

Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química



Universidade Federal
de Campina Grande

ÍCARO CAZÉ NUNES

**PROCEDIMENTOS DE PARTIDA APLICADOS À UMA COLUNA DE
DESTILAÇÃO EXTRATIVA PARA OBTENÇÃO DE ETANOL ANIDRO**

Campina Grande – Paraíba
Março/2015

Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química

**PROCEDIMENTOS DE PARTIDA APLICADOS A UMA COLUNA DE
DESTILAÇÃO EXTRATIVA PARA OBTENÇÃO DE ETANOL ANIDRO**

Ícaro Cazé Nunes

Orientador: Prof. Dr. Romildo Pereira Brito

Co-orientadora: Dra. Marcella Feitosa de Figueirêdo

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campina Grande – Paraíba

Março/2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

N972p

Nunes, Ícaro Cazé.

Procedimentos de partida aplicados a uma coluna de destilação extrativa para obtenção de etanol anidro / Ícaro Cazé Nunes. – Campina Grande, 2015.

84 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.

"Orientação: Prof. Dr. Romildo Pereira Brito, Dr.^a Marcella Feitosa de Figueirêdo".

Referências.

1. Destilação Extrativa.
2. Etanol Anidro.
3. Simulação.
4. Procedimentos de Partida. I. Brito, Romildo Pereira. II. Figueirêdo, Marcella Feitosa de. III. Título.

CDU 66.048.62(043)

Ícaro Cazé Nunes

**PROCEDIMENTOS DE PARTIDA APLICADOS A UMA COLUNA
EXTRATIVA PARA OBTENÇÃO DE ETANOL ANIDRO**

Dissertação submetida à Coordenação de Pós Graduação
em Engenharia Química, da Universidade Federal de
Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

APROVADO em: 30 de Março de 2015

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Romildo Pereira Brito
Orientador

Dra. Marcella Feitosa de Figueirêdo
Co-orientadora

Prof. Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos
Examinador

Prof.^a Dra. Karoline Dantas Brito
Examinadora

Campina Grande – Paraíba
Março/2015

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais Adalmi de Souza Nunes e Maria Auxiliadora Cazé Nunes pela confiança, esforço e compreensão, em todos os momentos desta e de outras caminhadas.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Adalmi de Souza Nunes e Maria Auxiliadora Cazé pelo incentivo, apoio e confiança em todos os momentos da minha vida.

Aos meus irmãos Isaac e Igor, por sempre estarem ao meu lado, me apoiando e dando forças.

A Marcella Feitosa Figueirêdo, pelas proveitosas discussões, orientação, incentivo, disponibilidade e amizade ao longo deste trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Romildo Pereira Brito, que apesar de seus vastos compromissos institucionais, sempre deu credibilidade às minhas ideias e contribuiu com seu valioso apoio no desenvolvimento do trabalho.

RESUMO

Devido a sua natureza de transição, a etapa de partida, para um processo de destilação, apresenta uma série de problemas operacionais. Esses problemas interferem quