHLING, 2004)
MCP	(KO; NA; KWON; et al., 2003)		(KNOOP, C.; TIEGS, 1989); (WEIDLICH, U.; ROEHM, 1987)
BZ		(XIONG J., 2007); (YIN, W.; DING, S.; XIA, S.; MA, P., HUANG, X.; ZHU, 2010)	(TIEGS et al., 1994)
CH	(KO; NA; LEE; et al., 2003)		(TIEGS et al., 1994)
n-HP	(CINCOTTI; MURRU; CAO, 1999); (QATTAN, 1995)		(TIEGS et al., 1994); (KRUMMEN; GMEHLING, 2004)
MCH	(KO; NA; KWON; et al., 2003)	(DORTMUND DATABANK, [S.d.])	(TIEGS et al., 1994)

A partir dessas informações foi montada uma correlação dos dados a fim de identificar os parâmetros para o modelo NRTL (*non-random two-liquid*) e comparou-se os resultados obtidos com os dados experimentais. A escolha deste modelo foi baseada na sua capacidade de representar os desvios da idealidade em baixa pressão e também por ter sido utilizado com sucesso em trabalhos similares, como em Ko *et al.* (2002), ZHU *et al.* (2008) e Chen *et al.*

(2007).

Para os compostos que possuíam dados de equilíbrio líquido-vapor e/ou equilíbrio líquido-líquido (compostos apresentados na Tabela 3.1) foram utilizadas tais informações para a realização de uma regressão com o auxílio do Aspen Plus[®].

A função objetivo padrão do Aspen é a Máxima Verossimilhança, que é uma generalização do método dos mínimos quadrados. Pelo método dos mínimos quadrados assume-se que as variáveis independentes possuem erro. Os erros nos parâmetros dependentes são minimizados ajustando-se um ou mais parâmetros do modelo.

Em um experimento medindo o equilíbrio de fases, a equação governante é:

$$\Phi_i^v y_i P = \gamma_i x_i \hat{f}_i^l \quad (3.1)$$

T, P, x e y são variáveis medidas e podem conter erro de medida. Na função objetivo da máxima verossimilhança, erros em todas as variáveis são considerados. Para o exemplo do equilíbrio de fase, a função objetivo de máxima verossimilhança é (3.2):

$$Q = \sum_{n=1}^{NDG} w_n \sum_{i=1}^{NP} \left[\left(\frac{T_{e,i} - T_{m,i}}{\sigma_{T,i}} \right)^2 + \left(\frac{P_{e,i} - P_{m,i}}{\sigma_{P,i}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{NC-1} \left(\frac{x_{e,i,j} - x_{m,i,j}}{\sigma_{x,i,j}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{NC-1} \left(\frac{y_{e,i,j} - y_{m,i,j}}{\sigma_{y,i,j}} \right)^2 \right] \quad (3.2)$$

onde,

Q é função objetivo a ser minimizada por regressão de dados;

NDG é o número de grupo de dados no case de regressão;

w_n é o peso de cada grupo de dados n ;

NP é o número de componentes presentes em cada grupo de dados;

T, P, x, y são temperatura, pressão e frações molares de líquido e vapor;

Os subscritos são como seguem: e representa o dado estimado, m o dado medido, i é o dado para o ponto de dados i , j é a fração de dados para o componente j e σ é o desvio padrão para o dado indicado. Se $\sigma=0$, o ponto não é incluído na função objetivo e o valor estimado determinado igual ao valor medido. Diferentes pontos de dados podem ter desvios padrão diferentes.

Essa função é minimizada manipulando-se parâmetros de propriedades físicas identificados na regressão e manipulando-se o valor estimado correspondente a cada medida.

A minimização de Q está sujeita às restrições do equilíbrio de fases apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Restrições aplicáveis ao equilíbrio de fases

$\Phi_i^v y_i P = \gamma_i x_i \hat{f}_i^l = 0$	Restrição real, uma por componente nesse ponto de dados
$y_i = \gamma_i(T, P, x)$	Restrição implícita, não será violada
$\Phi_i^v = \Phi_i^v(T, P, y)$	Restrição implícita, não será violada
$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^l(T, P)$	Restrição implícita, não será violada
Somatório das frações molares da fase líquida igual a um	Restrição implícita, não será violada
Somatório das frações molares da fase vapor igual a um	Restrição implícita, não será violada

Para esses mesmos componentes (apresentados na Tabela 3.2) também se utilizou o Aspen Plus[®] a fim de se obter uma estimativa dos parâmetros NRTL através dos dados de gamma infinito obtidos na literatura.

Se requerido, o sistema de propriedades físicas do Aspen pode estimar todos os parâmetros que faltam para os modelos. O sistema de estimativa de propriedades constantes (do inglês, PCES, *Property Constant Estimation System*), pode estimar parâmetros binários usando coeficientes de atividade a diluição infinita. Dessa maneira, os dados de laboratório obtidos foram utilizados para se obter o melhor resultado. Se fossem fornecidos dados em apenas uma temperatura, o PCES estimaria apenas um parâmetro da equação. Como foram fornecidos dados que abrangem uma faixa de temperatura, o Aspen estimou os dois primeiros parâmetros da equação NRTL: a_{ij} , a_{ji} , b_{ij} e b_{ji} . O parâmetro alfa (c_{ij}) é por padrão 0,3, mas pode ser alterado se necessário.

De acordo com os valores recomendados para c_{ij} para os diferentes tipos de misturas apresentados na Tabela 3.3, o valor padrão de 0,3 foi o mais adequado.

Tabela 3.3: Valores recomendados de c_{ij} para diferentes tipos de misturas

c_{ij}	Misturas
0,30	Substâncias não polares, não polar com líquidos não associados polares; pequenos desvio da idealidade
0,20	Hidrocarbonetos saturados com líquidos não associados polares e sistemas que apresentam imiscibilidade líquido-líquido
0,47	Sustâncias altamente auto-associadas com substâncias não polares

Esse método estima uma quantidade limitada de coeficientes da equação NRTL e pode não representar bem concentrações longe de zero, onde o parâmetro alfa tem influência mais significativa, especialmente em sistema com dois líquidos, mas foi considerado satisfatório neste trabalho, pois a maioria dos compostos se encontra em baixa concentração no solvente.

Para os componentes benzeno, n-hexano, ciclohexano, n-heptano e ciclopentano, que já possuíam parâmetros para o modelo NRTL propostos por Ko, Min Su; Cho, Jungho; Kim, (2002), esses parâmetros também foram comparados. Com esses mesmos componentes adicionalmente ao metilciclopentano e metilciclohexano, que possuíam modelo proposto por ZHU *et al.* (2008), também se verificou a validação dos parâmetros disponíveis.

Deste modo, foi realizada uma seleção de parâmetros que melhor ajustaram o modelo NRTL quando comparado aos valores experimentais do coeficiente de atividade a diluição infinita. Esses valores foram utilizados para compor o modelo proposto neste estudo.

Conforme esperado, em todos os casos o modelo que melhor se ajustou aos valores experimentais foi o estimado a partir dos próprios valores de coeficiente a diluição infinita. Como na presença do solvente os compostos não aromáticos se encontram em baixa concentração, o critério utilizado para seleção do melhor modelo pode ser considerado adequado. Para o benzeno, que se encontra em concentrações maiores na fase líquida, analisou-se também o modelo selecionado com a curva de equilíbrio líquido-vapor experimental.

As tabelas a seguir mostram os modelos gerados a partir da regressão de dados de ELV e ELL, das estimativas de coeficiente de atividade em diluição infinita (γ^∞), modelos encontrados na literatura e uma comparação com estimativas de parâmetros

realizadas com UNIFAC. As figuras na sequência mostram a verificação de cada modelo obtido com os dados experimentais de gamma infinito.

Tabela 3.4: Parâmetros binários entre o ciclopentano e o NFM para equação NRTL dos modelos obtidos

Parâmetro Binário	Estimativa Gamma inf	Modelo regressão ELL	Modelo KO <i>et al.</i> , 2002	Modelo ZHU <i>et al.</i> , 2008	Estimativa UNIFAC
a_{ij}	0,790783	6,586619	52,25082	-0,666	
a_{ji}	-1,51084	8,343303	102,8304	-1,689	
b_{ij}	891,5079	-362,315	-891,612	723,345	1203,9191
b_{ji}	863,25277	-1865,473	-3869,688	1532,010	253,773657
$c_{ij}=c_{ji}$	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
$d_{ij}=d_{ji}$		0,00099	0,0001		
e_{ij}		0,85538	-8,02588		
e_{ji}		1,343024	-15,5078		
f_{ij}		-0,02252			
f_{ji}		-0,02713			

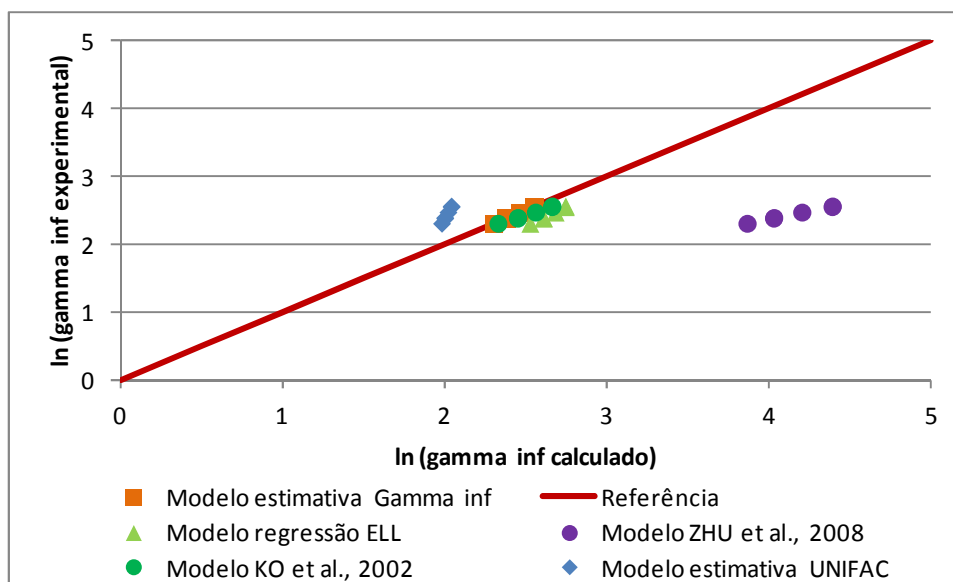


Figura 3.3: Verificação dos modelos obtidos com os dados de gamma infinito experimentais para a interação do ciclopentano com o NFM.

Tabela 3.5: Parâmetros binários entre o n-hexano e o NFM para equação NRTL dos modelos obtidos

Parâmetro Binário	Estimativa Gamma inf	Modelo regressão ELL	Modelo KO <i>et al.</i> , 2002	Modelo ZHU <i>et al.</i> , 2008	Estimativa UNIFAC
a_{ij}	0,164076	16,85957	-4,54663	-0,25	
a_{ji}	-2,12607	-2,58875	35,28162	-0,587	
b_{ij}	1006,868	10000	1173,067	957,127	1100,91965
b_{ji}	1380,856	3376,179	-1381,78	1257,37	522,016128
$c_{ij}=c_{ji}$	0,3	0,0022	0,3	0,3	0,3
$d_{ij}=d_{ji}$		-0,0000412	0,0009		
e_{ij}		-28,8685	0,689915		
e_{ji}		15,34038	-4,9109		
f_{ij}		0,244448			
f_{ji}		-0,16241			

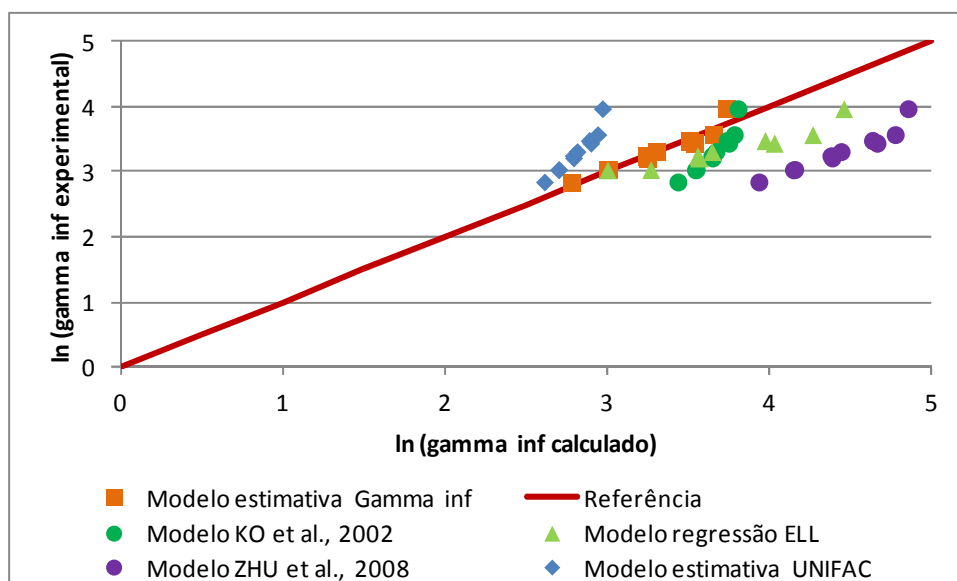


Figura 3.4: Verificação dos modelos obtidos com os dados de gamma infinito experimentais para a interação do n-hexano com o NFM.

Tabela 3.6: Parâmetros binários entre o metilciclopentano e o NFM para equação NRTL dos modelos obtidos

Parâmetro Binário	Estimativa Gamma inf	Modelo regressão ELL	Modelo KO <i>et al.</i> , 2002	Estimativa UNIFAC
a_{ij}	0,542562	1,146828	-0,49	
a_{ji}	-1,3487607	8,43144904	-1,75	
b_{ij}	936,980192	1525,16416	733,24	1151,31095
b_{ji}	932,077115	-1146,3829	1495,83	384,125145
$c_{ij}=c_{ji}$	0,3	0,3	0,3	0,3
$d_{ij}=d_{ji}$		0,000563		
e_{ij}		-0,488233		
e_{ji}		0,56425		
f_{ij}		-0,00073		
f_{ji}		-0,193458		

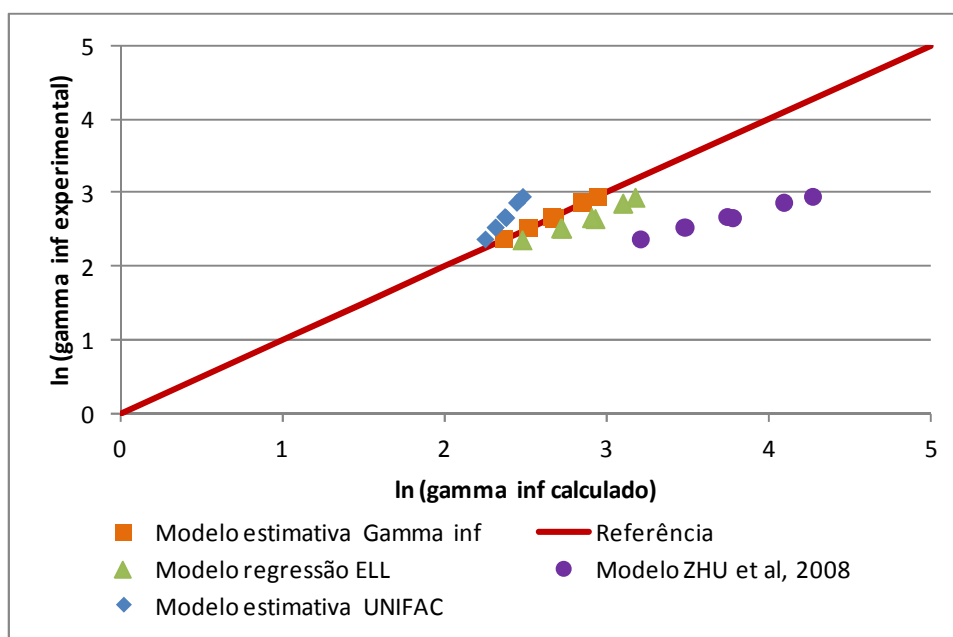


Figura 3.5: Verificação dos modelos obtidos com os dados de gamma infinito experimentais para a interação do metilciclopentano com o NFM.

Tabela 3.7: Parâmetros binários entre o benzeno e o NFM para equação NRTL dos modelos obtidos

Parâmetro Binário	Estimativa Gamma inf	Modelo regressão ELV	Modelo KO <i>et al.</i> , 2002	Modelo ZHU <i>et al.</i> , 2008	Estimativa UNIFAC
a_{ij}	1,501285	-2,30611	2,378713	0,079	
a_{ji}	-1,06933	4,674098	1,556067	1,12	
b_{ij}	177,5824	958,010037	-433,899709	-68,264	563,998304
b_{ji}	218,4086	-1716,07	-960,693	71,37	-48,927759
$c_{ij}=c_{ji}$	0,3	0,3	0,	0,3	0,3
$d_{ij}=d_{ji}$		0	-0,00044		
e_{ij}		-0,38914	-0,00011		
e_{ji}		0,813287	-0,00011		
f_{ij}		0,00585			
f_{ji}		-0,01273			

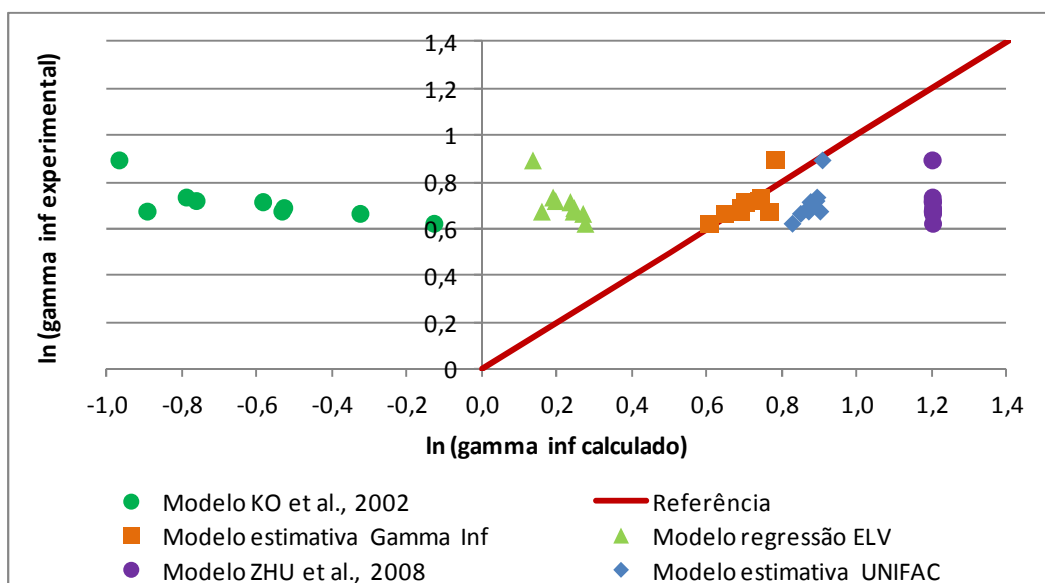


Figura 3.6: Verificação dos modelos obtidos com os dados de gamma infinito experimentais para a interação do benzeno com o NFM.

Apesar de, em comparação com o coeficiente de diluição infinita, o modelo gerado a partir de estimativa com esses valores ter ficado melhor, para o benzeno optou-se por validar o modelo pela curva de equilíbrio líquido-vapor. Nessa situação, o modelo gerado a partir da regressão dos dados de equilíbrio líquido-vapor experimental se mostrou como o melhor modelo, como pode ser visto na Figura 3.7.

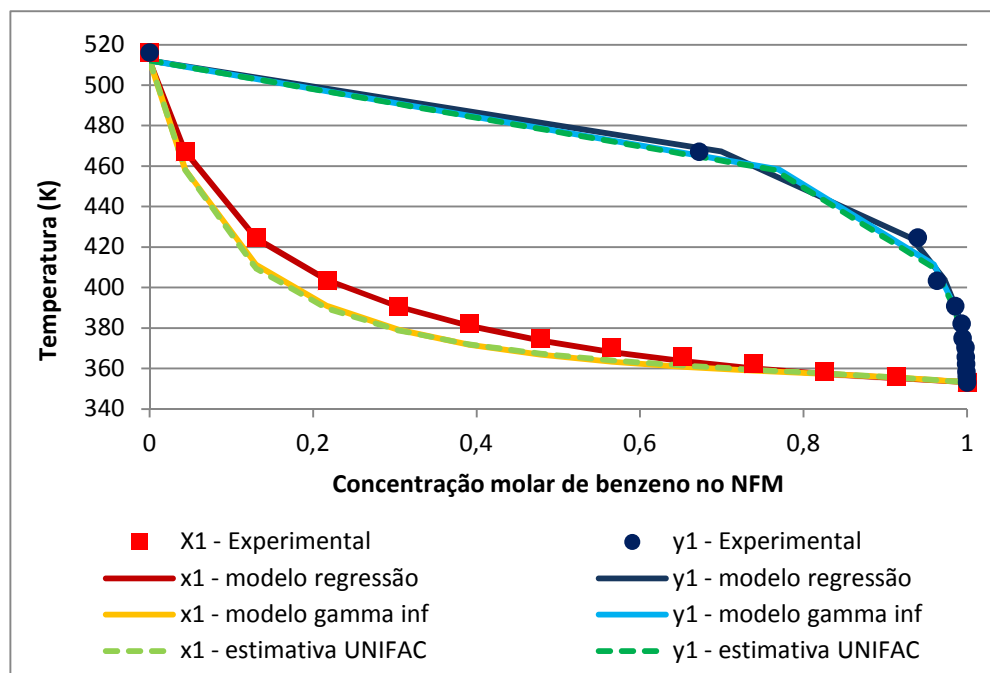


Figura 3.7: Verificação do modelo gerado a partir dos dados de equilíbrio líquido-vapor, estimativa de gamma inf e UNIFAC para a interação do benzeno com o NFM.

Tabela 3.8: Parâmetros binários entre o ciclohexano e o NFM para equação NRTL dos modelos obtidos

Parâmetro Binário	Estimativa Gamma inf	Modelo regressão ELL	Modelo KO <i>et al.</i> , 2002	Modelo ZHU <i>et al.</i> , 2008	Estimativa UNIFAC
a_{ij}	0,827198	3,551011	178,9185	-0,468	
a_{ji}	-2,29513	-53,6397	174,8402	-2,064	
b_{ij}	847,93769	1523,9034	-6567,535	843,806	1150,78212
b_{ji}	1235,1259	3062,3785	-7658,695	1607,940	384,796756
$c_{ij}=c_{ji}$	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
$d_{ij}=d_{ji}$		0,001082	0,0001		
e_{ij}		-0,85891	-26,8772		
e_{ji}		7,95259	-25,854		
f_{ij}		-0,00044			
f_{ji}		0,000505			

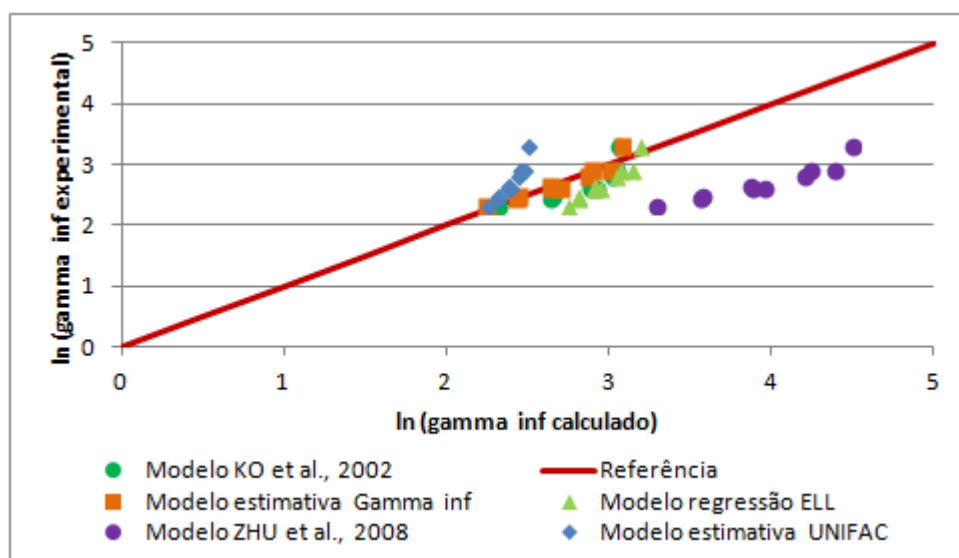


Figura 3.8: Verificação dos modelos obtidos com os dados de gamma infinito experimentais para a interação do ciclohexano com o NFM.

Tabela 3.9: Parâmetros binários entre o n-heptano e o NFM para equação NRTL dos modelos obtidos

Parâmetro Binário	Estimativa Gamma inf	Modelo regressão ELL	Modelo KO <i>et al.</i> , 2002	Modelo ZHU <i>et al.</i> , 2008	Estimativa UNIFAC
a_{ij}	-0,06869	3,295822	9,760741	-0,185	
a_{ji}	-2,39092	-58,6162	-16,0195	-0,939	
b_{ij}	1063,021	2089,173	1395,536	1053,086	1069,44883
b_{ji}	1563,0933	1084,7339	1917,7512	1302,330	640,691493
$c_{ij}=c_{ji}$	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
$d_{ij}=d_{ji}$		0	0,000536		
e_{ij}		-1,57183	-1,87501		
e_{ji}		11,67952	2,249606		
f_{ij}		0,007549			
f_{ji}		-0,02906			

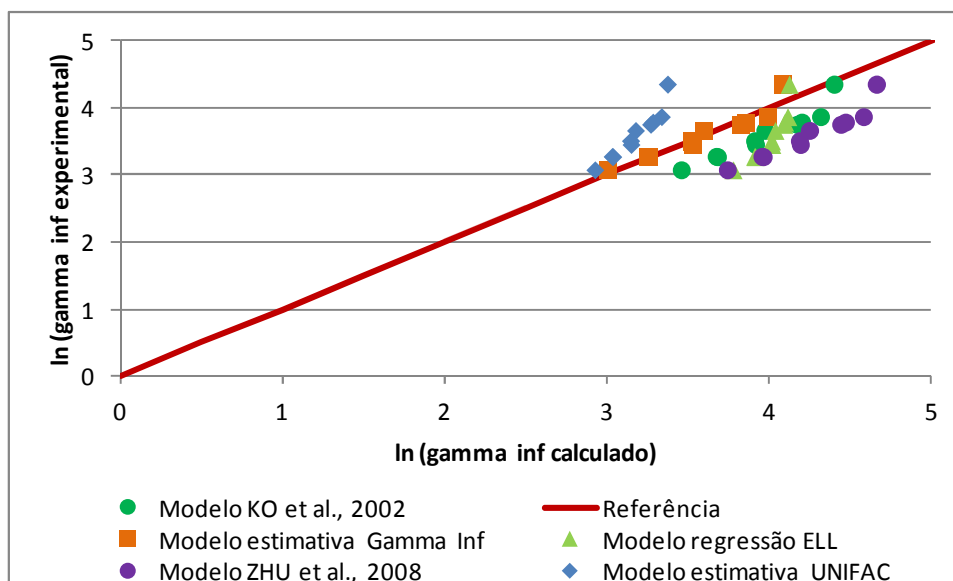


Figura 3.9: Verificação dos modelos obtidos com os dados de gamma infinito experimentais para a interação do n-heptano com o NFM.

Tabela 3.10: Parâmetros binários entre o metilciclohexano e o NFM para equação NRTL dos modelos obtidos

Parâmetro Binário	Estimativa Gamma inf	Modelo regressão ELV e ELL	Modelo ZHU <i>et al.</i> , 2008	Estimativa UNIFAC
a_{ij}	0,501484	80	-0,313	
a_{ji}	-2,31986	-80	-2,108	
b_{ij}	922,84507	-2896,83	857,691	1108,71321
b_{ji}	1350,042	5025,634	1579,740	507,884298
$c_{ij}=c_{ji}$	0,3	0,3	0,3	0,3
$d_{ij}=d_{ji}$		0,000962		
e_{ij}		11,7988		
e_{ji}		-11,54839		

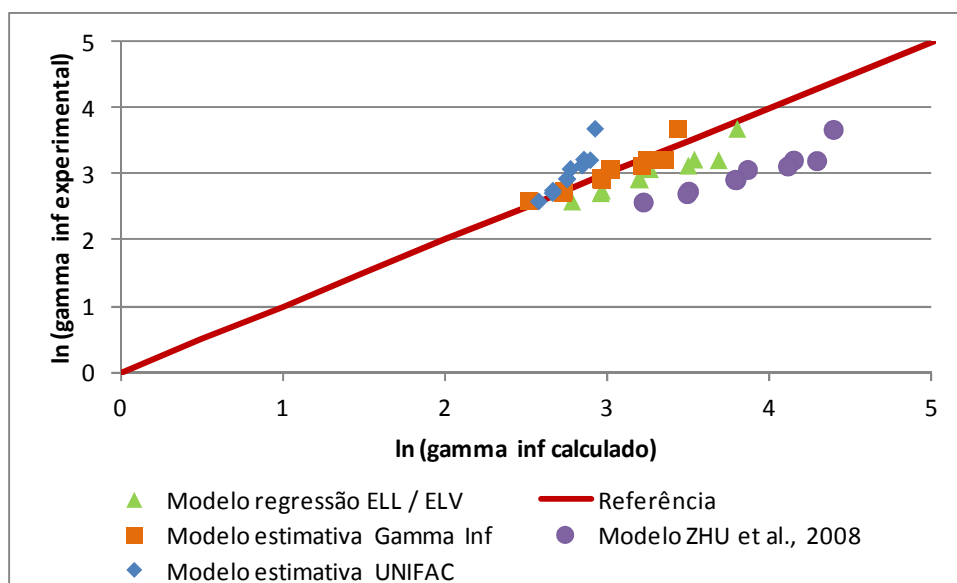


Figura 3.10: Verificação dos modelos obtidos com os dados de gamma infinito experimentais para a interação do metilciclohexano com o NFM.

Os resultados das estimativas dos parâmetros de interação binária da equação NRTL para os principais compostos presentes na carga da coluna estudada e o NFM se encontram na Tabela 3.11.

Tabela 3.11: Parâmetros de interação binários do NRTL

Comp. i	CP	n-HX	MCP	BZ	CH	n-HP	MCH
Comp. j	NFM	NFM	NFM	NFM	NFM	NFM	NFM
a_{ij}	0,791	0,16	0,543	17,09	0,827	0,069	0,501
a_{ji}	-1,51	-2,13	-1,35	-12,3	-2,29	-2,39	-2,32
b_{ij}	891,5	1006	937,0	-1000	847,9	1036	922,8
b_{ji}	863,3	1380	932,1	952,7	1235	1563	1350
c_{ij}	0,300	0,300	0,300	0,300	0,300	0,300	0,300

onde: ciclopentano (CP), n-Hexano (n-HX), metilciclopentano (MCP), benzeno (BZ), ciclohexano (CH), n-Heptano (n-HP), metilciclohexano (MCH)

Para o benzeno utilizou-se também os seguintes parâmetros: $d_{ij} = d_{ji} = -0,11$, $e_{ij} = -2,42$ e $e_{ji} = 1,666$.

Assim sendo, o ajuste final do modelo desenvolvido para os compostos de interesse em NFM pode ser visto na Figura 3.11.

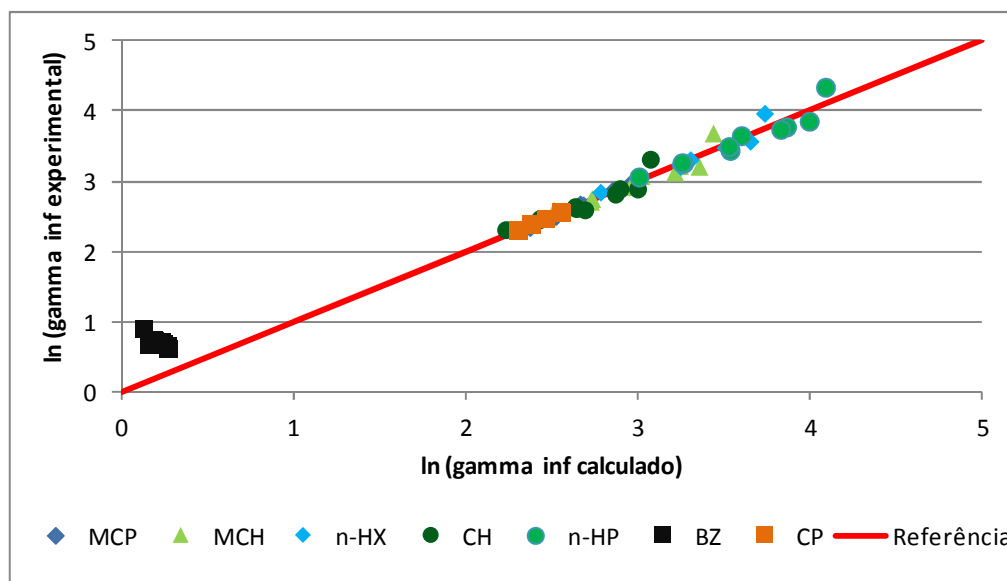


Figura 3.11: Comparação dos dados calculados de gamma infinito do modelo gerado com os dados experimentais

O modelo UNIFAC foi adotado para os componentes sem dados de equilíbrio disponíveis na literatura com o solvente. Esses compostos são: 2,3-dimetilbutano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, 2,4-dimetilpentano, 2-metilhexano, 2,3-dimetilpentano, 1,1-dimetilciclopentano, 3-metilhexano, 1c,3-dimetilciclopentano, 1t,3-dimetilciclopentano e 1t,2-dimetilciclopentano. A soma desses componentes representa aproximadamente 5,8% em massa da carga. Com o intuito de aumentar a confiabilidade desses dados, foi adicionado ao modelo UNIFAC um novo parâmetro de interação dos grupos $-CH_2$ e ACH com o NFM, conforme proposto por Ying & Weipcng, (2003). Portanto, os parâmetros da Tabela 3.12 foram utilizados para prever os parâmetros de interação binários da equação NRTL para os compostos que não possuíam dados experimentais com o NFM.

Tabela 3.12: Parâmetros de interação entre os grupos $-CH_2$ e ACH com o NFM (YING; WEIPCNG, 2003)

N	m	a_{nm}/K	a_{mn}/K
CH ₂	NFM	99,21	170,56
ACH	NFM	-143,42	211,24

Os parâmetros estimados para esses componentes se encontram na Tabela 3.13.

Tabela 3.13: Parâmetros binários do NRTL estimados por UNIFAC

Comp. i	2,3DMB	2MP	3MP	2,4DMP	2MH	2,3DMP
Comp. j	NFM	NFM	NFM	NFM	NFM	NFM
b_{ij}	1101	1101	1101	1070	1070	1070
b_{ji}	520	521	521	639	640	639
c_{ij}	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

Comp. i	1,1DMCP	3MH	c1,3DMCP	t1,3DMCP	t1,2DMCP
Comp. j	NFM	NFM	NFM	NFM	NFM
b_{ij}	1101	1070	1109	1109	1109
b_{ji}	522	640	507	507	507
c_{ij}	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

onde: 2,3-dimetilbutano (2,3DMB), 2-metilpentano (2MP), 3-metilpentano (3MP), 2,4-dimetilpentano (2,4DMP), 2-metilhexano (2MH), 2,3-dimetilpentano (2,3DMP), 1,1-dimetilciclopentano (1,1DMCP), 3-metilhexano (3MH), cis-1,3-dimetilciclopentano (c1,3DMCP), trans-1,3-dimetilciclopentano (t1,3DMCP), trans-1,2-dimetilciclopentano (t1,2DMCP)

Já para a fase vapor, como se trata de um sistema de baixa pressão e as substâncias envolvidas não se associam em dímeros a lei dos gases ideais foi utilizada.

3.3 Modelagem do Sistema no Simulador Comercial

A simulação da coluna de destilação extrativa foi realizada através de um modelo rigoroso Radfrac do simulador utilizado.

A Figura 3.11 mostra a configuração os dados de entrada utilizados para compor a coluna.

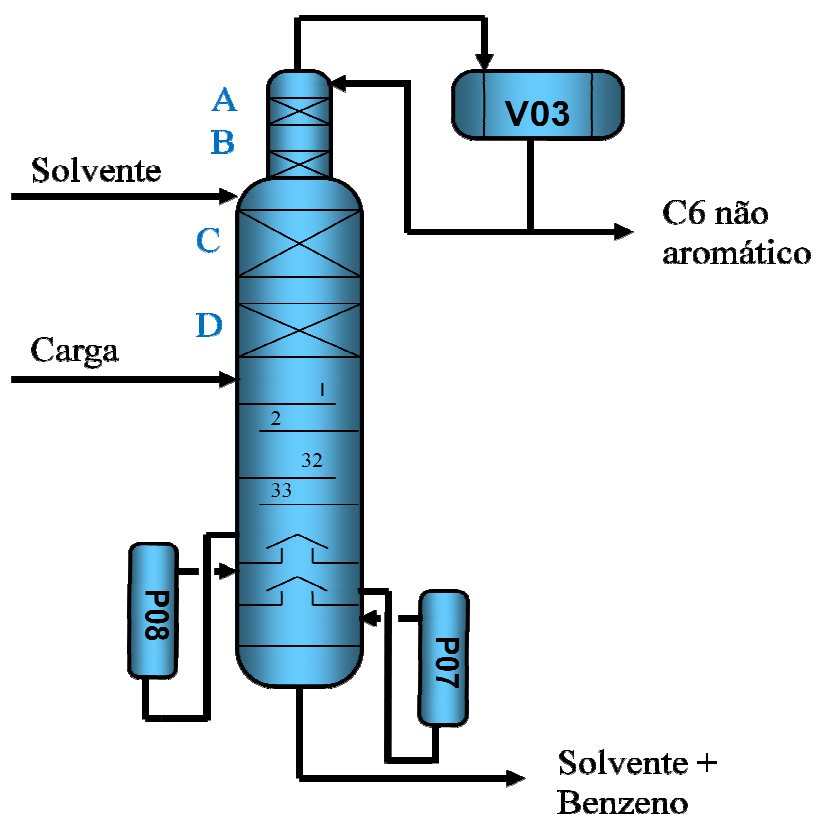


Figura 3.11: Desenho esquemático da configuração da coluna

A coluna estudada é composta de 71 estágios. Desses, 33 são referentes à seção de pratos, 12 são estágios equivalentes da seção de recheio acima da entrada do solvente (leito de recheios aqui denominados de A e B), 24 são estágios equivalentes da seção de recheio entre a carga e a entrada de solvente (leitões de recheio C e D), um é o condensador e um é o refeedor.

No entanto, quando montamos uma simulação de uma coluna, o número de estágios que devem ser considerados figura sempre como uma incógnita importante para que possa ser estimado. A coluna estudada possui seções com diferentes tipos de internos, as considerações para o cálculo da eficiência de cada uma estão descritas nos itens 3.3.1 e 3.3.2.

A Tabela 3.14 mostra as especificações da simulação Radfrac.

Tabela 3.14: Especificação das principais variáveis da coluna de destilação extrativa simulada no modelo Radfrac

Configuração	Número de estágios	71
	Condensador	Total
	Refrervedor	Termosifão
	Fases válidas	Vapor-líquido-líquido
	Convergência	Líquido fortemente não ideal
Correntes	Solvente	Estágio 14
	Carga	Estágio 38
Pressão	Pressão do Topo	1,05 kgf/cm ² _g
	Delta P 2-13	0,02 kgf/cm ²
	Delta P 14-37	0,04 kgf/cm ²
	Delta P 38-70	0,13 kgf/cm ²
Condensador	Refluxo e destilado são subresfriados	51,5 °C
Refrervedor	Delta de temperatura	32 °C

Outra consideração levada em conta na modelagem da coluna foi a de poder ser tratada como uma coluna adiabática, ou seja, a capacitância térmica do metal da coluna é desprezada e a troca de calor ocorre somente no condensador e refrervedor.

3.3.1 Número de estágios reais da seção de pratos

O número de estágios considerados para cada prato foi igual a um, deixando a eficiência dessa seção da coluna como uma variável para ser ajustada no modelo.

Existem diversos trabalhos publicados propondo métodos de cálculo para a obtenção da eficiência dos pratos de colunas, mas o presente estudo não se deteve em estudá-los profundamente, apenas laçou mão dos conhecimentos obtidos para que se pudesse fazer uma primeira abordagem sobre o assunto.

A eficiência de prato real mede o quanto seu desempenho se aproxima do prato ideal, cuja eficiência é 100%. O número de pratos reais necessários a uma separação depende da

eficiência global da coluna, sendo calculado dividindo-se o número de estágios teóricos pela eficiência global do equipamento. Logo, a eficiência global de uma coluna pode ser definida como:

$$E_{GL} = \frac{NP_T}{NP_R} \quad (3.3)$$

A eficiência dos internos relaciona o número de estágios teóricos com o número de pratos reais. A conversão do número de estágios teóricos necessários para realizar uma transformação para pratos reais requer a predição da eficiência local, seguida pela transformação deste valor para o prato inteiro. Deste último valor, o número requerido de pratos reais na coluna é rapidamente calculado, através da eficiência global (DOMINGUES, 2005). A predição da eficiência de ponto é um problema de transferência de massa líquido-vapor, enquanto a conversão para eficiência de prato é um problema de geometria e hidráulica do prato (GARCIA; FAIR, 2000).

Existem muitas definições diferentes de eficiência de pratos, sendo a de Murphree, de longe, a mais utilizada nos cálculos de processo de separação. O Aspen Plus[®] nos fornece a possibilidade de trabalhar com a eficiência de Murphree ou eficiência de vaporização.

No modo baseado em taxas, o modelo Radfrac do Aspen calcula a eficiência de Murphree para cada componente como abordagem fracionada do equilíbrio da corrente de vapor deixando cada estágio. Para cada uma das seções de recheio da coluna a Radfrac calcula a aproximação fracionada do equilíbrio, usando a definição de eficiência de Murphree, e reporta a altura de leito necessária para que o equilíbrio seja atingido, bem como a altura equivalente para um prato teórico (HETP) em cada seção.

A eficiência de prato de Murphree representa a variação de concentração de um componente no estágio real pela variação da concentração do mesmo componente que deveria ocorrer considerando o estágio teórico, onde a mistura de vapor que sai do prato n está em equilíbrio com o líquido que sai do mesmo prato. Se o líquido e o vapor forem perfeitamente misturados, a eficiência de prato Murphree irá coincidir com a eficiência de ponto, em qualquer ponto do prato. Ela é definida como:

$$E_{ij}^M = \frac{y_{ij} - y_{ij+1}}{K_{ij}x_{ij} - y_{ij+1}} \quad (3.4)$$

A eficiência de vaporização é um método alternativo à eficiência de Murphree. Sua utilidade assenta no fato de que equações para colunas com pratos perfeitos são rapidamente transformadas para aquelas colunas com pratos reais, pela simples introdução de um fator k_i . Ao contrário da eficiência de prato de Murphree, a eficiência de pratos de vaporização não surge de um modelo específico para o comportamento de um prato. Em vez disso, é uma função que pode ser avaliada para qualquer modelo que assume descrever o comportamento de um prato. A este respeito, a definição da eficiência de vaporização de prato é análoga ao coeficiente de atividade termodinâmica (HOLLAND, 1981).

A eficiência de vaporização pode ser definida como a razão entre o calor fornecido para evaporar uma quantidade fixa de líquido e a quantidade teórica de calor requerido. Ela é definida como:

$$E_i^v = \frac{y_{ij}}{k_{ij}x_{ij}} \quad (3.5)$$

onde k é o valor de equilíbrio, x é fração molar de líquido, y é a fração molar de vapor, E_i^v é a eficiência de vaporização, E_{ij}^M é a eficiência de Murphree, i é o índice do componente, j é o índice do estágio.

De uma forma geral, podem-se classificar os modelos de predição de eficiência em empíricos, teóricos ou semi-empíricos associados a modelos hidrodinâmicos que consideram a dispersão do líquido e vapor sobre os pratos. Os modelos empíricos permitem uma rápida estimativa da eficiência global de uma coluna de destilação e são mais simples, porém, via de regra, menos precisos. Já os modelos teóricos ou semi-empíricos são utilizados para estimar a eficiência de ponto e são baseados na teoria da transferência de massa nos dois filmes. Os modelos teóricos ou semi-empíricos associados a modelos hidráulicos (mecanicistas) consideram os efeitos da dinâmica dos fluidos sobre os pratos, que determinam a estrutura de dispersão, ou seja, a área de contato entre as fases vapor e líquida nos pratos. O regime de escoamento influencia diretamente a eficiência por afetar a área interfacial (INVERNICI, 2009).

A correlação de O'Connell (1946) vem sendo usada como padrão na indústria durante décadas para o cálculo da eficiência global da coluna. A correlação é baseada em dados de 31 colunas de plantas, incluindo separação de hidrocarbonetos, compostos clorados e alcoóis. É

um complemento aos dados de 54 colunas de refinarias coletados por Drickamer e Bradford (KISTER, 1992).

Lockett (1986) expressou a curva de O'Connell para pratos com borbulhadores na seguinte forma:

$$E_{GL} = 9,06(\mu_L \alpha)^{-0,245} \quad (3.6)$$

onde a volatilidade relativa (α) e a viscosidade do líquido (μ_L) da carga são tomadas na média aritmética da temperatura no topo e no fundo da coluna. O método prediz 90% dos dados de eficiência com 10% de erro, para pratos com borbulhadores (INVERNICI, 2009).

Apesar de não ser o mais adequado, uma vez que a coluna real possui pratos muito mais avançados dos que foram utilizados para construção da equação, ele foi utilizado para se ter uma ideia da eficiência mínima esperada. O cálculo foi realizado prato a prato e os resultados se encontram na Tabela 3.15. A partir da análise dos coeficientes de partição de todos os compostos envolvidos na mistura, verificou-se que o metilciclohexano é o chave leve e o benzeno é o chave pesado.

Tabela 3.15: Cálculo da eficiência de O'Connell na seção de pratos

Estágio	K_i	K_i	α	Viscosidade	Eficiência de
	Metilciclohexano	Benzeno		(cP)	O'Connell
38	3,316	1,628	2,036	0,487	0,492
39	3,348	1,678	1,995	0,478	0,497
40	3,374	1,721	1,960	0,471	0,501
41	3,395	1,758	1,930	0,465	0,505
42	3,411	1,790	1,905	0,460	0,508
43	3,422	1,817	1,883	0,455	0,510
44	3,431	1,841	1,863	0,451	0,513
45	3,437	1,863	1,844	0,448	0,515

Tabela 3.15 Continuação: Cálculo da eficiência de O'Connell na seção de pratos

Estágio	K_i Metilciclohexano	K_i Benzeno	α	Viscosidade (cP)	Eficiência de O'Connell
46	3,442	1,885	1,825	0,445	0,517
47	3,448	1,908	1,806	0,441	0,519
48	3,454	1,933	1,786	0,438	0,522
49	3,463	1,961	1,765	0,435	0,524
50	3,475	1,995	1,741	0,432	0,527
51	3,494	2,036	1,715	0,429	0,530
52	3,519	2,085	1,687	0,426	0,533
53	3,553	2,143	1,657	0,422	0,536
54	3,599	2,211	1,627	0,419	0,540
55	3,659	2,289	1,598	0,415	0,543
56	3,736	2,375	1,572	0,411	0,547
57	3,827	2,467	1,551	0,407	0,550
58	3,933	2,562	1,534	0,403	0,553
59	4,048	2,656	1,523	0,399	0,555
60	4,167	2,747	1,516	0,395	0,557
61	4,281	2,829	1,512	0,390	0,559
62	4,384	2,901	1,511	0,385	0,561
63	4,472	2,961	1,510	0,380	0,563
64	4,544	3,009	1,509	0,374	0,565
65	4,601	3,047	1,509	0,369	0,567
66	4,644	3,077	1,509	0,364	0,569
67	4,677	3,099	1,508	0,359	0,571
68	4,705	3,118	1,508	0,355	0,572
69	4,769	3,156	1,511	0,353	0,573
70	5,259	3,423	1,536	0,354	0,571

Uma vez encontrada a eficiência global (E_{GL}), pode-se convertê-la para eficiência de Murphree (E_M). Lockett (1986), mostra que Lewis (1936) derivou a relação entre E_M e E_{GL} como:

$$E_{GL} = \frac{\ln[1 + E_M(\lambda - 1)]}{\ln \lambda} \quad (3.7)$$

onde λ é a razão entre a inclinação da curva de equilíbrio (m) de um sistema binário dy/dx e a curva de operação:

$$\lambda = m \left[\frac{\left(\frac{M_G}{MW_G} \right)}{\left(\frac{M_L}{MW_L} \right)} \right] \quad (3.8)$$

onde M_G é a vazão mássica de vapor (kg/s), MW_G é massa molecular da mistura de líquido (kg/kgmol), M_L vazão mássica de líquido (kg/s), MW_L é a massa molecular da mistura de vapor (kg/kgmol).

Entretanto, essas equações mais conhecidas são adequadas para destilações convencionais, não podendo ser diretamente aplicadas no sistema de destilação extrativa estudado e o conhecimento foi aplicado apenas como uma reflexão do assunto.

Apesar de uma eficiência média encontrada de 54%, sabe-se que os pratos utilizados fornecem eficiências superiores a essas e uma eficiência de 80% foi empregada. Devido à baixa instrumentação da planta real esse número não pode ser confirmado, mas ele reproduziu as informações da unidade e foi considerado satisfatório para a finalidade do trabalho realizado.

3.3.2 Número de estágios reais da seção de recheio

A sistemática mais usada, ainda hoje, para o cálculo da altura de uma torre de destilação recheada usa o conceito de HETP. No início do desenvolvimento dos equipamentos de separação, os pratos eram largamente usados e o cálculo do número de estágios ideais foi rapidamente desenvolvido, juntamente com o conceito de eficiência de prato. Nas torres recheadas, a eficiência de transferência de massa está relacionada ao contato contínuo

contracorrente e com as taxas de transferência entre as fases líquida e vapor. É usada, deste modo, a altura equivalente a um prato teórico (HETP, em inglês *Height Equivalent to Theoretical Plate*), que é definida através da equação (3.9).

$$Z = (HETP)(N) \quad (3.9)$$

onde Z é a altura de leito necessária para se obter a separação equivalente aos N estágios teóricos.

Deste modo, avaliando-se adequadamente o número teórico de estágios através de programas rigorosos, ou mesmo por McCabe-Thiele, chega-se à altura de leito recheado simplesmente através da sua multiplicação pelo HETP (CALDAS et al., 2007).

Existem diversos métodos empíricos da estimativa de HETP para recheios. Kister, (1992) propôs a utilização da equação (3.10).

$$HETP (in) = \frac{1200}{a_p} + 4 \quad (3.10)$$

onde a_p é a área superficial específica do recheio em ft^2/ft^3 , que pode ser obtida a partir da Tabela 3.16.

Tabela 3.16: Características do recheio estruturado (CALDAS et al., 2007).

Nome	Material	Tamanho Nominal	a_p Espec. superf. (m^{-1})	ε Área livre (%)	Massa espec. (kg/m^3)	Ângulo (graus)
Mellapak	Metálico	250Y	250	98,8	120	45

O recheio instalado na coluna estudada é um Mellapak 250Y, cuja foto se encontra na Figura 3.13.



Figura 3.13: Recheio Mellapak 250 Y/X (“Catálogo Sulzer,” 2013)

De acordo o fabricante do recheio a eficiência de separação se comporta conforme a Figura 3.14.

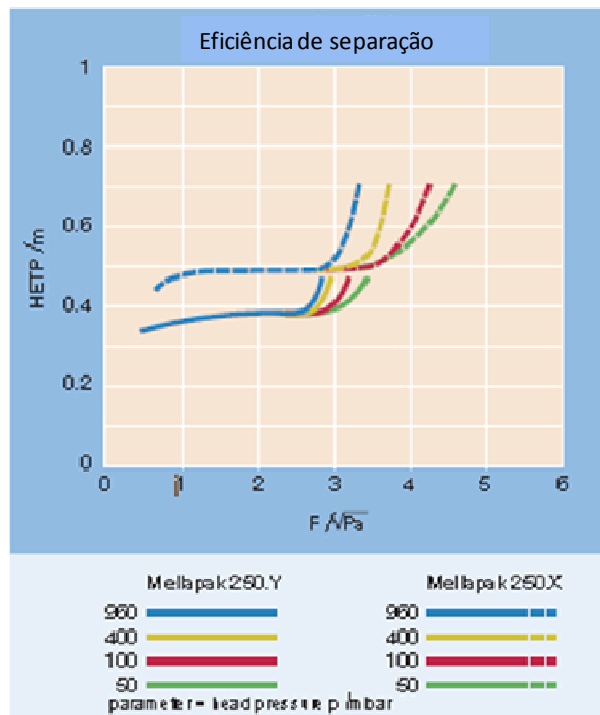


Figura 3.14: Eficiência de separação dos recheios Mellapak (“Catálogo Sulzer,” 2013)

onde F é um fator dado por: $F = w_G \cdot \sqrt{\rho_G}$ ($m/s \sqrt{kg/m^3} = \sqrt{Pa}$); w_G é velocidade superficial do gás, relacionada à coluna vazia (m/s) e ρ_G é a massa específica do gás (kg/m^3).

A partir dos dados obtidos por simulação, estimou-se a eficiência de acordo com o gráfico apresentado no catálogo do fornecedor. Os resultados se encontram na Tabela 3.17.

Tabela 3.17: Memorial de cálculo da eficiência de separação segundo a Figura 3.13

	1ª seção (superior; seção para retirada do solvente dos não aromáticos)	2ª seção (inferior; seção abaixo da adição do solvente)
Vazão máxima de gás (kg/h)	5802	15591
Diâmetro interno da coluna (m)	0,9	1,85
Área da seção transversal (m²)	2,54	10,79
Massa específica (kg/m³)	5,7	5,4
Velocidade superficial (m/s)	0,11	0,07
Fator <i>F</i>	0,26	0,16
HETP (m)	~0,3	~0,3

Calculou-se também o HETP de cada seção da coluna segundo a equação proposta por Kister, Equação (3.10), e comparou-se o resultado com as informações fornecidas pelo fabricante. Os resultados obtidos se encontram na Tabela 3.18.

Tabela 3.18: Número de estágios das seções com recheio de acordo com o método proposto por Kister e pelo fabricante

	Resultado pelo método proposto por Kister	Resultado segundo o catálogo do fabricante	Resultado apresentado pelo fabricante do recheio na folha de dados
1ª seção de recheio (d=0,9m; h=2x4m)	16	~26	12
2ª seção de recheio (d=1,85m; h=2x8m)	32	~53	24

Existem diversos fatores que afetam o HETP, Kister (1992) cita os principais:

- Tamanho e tipo de recheio: geralmente a eficiência do recheio aumenta quando a área por unidade de volume aumenta;

- Carga de líquido e vapor: para razão de operação de líquido/vapor (L/V) constantes, dentro de certo regime, geralmente o aumento das vazões de líquido e vapor possuem um efeito muito pequeno em recheios randômicos e aumenta o HETP em recheios estruturados;
- Distribuição: tanto a distribuição de líquido, quanto a de vapor, possui um efeito altamente prejudicial para eficiência de recheios;
- Razão L/V: alguns testes realizados sugerem que a eficiência com refluxo finito é similar aquela a refluxo total;
- Pressão: geralmente a pressão possui um efeito pequeno no HETP, tanto nos recheios randômicos como nos estruturados. Estudos mostram algumas exceções para sistemas a vácuo profundo (<1 a 2psi_a) ou altas pressões (>200 a 300psi_a);
- Propriedades físicas: geralmente recheios randômicos são relativamente insensíveis às propriedades dos sistemas. Já os recheios estruturados tendem a ter maiores HETPs em sistemas ricos em água do que em sistemas não aquosos;
- Erros em dados de ELV: erros desse tipo afetam tanto os recheios como os pratos;
- Duas fases líquidas: experimentos mostraram que a formação de duas fases líquidas leva a redução da eficiência somente quando ela prejudica a difusão dos componentes chaves. Portanto, espera-se uma perda de eficiência também quando um líquido ou vapor “inerte” representa uma grande fração de uma das fases.

Desta forma, sabendo que a eficiência da coluna poderia ser uma variável manipulada na simulação e que se desconfia que possa haver má distribuição nas seções, optou-se por utilizar os resultados mais conservativos (menor número de estágios) para a primeira proposta da simulação até que a mesma fosse validada com os dados de planta.

Como não há uma vasta quantidade de indicadores de temperatura da coluna em operação, o ajuste da eficiência foi mais preciso somente no leito de recheio logo abaixo a adição de solvente. Para esse leito obteve-se uma eficiência de Murphree de 0,35. Para o outro

leito recheado, devido à falta de instrumentação da coluna, ficou difícil estabelecer a eficiência verdadeira e foi adotada a mesma eficiência de Murphree de 0,35.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Formação de Segunda Fase Líquida

Conforme mencionado, na destilação extrativa é adicionado um agente de separação à mistura original. No caso estudado, esse agente é um solvente que altera a volatilidade relativa dos componentes da mistura, preferencialmente, sem a formação de uma segunda fase líquida. No entanto, em função da temperatura e composição, existe uma região em que pode ocorrer a separação de duas fases líquidas.

Como se trata de uma destilação extrativa, a formação de duas fases líquidas não é desejável, pois haverá uma alteração considerável no ponto de ebulição da mistura, mantendo-se a pressão total constante.

Quando existe apenas uma fase, a temperatura de ebulição dos hidrocarbonetos dissolvidos no NFM é aumentada devido à função especial do agente extrator, NFM. Tão logo as duas fases sejam formadas, a temperatura de ebulição cai para a temperatura de ebulição da fase hidrocarboneto que se formou sem a presença do solvente. Cada fase formada possui sua própria pressão de vapor, que somadas darão a pressão total do vapor. Como a fase hidrocarboneto não possui NFM, sua pressão de vapor é mais elevada. Visto que a pressão total na coluna é mantida constante, isso leva a uma menor

temperatura de ebulição, que pode haver uma intensiva vaporização e provocar perda pelo topo da coluna.

Logo, pode-se afirmar que o perfil de composição de misturas de NFM, aromáticos e não aromáticos na coluna tem uma grande influência na destilação extrativa. Os pontos críticos, onde essas misturas não são mais solúveis entre si, podem ser indicados por isothermas de saturação, fornecidas pelo detentor da tecnologia, conforme Figura 4.1.

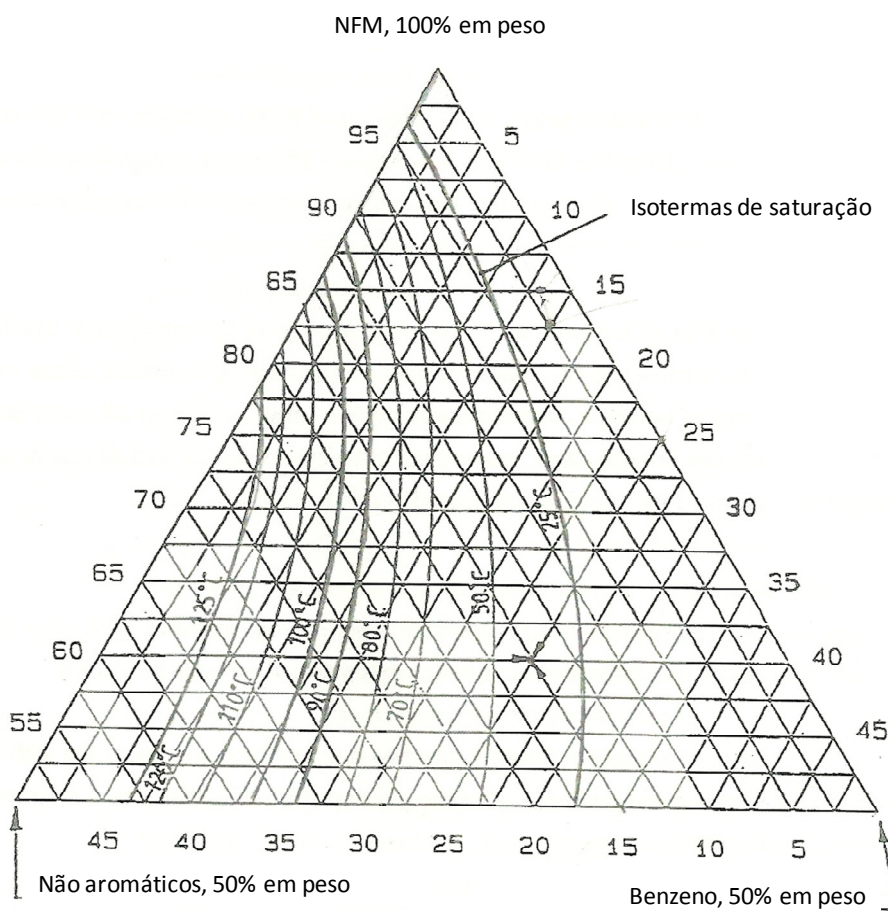


Figura 4.1: Isothermas de saturação fornecidas pelo detentor da tecnologia

O cálculo do equilíbrio de fases é um problema fundamental e recorrente em modelagem de fenômenos de engenharia química. Um passo chave para o cálculo do equilíbrio multifásico é a análise da estabilidade de fase. Uma técnica de confiança para análise da estabilidade de fase vai garantir que, tanto que o número correto de fases será encontrado, como que a fase de separação calculada corresponde a um mínimo global da

energia de Gibbs. Ou seja, a análise da estabilidade de fase serve como um teste de otimização global na solução de problemas de otimização que determinam o equilíbrio de fase a temperatura e pressão constantes (HAYNES, 2005). De acordo com consulta ao desenvolvedor do simulador utilizado, este verifica a estabilidade das fases líquidas com base no modelo de coeficiente atividade em uso, porém não foram fornecidos detalhes da técnica utilizada.

As Figuras 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam os resultados de composição em cada estágio de equilíbrio obtidos pela simulação localizados sobre as isotermas de saturação fornecidas pelo detentor da tecnologia. O fornecedor não disponibilizou a curva para composições diferentes das apresentadas e, por isso, elas não foram extrapoladas nesse trabalho.

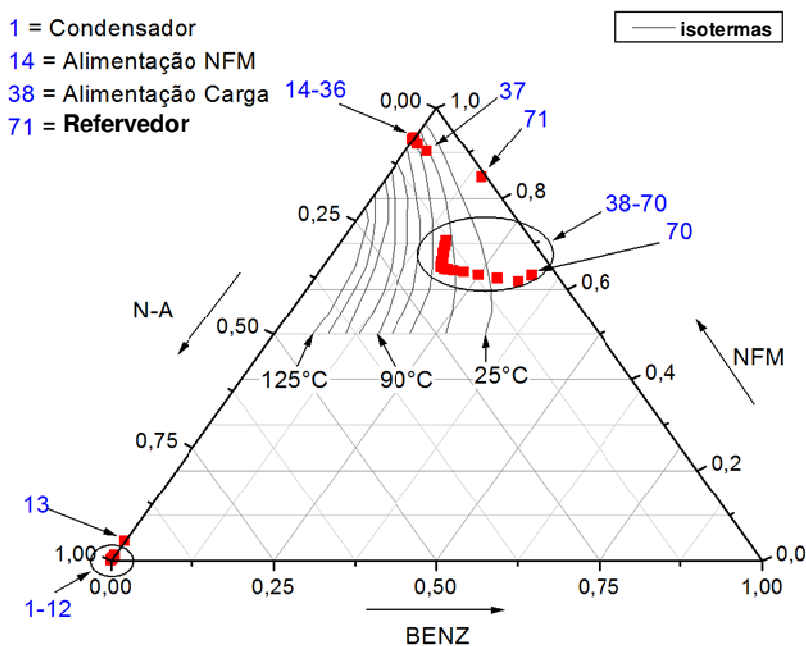


Figura 4.2: Isotermas de saturação em conjunto com pontos de operação para os diferentes estágios da coluna simulada, para um calor no refeedor de 10460GJ/h

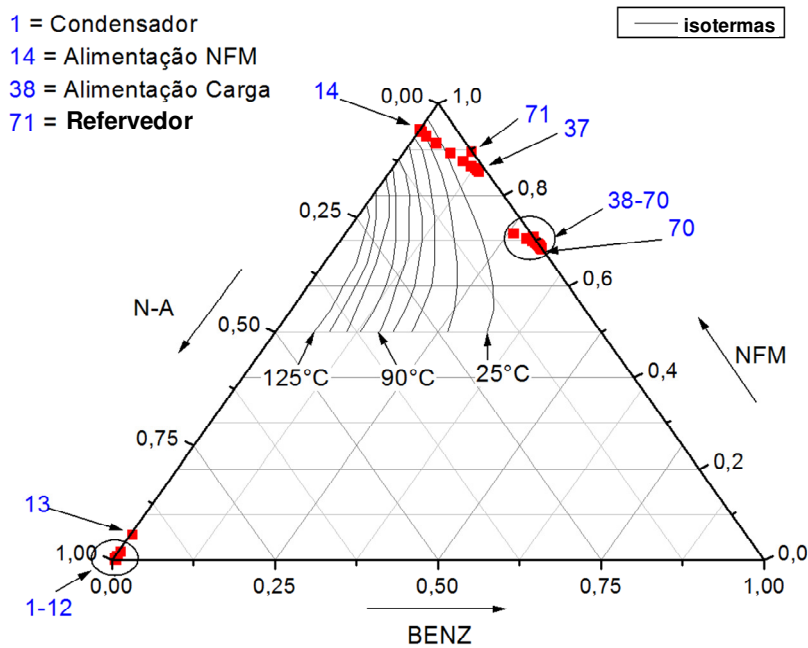


Figura 4.3: Isotermas de saturação em conjunto com pontos de operação para os diferentes estágios da coluna simulada, para um calor no refervedor de 11695GJ/h

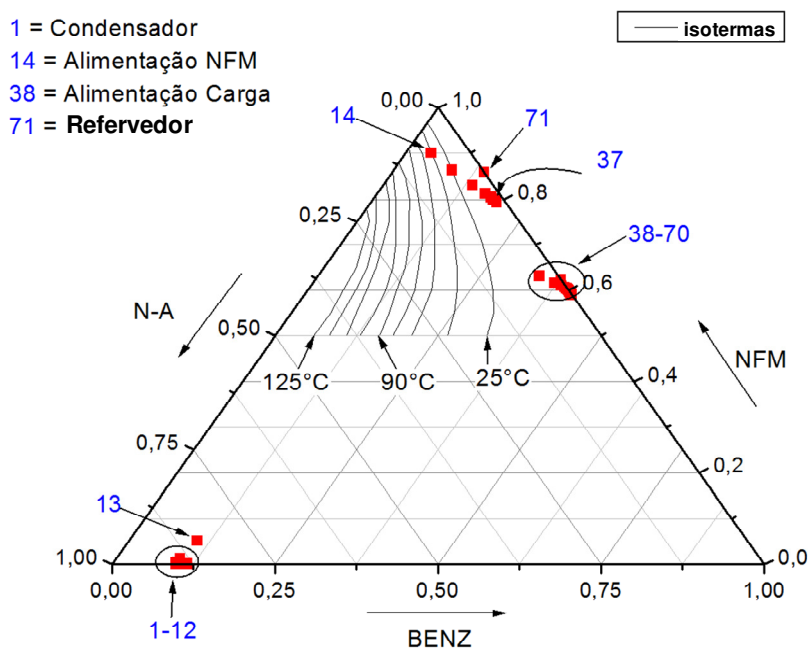


Figura 4.4: Isotermas de saturação em conjunto com pontos de operação para os diferentes estágios da coluna simulada, para um calor no refervedor de 12134GJ/h

É possível concluir também que o benzeno é solúvel no NFM em qualquer razão e os não aromáticos são consideravelmente menos solúveis no solvente. Além disso, a região de duas fases reduz com o aumento de temperatura, o que indica que a

solubilidade dos não aromáticos no NFM aumenta com o aumento da fração benzeno e com o aumento da temperatura.

Apesar de difícil visualização gráfica, a simulação acusou formação de duas fases líquidas no prato 13. Porém, a fração de massa, predita pelo modelo, na segunda fase líquida foi sempre muito pequena.

4.2 Verificação do Modelo

Uma vez implementado o modelo em um simulador comercial, buscou-se a validação do mesmo comparando os resultados obtidos por simulação com os dados obtidos em planta. Para tanto, realizou-se análises completas das composições das correntes de carga e produtos e buscou-se as demais variáveis disponíveis da coluna durante o momento da coleta da amostra, como: vazão de carga, solvente, refluxo, destilado e fundo, temperatura da carga, solvente e refluxo, perfil de temperatura e de pressão da coluna.

Foram realizadas três análises completas das correntes envolvidas, em períodos diferentes de operação da planta (2011, 2012 e 2013), e selecionou-se um desses períodos para construir a validação do modelo e realizar a estimativa de eficiência dos internos (2012). Os demais dados foram utilizados para confirmar o modelo desenvolvido. As análises foram realizadas em um laboratório certificado. Foi utilizado o método DHA (*Detailed Hydrocarbon Analysis*) para quantificar e qualificar os compostos encontrados. Para qualificar compostos não presentes no banco de dados do DHA, foi utilizado o GC-MS (Cromatógrafo Gasoso acoplado a Espectrômetro de Massas).

Testou-se também a robustez do modelo a partir de uma simulação ajustando-se apenas os dados disponíveis da planta em operação normal (vazão de carga, solvente, refluxo, topo e fundo, concentração de benzeno na carga e topo, pressão de topo, meio e fundo, temperatura de carga, refluxo, internas da coluna e diferença de temperatura nos refeedores). Nessa avaliação, contudo, deve se levar em conta que estão inseridas ainda mais incertezas de medições, principalmente na questão de composição das correntes envolvidas (composição de não aromáticos na carga não conhecida e erro no analisador da concentração de benzeno na carga e no topo).

Para a validação, utilizou-se principalmente a concentração de benzeno na corrente de topo, contaminação de interesse. A corrente de fundo, como se trata de compostos orgânicos solubilizados no solvente, é de muito difícil análise para o laboratório e os resultados encontrados não foram considerados representativos. Logo, para validação da perda de compostos não aromáticos para corrente de fundo, baseou-se em uma comparação com a análise de contaminantes no benzeno produto (produto de topo da coluna de retificação a jusante da coluna de destilação extrativa estudada).

A Tabela 4.1 mostra a composição de carga da unidade (a composição utilizada na simulação foi idêntica à analisada no laboratório), a composição de topo da amostra coletada na operação industrial, a composição do modelo e o cálculo do erro absoluto obtido (valor medido – valor calculado).

Tabela 4.1: Composição de carga e topo e erro obtido entre a simulação e dados de laboratório de amostra realizada em 2012

Componentes	Fração mássica da carga (real = modelo)	Fração mássica do topo - real	Fração mássica do topo - modelo	Erro da composição de topo	Fração mássica do fundo - modelo
ciclopentano	0,001	0,004	0,004	0,000	3,27E-19
2,3-dimetilbutano	0,001	0,004	0,005	-0,001	1,13E-21
2-metilpentano	0,018	0,063	0,063	0,000	1,78E-21
3-metilpentano	0,014	0,047	0,047	0,000	2,08E-16
n-hexano	0,044	0,153	0,151	0,002	2,65E-16
metilciclopentano	0,133	0,453	0,455	-0,002	4,92E-13
2,4-dimetilpentano	0,001	0,003	0,003	0,000	2,00E-18
benzeno	0,719	0,035	0,035	0,000	0,105323
ciclohexano	0,031	0,106	0,107	-0,001	2,91E-09
2-metilhexano	0,006	0,021	0,020	0,001	4,41E-10
2,3-dimetilpentano	0,001	0,002	0,002	0,000	1,82E-18
1,1-dimetilciclopentano	0,002	0,008	0,008	0,000	3,54E-08
3-metilhexano	0,005	0,017	0,016	0,000	8,01E-16
1c,3-dimetilciclopentano	0,007	0,023	0,023	0,000	5,83E-08
1t,3-dimetilciclopentano	0,005	0,016	0,016	0,000	1,07E-07
1t,2-dimetilciclopentano	0,006	0,022	0,022	0,000	1,61E-07
n-heptano	0,005	0,019	0,018	0,001	2,84E-12
metilciclohexano	0,001	0,004	0,004	0,000	1,07E-07
NFM	0	0	2,88E-06	0,000	0,894676

Como se pode perceber, os resultados apresentaram erros muito baixos. Percentualmente o maior deles foi 2,3-dimetilbutano (12%), mas como se trata de uma composição com valores muito pequenos, o seu valor absoluto poderá não ser relevante diante de todos os outros erros experimentais, de coleta e de instrumentação envolvidos. Além disso, esse componente foi um dos modelados através da predição com o modelo preditivo UNIFAC, conforme já mencionado. Os maiores erros absolutos apresentados foram na composição do

n-hexano e metilciclopentano. Esses componentes representam uma composição aproximada de 15 e 45%, respectivamente, não podendo ser considerado significativo um erro de 0,02 pontos percentuais. Não obstante, o próprio balanço de massa real da planta possui erros, provavelmente decorrentes de imprecisão de medição e de que as amostras não foram coletadas no exato momento considerando o tempo de residência da coluna, além da adição de erros da homogeneidade da coleta e de laboratório.

A Figura 4.5 mostra a comparação do perfil de temperatura e pressão obtido com o modelo da simulação e o medido na unidade industrial (temperatura e pressão real). O modelo de pressão foi ajustado no modelo fixando-se a temperatura de topo e definindo-se a diferença de pressão de cada seção da coluna.

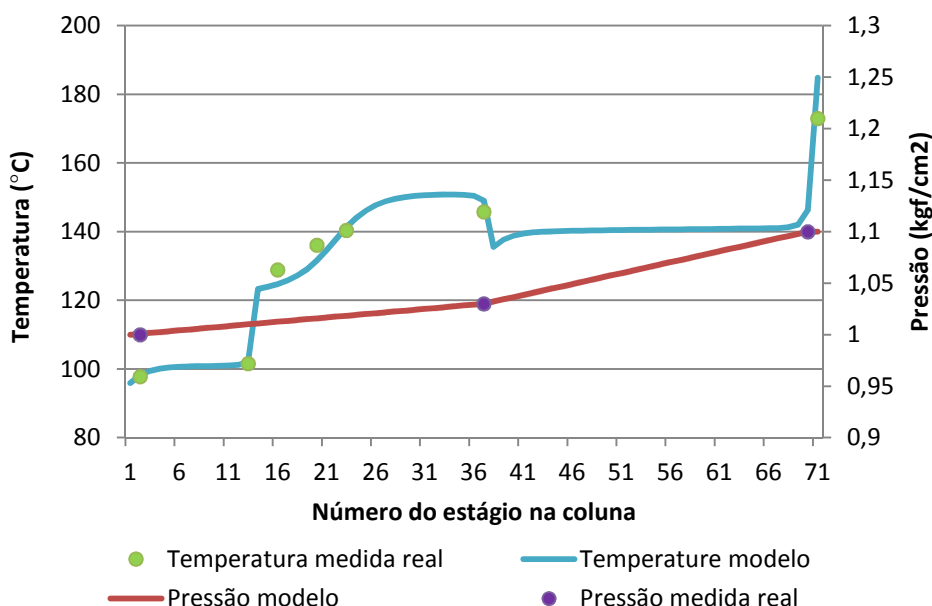


Figura 4.5: Perfil de temperatura e pressão do modelo x real na coluna de destilação extrativa com amostra coletada em 2012

Como o NFM não é alimentado no topo da torre, os estágios de 2 a 13 possuem apenas a finalidade de não deixar que o NFM contamine o produto de topo, tendo tal região uma temperatura praticamente constante. A principal ação do NFM sobre o benzeno ocorre logo abaixo do prato 14, quando se percebe um grande aumento de temperatura. Nota-se que esta distribuição de temperatura se diferencia bastante da presente em uma destilação convencional, sendo possível observar temperaturas mais elevadas em regiões intermediárias da torre. No estágio 38, devido à entrada de uma carga mais fria que o local da coluna, há uma

redução da temperatura na região.

Apesar da dificuldade de se coletar amostras e compará-las com as variáveis operacionais estacionárias, uma vez que a coluna possui grande variabilidade, para se certificar que o modelo estava robusto, conforme já comentado, o mesmo foi utilizado para prever o comportamento da coluna diante de outros casos. As análises de composição das correntes da coluna e informações de operação fornecidas no SDCD (Sistema Digital de Controle Distribuído) para as amostragens realizadas em 2011 e 2013 se encontram nas Figuras 4.6 e 4.7. Em todos os casos verificou-se um pequeno erro na concentração de benzeno no topo e não aromáticos no fundo para, então, se verificar o perfil de temperatura e pressão apresentados.

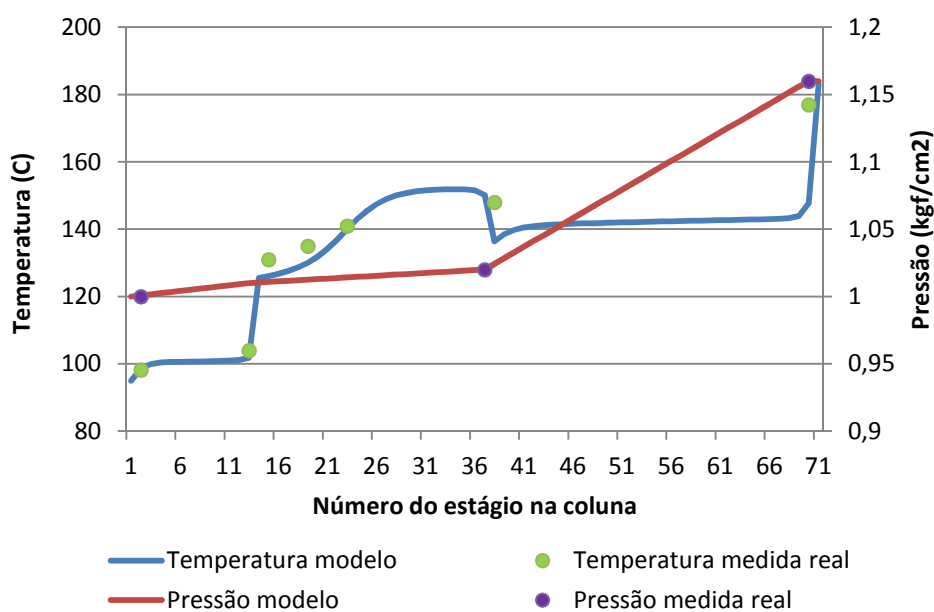


Figura 4.6: Perfil de temperatura e pressão do modelo x real na coluna de destilação extrativa com amostra coletada em 2011

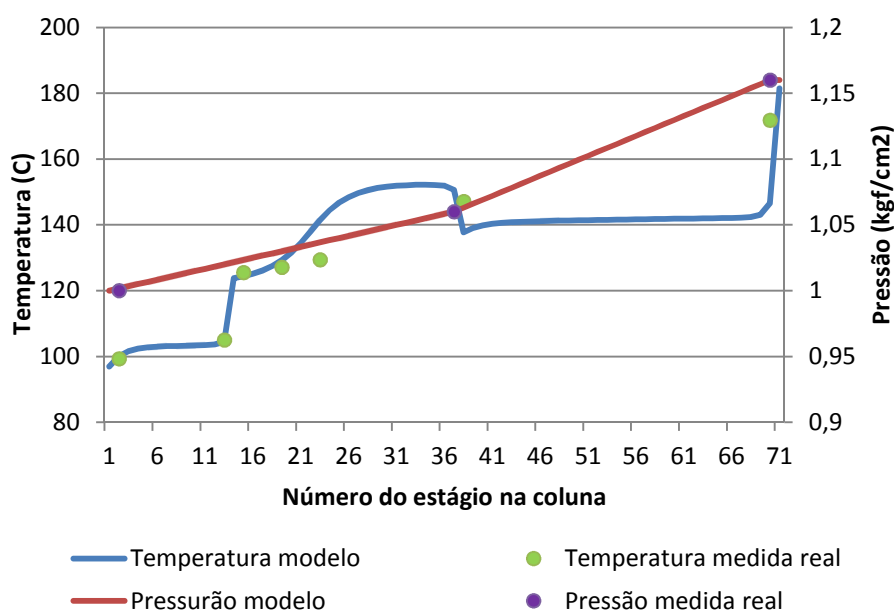


Figura 4.7: Perfil de temperatura e pressão do modelo x real na coluna de destilação extrativa com amostra coletada em 2013

Como o intuito de avaliar a eficácia do modelo também em condições em que o produto de topo estava especificado e o produto de fundo estava contaminado com benzeno, mesmo que não haviam sido realizadas coletas de amostras para análise das correntes em laboratório, foram utilizados os dados dos analisadores *on line* disponíveis na unidade. As informações de concentração de benzeno na carga e corrente de topo, bem como os resultados de contaminação de não aromáticos na corrente de benzeno foram utilizadas para se realizar mais um caso da simulação. Em tal análise não se conhecia a composição completa de carga, apenas utilizou-se a mesma proporção dos demais componentes presentes na corrente da amostra coletada em 2012 e ajustou-se a concentração do benzeno.

A análise apresentada na Figura 4.8, apesar de somar mais imprecisões como erro de resultados do analisador e estimativa da composição de carga, apresentou um perfil de temperatura condizente com o percebido na operação da coluna.

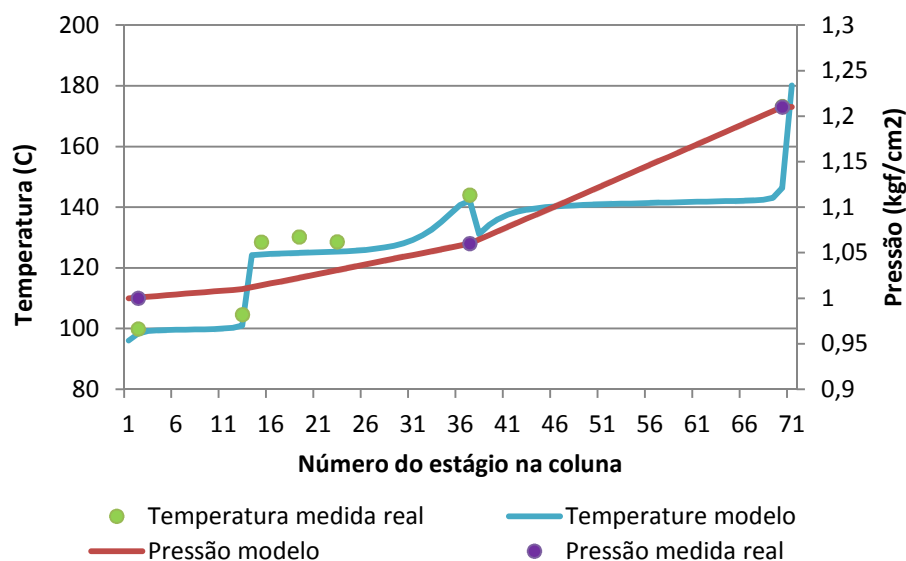


Figura 4.8: Perfil de temperatura e pressão do modelo x real na coluna de destilação extrativa apenas com dados disponíveis no SDCD

Examinando os resultados percebe-se que um erro recorrente em todos os casos simulados é fato de o modelo não representar satisfatoriamente a temperatura de fundo da coluna. A principal razão é pela falta de ajuste do ponto de bolha da mistura de benzeno e NFM.

Outra questão importante de ser pontuada é o fato de ter sido utilizado na simulação um refeedor termosifão. Na realidade, a coluna industrial possui dois refeedores: um economizador de vapor, que troca calor com o solvente proveniente do fundo da coluna de retificação, antes do mesmo retornar para a coluna de destilação extrativa e o refeedor propriamente dito, que troca calor com vapor. Os refeedores são do tipo “*once-through*”, conforme Figura 4.9, uma vez que se trabalha com uma quantidade inferior a 20 e 30 por cento da quantidade de líquido vaporizada.

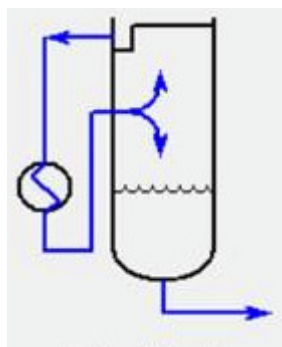


Figura 4.9: Refevedor do tipo “*once-through*”

Segundo Kister, (1990) bons refeedores do modelo termosifão normalmente estão limitados a 20 e 30 por cento de vaporização. Refevedores do tipo “*once-through*”, portanto, são normalmente utilizados em colunas de retificação ou outras aplicações com fluidos de alto ponto de ebulição.

Outra possível razão para a diferença de temperatura de fundo encontrada está na composição de carga utilizada. Análises de laboratório não são confiáveis para os componentes mais pesados em baixa concentração. Assim, no modelo foram considerados apenas os componentes com até sete carbonos.

Para a definição dos estágios onde estão localizadas as medições de temperatura apontadas como estágio 15, 19 e 23 foi realizado uma estimativa das suas localizações a partir do desenho dos internos da coluna e HETPs calculados, assim, esses pontos podem estar deslocados no perfil. É importante lembrar que uma diferença de 1 ou 2 °C é aceitável nesse sistema. Em oportunidades onde a unidade estava parada ou circulando solvente, foram encontradas diferenças de até 3°C entre esses termopares, o que pode ser justificado somente por erro nos instrumentos ou erro de montagem dos internos.

Se realizarmos a mesma simulação com os dados utilizados para validação do modelo, coletados em 2012, trocando apenas o modelo termodinâmico para UNIFAC, obtemos o perfil apresentado na Figura 4.10.

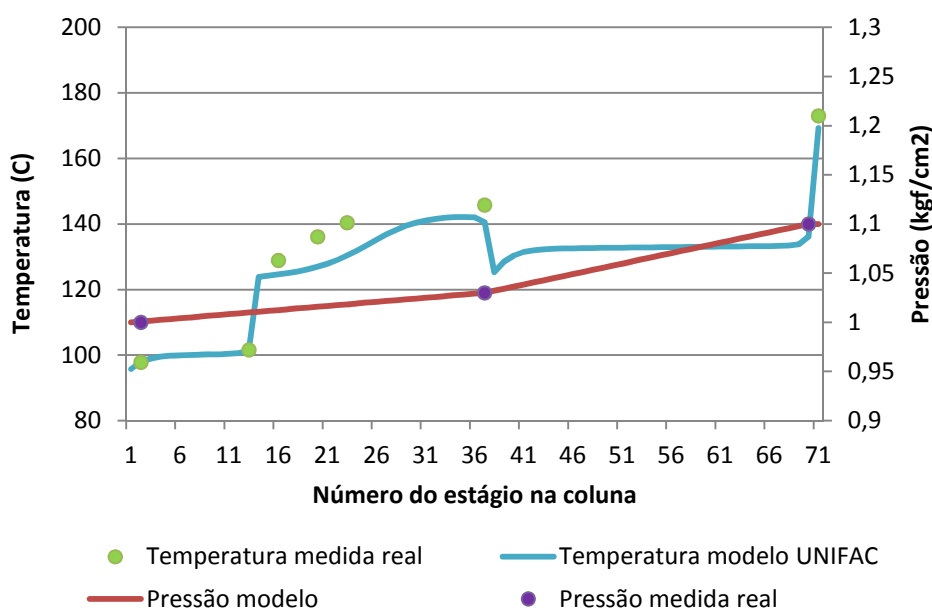


Figura 4.10: Perfil de temperatura e pressão modelo UNIFAC x real na coluna de destilação extrativa com amostra coletada em 2012

Como era esperado, nota-se que esse sistema é mais bem representado pelo modelo proposto nesse trabalho do que pelo modelo UNIFAC, comumente utilizado para sistema com solventes em que não se possui informação suficiente sobre a interação do mesmo com os demais componentes da mistura.

4.3 Análise da Robustez do Modelo

Para estudar o comportamento do modelo, buscou-se avaliar o comportamento do perfil de temperatura com a alteração da eficiência de Murphree nas duas seções de recheio entre o solvente e a carga, um de cada vez. Os resultados se encontram nas Figuras 4.11 e 4.12. O objetivo da alteração da eficiência do recheio foi justamente verificar se os cálculos de HETP estavam adequados. Tal análise também pode justamente nos mostrar se a eficiência dos internos está muito diferente da sugerida na literatura, o que poderia levantar suspeitas de má distribuição dos fluidos na coluna. A Figura 4.11 apresenta o comportamento da variação da eficiência do leito de recheio abaixo da entrada de solvente (leito C da Figura 3.12).

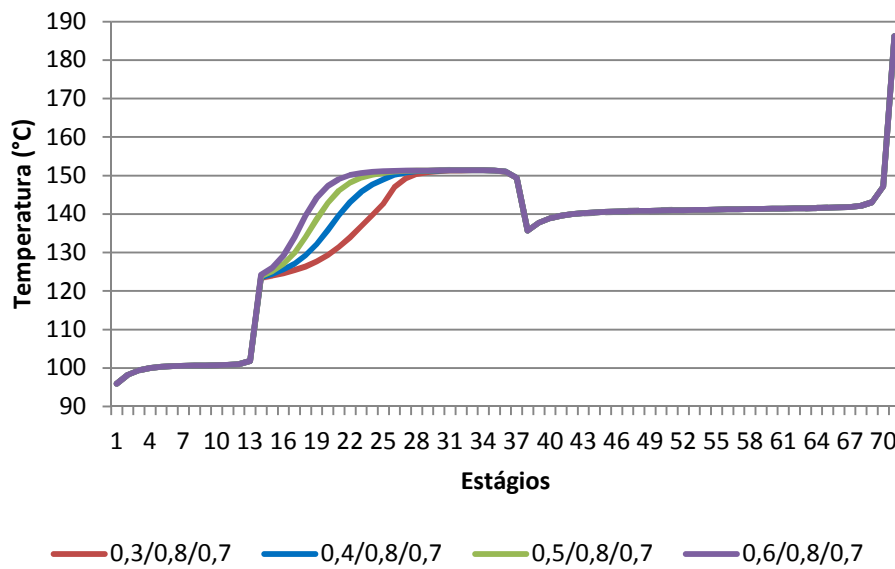


Figura 4.11: Perfil de temperatura da coluna com a variação da eficiência de Murphree no leito de recheio C (eficiência recheio C / eficiência recheio D / eficiência pratos)

Já a Figura 4.12 apresenta o comportamento da variação da eficiência do leito de recheio acima da entrada de carga (leito D da Figura 3.12).

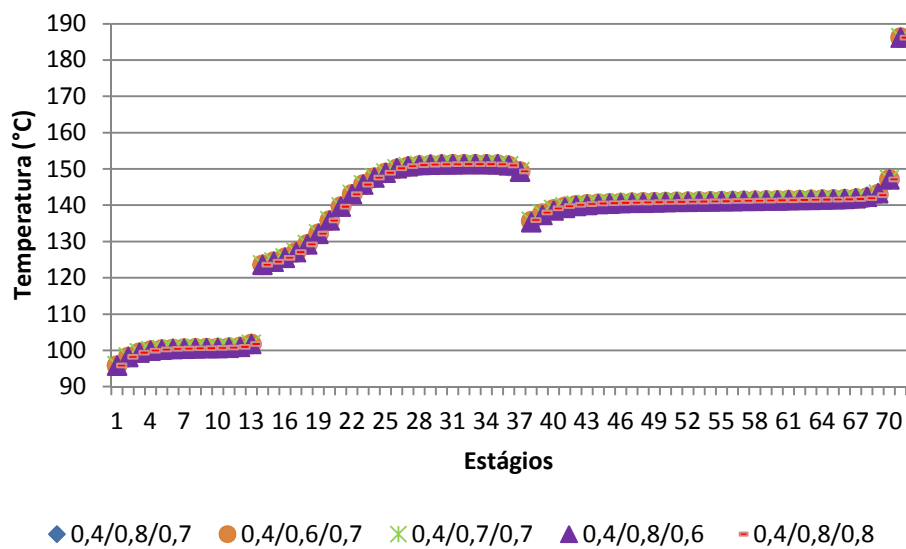


Figura 4.12: Variação da eficiência de Murphree no leito de recheio D e nos pratos, mantendo o leito de recheio C com eficiência constante (eficiência recheio C / eficiência recheio D / eficiência pratos)

Como tanto o leito D, como os pratos, estão localizados em uma zona de pouca variação de temperatura, não é possível perceber variação no seu perfil com a variação da

eficiência. Uma vez que não existem indicadores de temperatura localizados ao longo do leito de recheio D, também não é possível se confirmar sua eficiência.

A partir dessas análises foi possível evidenciar que a temperatura máxima atingida na coluna, para as condições simuladas (pressão, razão de refluxo, calor fornecido, etc.) será sempre aproximadamente 151°C . O estágio em que essa temperatura irá ocorrer depende da eficiência dos leitos de recheio. Se elaborarmos um gráfico com o valor médio de temperatura a cada doze minutos obtido na coluna ao longo de seis meses de operação, será possível perceber o intervalo em que ele trabalha. A Figura 4.13 mostra justamente isso: a variação de temperatura do instrumento de temperatura localizado na parte de baixo no recheio C (estágio 23 teórico). O período de seis meses foi escolhido por ser considerado suficiente para abranger momentos em que a coluna estava especificando os produtos e situações onde ocorriam instabilidades.

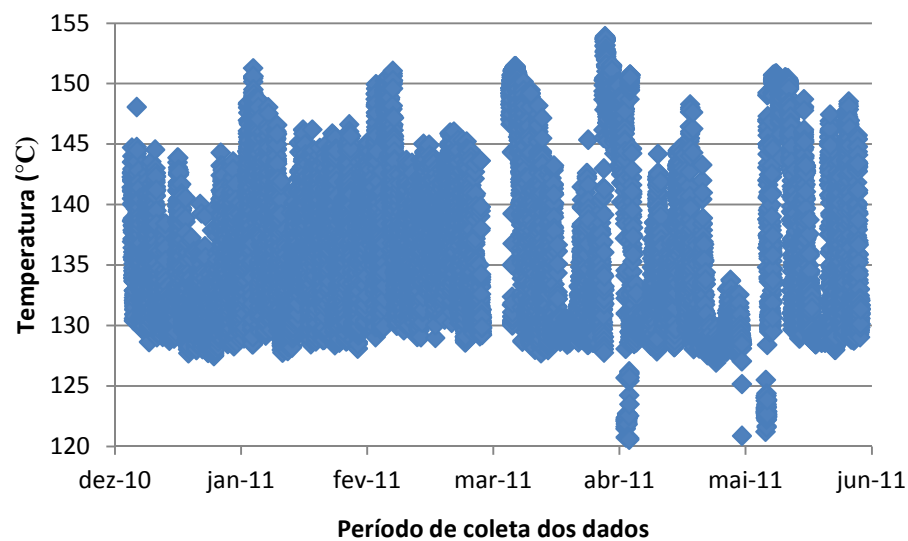


Figura 4.13: Variação da temperatura no estágio 23 teórico ao longo de seis meses de operação da planta

Ao se comparar as temperaturas máximas e mínimas atingidas na coluna real (temperatura máxima aproximadamente 153°C , temperatura mínima aproximadamente 127°C , desconsiderando os valores de 120°C , que devem ter ocorrido durante paradas da unidade), com as temperaturas máximas e mínimas atingidas na análise de sensibilidade da simulação com diferentes eficiências para os leitos recheados (máxima 151°C e mínima 125°C), é possível perceber que elas são muito próximas (diferença máxima de 2°C). Essa análise ratifica que o modelo termodinâmico representa bem a unidade operacional. É claro que essa é apenas uma análise qualitativa, uma vez que seria preciso conhecer as condições de

operação da coluna em cada ponto do histórico e se certificar que ele é representativo para as condições que se está simulando. No entanto, como uma análise qualitativa ela é válida, uma vez que não são esperadas alterações significativas nas condições de operação da coluna industrial ao longo do tempo.

4.4 Análises de Sensibilidade

Conforme apresentado nos gráficos de validação do modelo, a temperatura é mais sensível na região logo abaixo da alimentação de solvente e no fundo. Essa variação está diretamente relacionada com a concentração de benzeno chegando nessa região. As Figuras 4.14 e 4.15 mostram o perfil de composição da coluna para a situação de operação no momento de coleta das amostras realizada em 2012. Elas mostram que acima da carga a concentração de benzeno tanto no líquido quanto no vapor cai rapidamente. Isso se dá devido à baixa volatilidade relativa em relação aos demais componentes. O inverso acontece para os demais compostos não aromáticos da corrente, onde foram representados os principais: metilciclohexano (MCH), metilciclopentano (MCP), n-hexano (n-HX) e ciclohexano (CH).

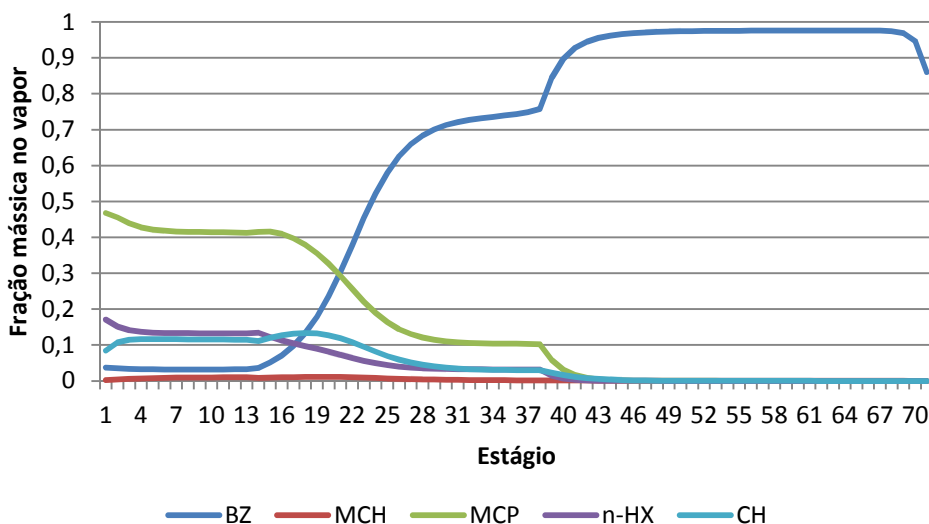


Figura 4.14: Perfil de composição do vapor na destilação extrativa com solvente NFM

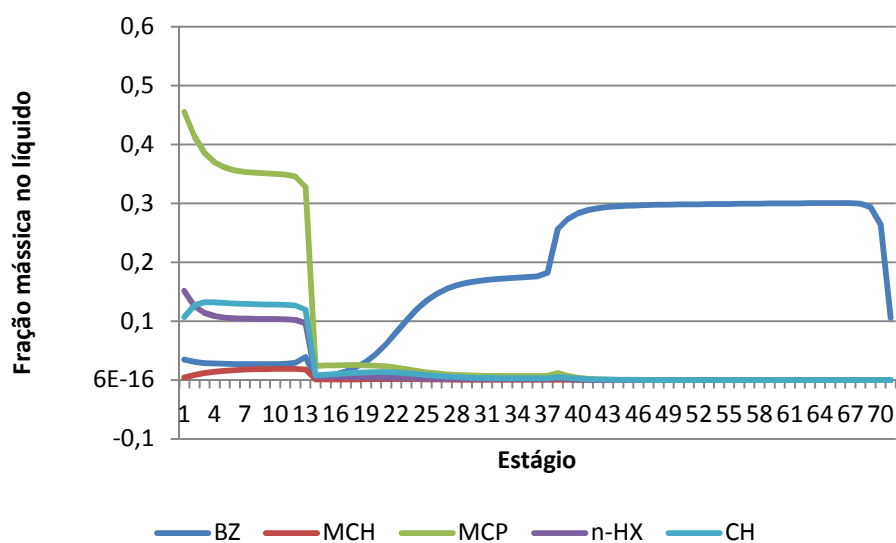


Figura 4.15: Perfil de composição do líquido na destilação extrativa com solvente NFM

A Figura 4.16 mostra o perfil de volatilidade dos componentes em relação ao benzeno na coluna estudada.

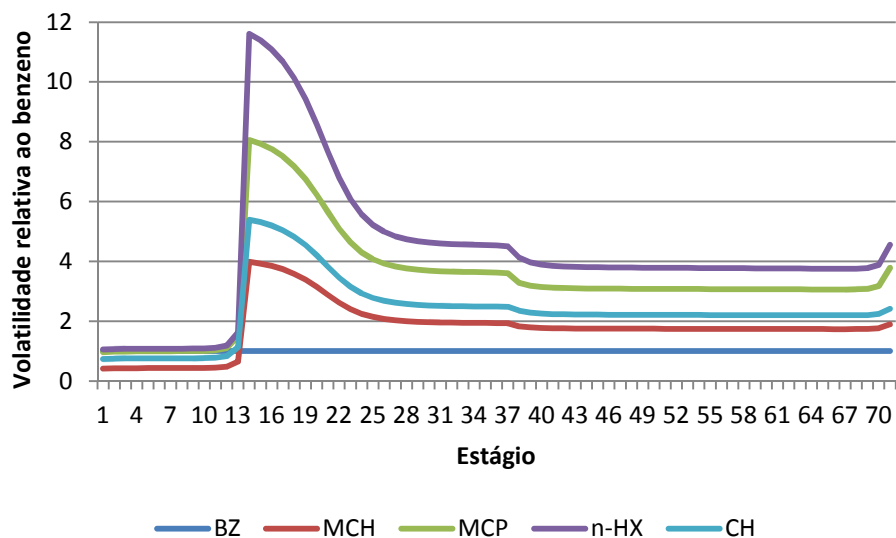


Figura 4.16: Perfil de volatilidade relativa ao benzeno dos principais componentes da mistura

Na área acima da alimentação do solvente (estágio 1 a 13) percebe-se que não há muita distinção na volatilidade entre os compostos não aromáticos e o benzeno. Isso se dá pelo fato de que acima do prato 14 não há solvente e, como a maioria dos compostos possuem seis carbonos, suas volatilidades são semelhantes. É interessante observar, como era de se esperar, o comportamento do metilciclohexano (MCH), sem a presença de solvente ele possui uma volatilidade inferior a do benzeno e na presença de solvente essa ordem é invertida. Por

isso, o mesmo, apesar de possuir sete carbonos, é separado pelo topo da coluna enquanto que o benzeno sai pelo fundo na destilação extrativa.

Conforme já abordado, o perfil de temperatura dessa torre é muito sensível ao calor fornecido a ela. Juntamente com as demais variáveis manipuladas, ele irá mostrar o estágio onde ocorre a absorção do benzeno pelo NFM. A Figura 4.17 mostra a variação do perfil de temperatura com a variação do calor fornecido pelo refeedor. Nessa simulação manteve-se constante as cargas da unidade e sua razão de refluxo.

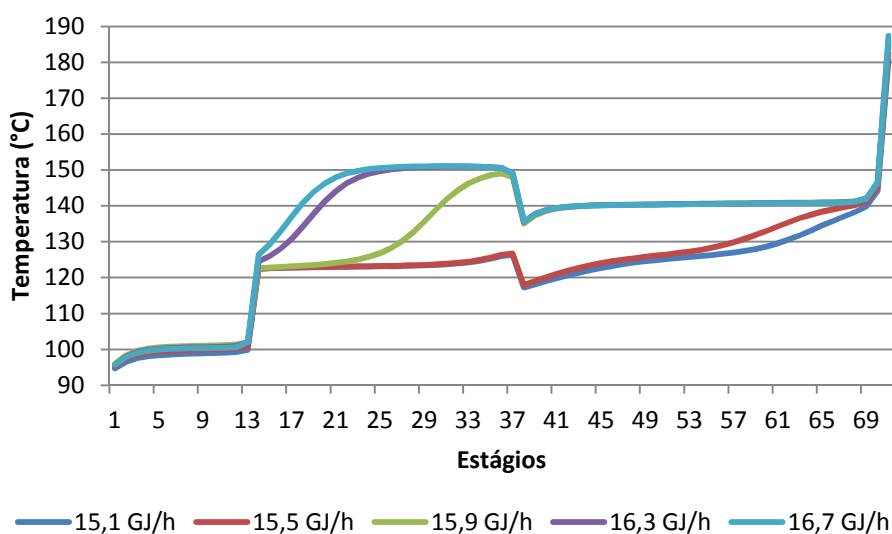


Figura 4.17: Efeito do calor do refeedor (GJ/h) no perfil de temperatura

Como a coluna industrial não possui termoelementos ao longo de todo leito de recheio torna-se operacionalmente muito difícil realizar o acompanhamento e controle da torre. A Figura 4.18 mostra a variação da recuperação dos produtos de interesse com a variação do calor do refeedor para a mesma simulação da apresentada na Figura 4.11. Para facilitar a visualização gráfica, a perda de benzeno na corrente de topo e a perda de não aromáticos no fundo foram convertidos em recuperação desses produtos. Recuperações inferiores a 99,9% de benzeno e 99,8% de não aromáticos tiram os produtos de especificação (especificação do benzeno é 1000ppm de não aromáticos e especificação da corrente não aromática de topo é 1000ppm de benzeno).

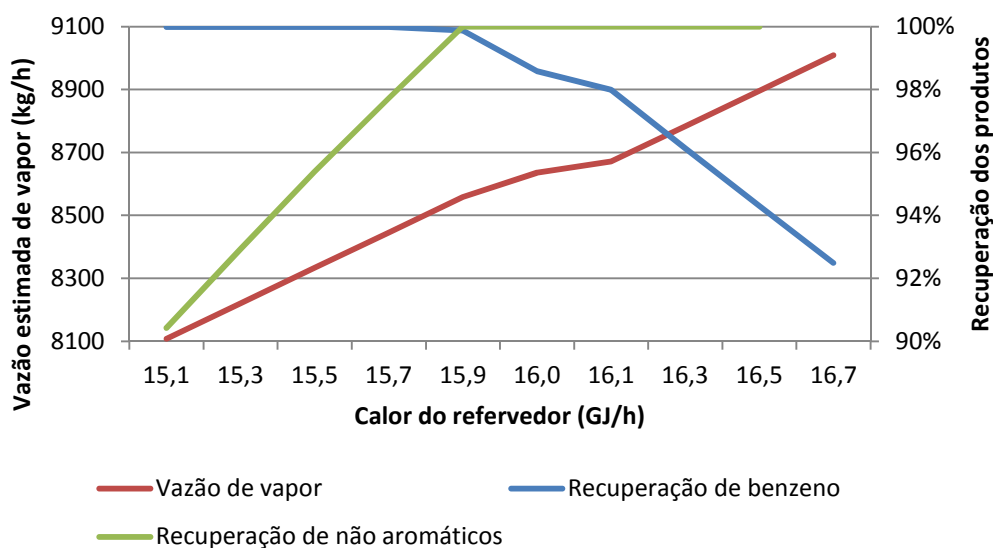


Figura 4.18: Efeito do calor do refeedor (GJ/h) na perda de benzeno no topo, não aromáticos no fundo e vazão mássica de vapor

Para se ter uma ideia da ordem de grandeza, a variação de 0,2GJ/h, considerando apenas troca de calor latente de um vapor de 18kgf/cm^2_g (1858kJ/kg), corresponde à variação de 112kg/h de vapor. Assim, percebe-se que pequenas variações no refeedor são suficientes para tirar de especificação os produtos. O refeedor existente possui duas válvulas para controle da vazão de vapor: uma para baixas e outra para altas vazões. Todavia, o sistema não é capaz de ajustes tão finos como se mostram necessários. É possível perceber também que há um grande compromisso entre a perda de benzeno no topo e de não aromáticos no fundo.

Analisando conjuntamente as Figuras 4.17 e 4.18 verifica-se que há um ponto ideal de controle da coluna entre 15,7 e 15,9GJ/h. Nesse ponto, ambos os produtos se encontram especificados. Conforme já comentado, trata-se de um range de 112kg/h de vapor, e qualquer alteração em alguma outra variável (como por exemplo, a alteração da composição de carga) pode tirar a coluna do estado estacionário. A Figura 4.19 apresenta a variação do benzeno na carga. Ela não é uma variável de controle, mas um distúrbio comum do sistema.

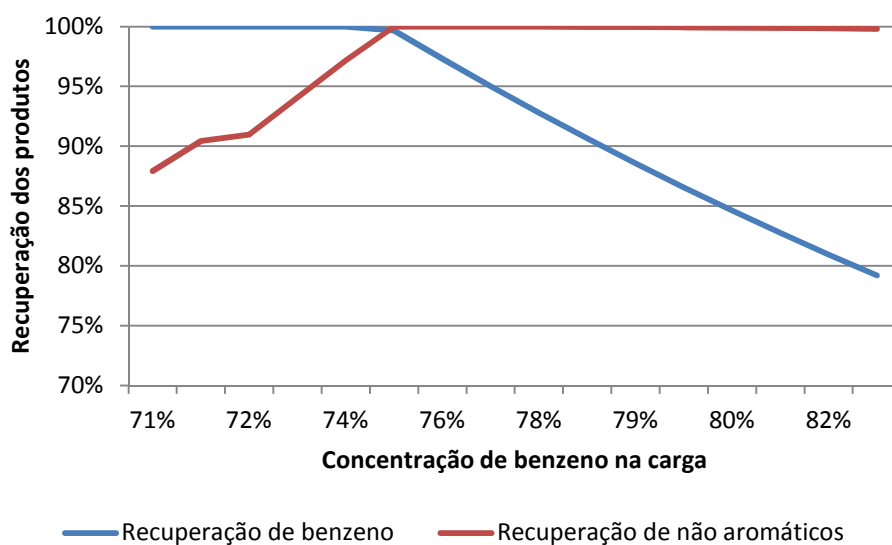


Figura 4.19: Efeito da concentração de benzeno na carga na variação da recuperação dos produtos

Nas Figuras 4.20 e 4.21 está apresentada a variação da recuperação do benzeno pelo fundo da coluna com as principais variáveis de controle da unidade: relação solvente/carga e temperatura do solvente.

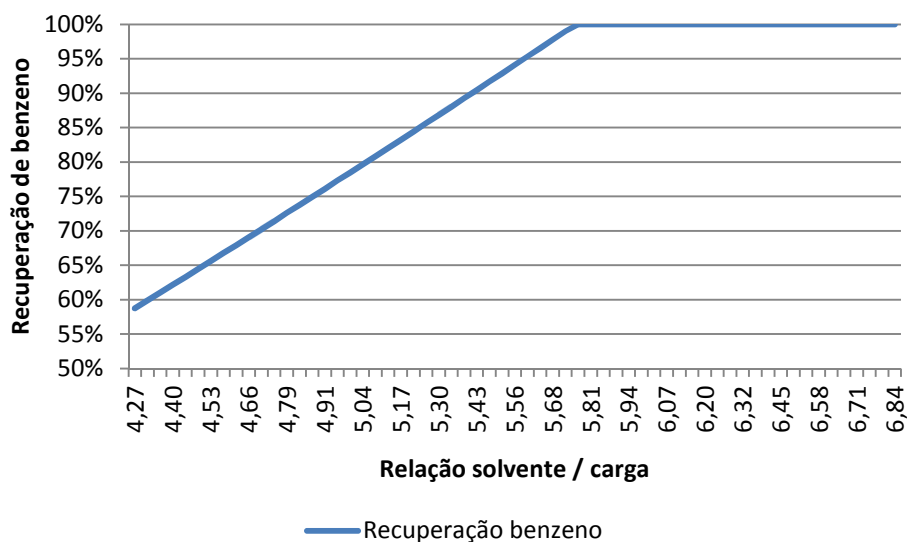


Figura 4.20: Efeito da relação solvente/carga na recuperação de benzeno

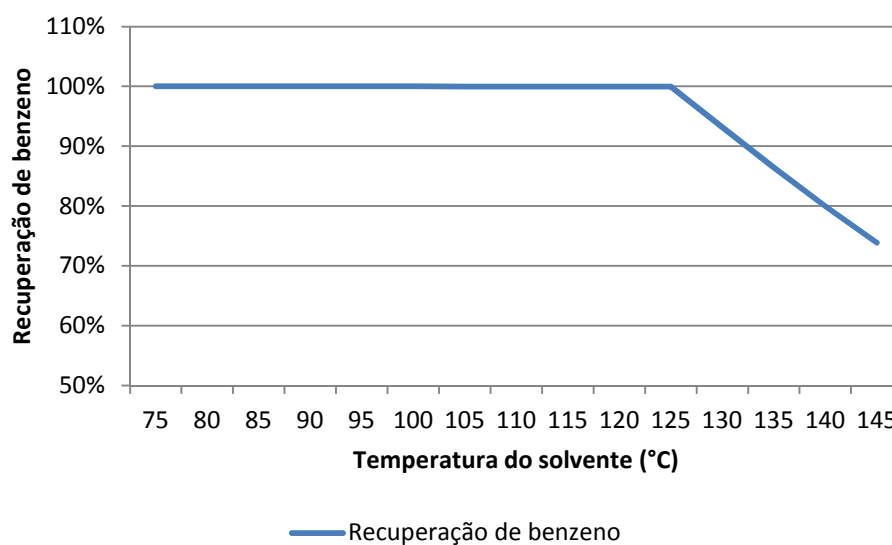


Figura 4.21: Efeito da temperatura do solvente na recuperação de benzeno

Deste modo, é possível perceber que existe uma relação solvente/carga ótima para operação da coluna. Acima desse valor a recuperação não se altera consideravelmente, apenas o custo de operação se eleva. Para a situação simulada é preciso uma relação solvente carga superior a 5,8 para que se obtenha a recuperação desejada. O mesmo acontece para a temperatura do solvente, somente temperaturas abaixo de 125°C são capazes de especificar o produto de topo. Logo, para as condições de razão de refluxo e calor de refervimento estabelecidas, elas são as variáveis de processo recomendadas para se obter uma melhor recuperação.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

5.1 Conclusões

No presente trabalho um sistema de separação de benzeno de uma corrente de não aromáticos através de destilação extrativa com uso de NFM foi estudado. Primeiramente, foram coletados dados de literatura e comparados diferentes conjuntos de parâmetros para o modelo NRTL. Verificou-se o ajuste dos dados experimentais com os de literatura, porém, para diversos pares de substâncias, foi identificada a necessidade de re-estimar os parâmetros do modelo. Para pares de substâncias sem dados disponíveis na literatura, o modelo preditivo UNIFAC foi utilizado como base. Como resultado desta etapa, um novo conjunto de matrizes de parâmetros para o NRTL foi obtido para os processos envolvendo NFM, benzeno e outros não aromáticos.

O modelo termodinâmico desenvolvido bem como as considerações realizadas na modelagem da coluna foram implementadas no simulador e comparadas com resultados de uma planta em operação. Foi percebida grande dificuldade de validação de um modelo com dados industriais devido à elevada quantidade de incertezas no sistema, como erro de instrumentação, coleta e análise de dados, além da falta de informações relevantes, como um maior número de termoelementos ao longo da coluna. Entre os maiores desvios constatados está a diferença de temperatura do fundo da coluna e a estimada pelo modelo. No entanto,

também cabe lembrar que os sensores de temperatura possuem erros inerentes do processo de medição. Em um momento de recirculação da unidade em que a coluna não deveria apresentar gradiente de temperatura, foi constatado erros de até 2°C entre eles.

O modelo desenvolvido nesse trabalho se mostrou adequado para representar o comportamento de uma coluna de destilação extrativa para separação de benzeno de uma corrente C6 com compostos não aromáticos. O mesmo pode ser utilizado para o estudo da tendência do comportamento de grande parte dos componentes presentes na carga da unidade. A partir dele pode-se perceber que a grande dificuldade de operação da coluna de destilação extrativa é devida à sua sensibilidade com as variações de calor fornecido. O desafio da operação está em controlar o ponto de contato do benzeno com o NFM em uma região que permita a especificação dos produtos de topo (corrente C6 não aromática) e fundo (benzeno). Esse comportamento deverá ser melhor investigado para que uma nova proposta de controle possa ser apresentada, talvez sendo necessário adicionar mais pontos de medição de temperatura ao longo da coluna.

De acordo com a eficiência estimada para a seção de recheio é possível que a mesma esteja sofrendo de má distribuição de líquido/vapor nos recheios. Visto que recheios não possuem a propriedade de redistribuir o líquido ou refluxo internos, ao menos que o distribuidor esteja funcionando adequadamente, a distribuição ao longo de todo o recheio será ruim. Apesar de não se ter conseguido estimar apropriadamente a eficiência do leito recheado logo acima de carga e a secção de pratos, a secção de recheio logo abaixo da adição de solvente parece ter eficiência próxima de 35%. Esse valor está muito abaixo do desejado e pode ser um dos fatores para dificuldade de especificação simultânea de ambos os produtos na unidade.

De posse das análises de sensibilidade da coluna e pontos ótimos de operação pode se buscar a implementação dos novos parâmetros na coluna em operação. O modelo também poderá ser utilizado para realização de uma simulação dinâmica na busca de um sistema de controle adequado. No entanto, para se ter o mapeamento completo dos possíveis problemas de operação, uma análise adicional da hidráulica e verificação da montagem dos internos, também são desejáveis.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Grande parte desse trabalho foi dedicada à construção do modelo termodinâmico, no entanto, um estudo de tal natureza possui uma série de assuntos que podem ser mais bem explorados e aprofundados. Como complementação do trabalho desenvolvido, recomenda-se ainda:

- estudar mais profundamente a eficiência de colunas de destilação extrativa tanto para secção de recheios como para de pratos;
- melhorar o modelo de ponto de bolha da mistura NFM + benzeno para corrigir principalmente a temperatura de fundo da coluna estimada pelo modelo;

Além disso, para que seja possível apontar uma solução para a coluna em operação, ainda se faz necessário a realização dos seguintes estudos complementares:

- verificação da montagem dos internos e análise da hidráulica da coluna para se certificar da causa raiz para a perda de eficiência do recheio. Experiência operacional mostra que para diferentes vazões o comportamento da coluna é semelhante, o que apontaria para um provável problema de distribuição, mas um estudo mais aprofundado precisa ser realizado;
- estudar a possibilidade de se implementar uma estratégia de controle capaz de estabilizar a coluna, considerando a instalação de novos pontos de medição de temperatura ao longo da coluna;
- avaliação da substituição dos internos (troca de recheio por pratos, por exemplo, menos suscetíveis a perda de eficiência por problemas de montagem).

Referências Bibliográficas

CALDAS, J. N. et al. **Internos de torres: pratos & recheios**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2007. p. 54, 297

Catálogo Sulzer. Disponível em: <<http://www.sulzer.com/pt/Products-and-Services/Separation-Technology/Structured-Packings/Mellapak-MellapakPlus-Mellapak-Plastic>>. Acesso em: 10 fev. 2013.

CHEN, D.; YE, H.; WU, H. Liquid-liquid equilibria of methylcyclohexane-benzene- N-formylmorpholine at several temperatures. **Fluid phase equilibria**, v. 255, p. 115-120, 2007.

CINCOTTI, A.; MURRU, M.; CAO, G. Liquid-liquid equilibria of hydrocarbons with N-formylmorpholine. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 44, p. 480-483, 1999.

DIEHL, T.; KOLBE, B.; GEHRKE, H. Recovering pure aromatics. **Petroleum technology quarterly**, p. 1-6, 2006.

DOMINGUES, T. L. **Avaliação da eficiência de pratos valvulados com downcomer e pratos dualflow em colunas de destilação industriais**. [S.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

DORTMUND DATABANK. **DDB**. Disponível em: <http://www.ddbst.com/en/online/Online_DDB_Form.php>. Acesso em: 3 out. 2011.

EMMRICH, G.; GEHRKE, H.; RANKE, U. Working with an extractive distillation process. **Digitalrefining**, p. 1-9, 2001.

GARCIA, J.; FAIR, J. A fundamental model for the prediction of distillation sieve tray efficiency. 2. Model development and validation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 1818-1825, 2000.

GERBER, R. P.; SOARES, R. P. Assessing the reliability of predictive activity coefficient models for molecules consisting of several functional groups. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 01, p. 1-11, mar. 2013.

GHAEE, A; SOTUDEH-GHAREBAGH, R.; MOSTOUFI, N. Dynamic optimization of the benzene extractive distillation unit. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 04, p. 765 - 776, 2008.

HAYNES, W. D. **by**. [S.l.] University of Notre Dame, 2005.

HILL, D. Understand Thermodynamics to Improve Process Simulations. **AIChE Journal**, n. December, 2011.

HOLLAND, C. D. **Fundamentals of Multicomponent Distillation-Holland**. New York: McGraw-Hill, 1981. p. 455

INVERNICI, P. L. **Avaliação da eficiência de pratos valvulados de dois passes com downcomer de uma coluna de destilação industrial**. [S.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

KISTER, H. **Distillation Operation**. New York: McGraw-Hill, 1990. p. 96

KISTER, H. **Distillation Design**. New York: McGraw-Hill, 1992. p. 2-4, 376, 526

KNOOP, C.; TIEGS, D. . Activity coefficients at infinite dilution (NFM - Methylcyclopentane). **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 34, n. 2, p. 240-247, 1989.

KO, M. et al. Liquid-liquid equilibria for binary systems containing N-formylmorpholine. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 47, p. 923-926, 2002.

KO, M.; NA, S.; LEE, S. et al. Liquid-liquid equilibria for the binary systems of N-formylmorpholine with cycloalkanes. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 48, n. 2, p. 249-252, 2003.

KO, M.; NA, S.; KWON, S. et al. Liquid-liquid equilibria for the binary systems of N-formylmorpholine with branched cycloalkanes. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 48, n. 3, p. 699-702, 2003.

KO, MIN SU; CHO, JUNGHO; KIM, H. Simulation of the aromatic recovery process by extractive distillation. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 96, n. 6, p. 19-1000, nov. 2002.

KORETSKY, M. D. **Termodinâmica para Engenharia Química**. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

KRUMMEN, M.; GMEHLING, J. Measurement of activity coefficients at infinite dilution in N-methyl-2-pyrrolidone and N-formylmorpholine and their mixtures with water using the dilutor. **Fluid phase equilibria**, v. 215, n. 2, p. 283-294, 1 fev. 2004.

LEI, Z.; CHEN, B.; DING, Z. **Special distillation processes**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2005. p. 59-130

LOCKETT, J. **Distillation Tray Fundamentals**. 1. ed. [S.l.] Cambridge University Press, 1986. p. 121

MARCON, S. M. **Controle Global de uma Unidade de Extração de Butadieno Controle Global de uma Unidade de Extração de Butadieno**. [S.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.

PRAUSNITZ, J.; LICHTENTHALER, R.; AZEVEDO, E. DE. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 3. ed. New Jersey: Prentice-Hall, Inc, 1998.

QATTAN, M. AL. Liquid-liquid equilibria in some binary and ternary mixtures with n-formylmorpholine. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 40, p. 88-90, 1995.

SMITH, J. M. et al. **Introducao a termodinamica da engenharia quimica**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996. p. 315-406

SOARES, RAFAEL DE P.; GERBER, R. P. Functional-Segment Activity Coefficient Model. 1. Model Formulation. **I&EC research**, 2013.

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

TERRON, L. R. **Termodinâmica Química Aplicada**. 1. ed. Barueri: Manole, 2009. p. 437

TIEGS, D. et al. **Activity Coefficients at Infinite Dilution: C1-C9**. [S.l.] DECHEMA, 1994.

Web of Science. Disponível em: <<http://wokinfo.com>>. Acesso em: 20 mar. 2013.

WEIDLICH, U.; ROEHM, H. Activity coefficients at infinite dilution (NFM - Methylcyclopentane). **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 32, n. 2, p. 450-453, 1987.

WHO. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/pims/chemical/pim063.htm>>. Acesso em: 14 mar. 2013.

XIONG J., Z. L. Vapor-liquid equilibria (NFM - Benzene). **Huagong-Xuebao**, v. 58, n. 5, p. 1086-1089, 2007.

YIN, W.; DING, S.; XIA, S.; MA, P., HUANG, X.; ZHU, Z. Vapor-liquid equilibria (NFM - Benzene). **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 55, n. 9, p. 3274-3277, 2010.

YING, Z.; WEIPCNG, Z. New UNIFAC Group-Interaction of N-Formylmorpholine. **Journal of Chemical Industry and Engineering (China)**, v. 54, n. 2, 2003.

ZHU, H.; SHI, X.; ZHOU, W. Process Simulation and Parameter Optimization of Separating Aromatics and Non-aromatics by Extractive Distillation with N-Formylmorpholine. **Journal of East China University of Science and Technology (natural Science Edition)**, v. 34, n. 3, p. 309-314, 2008.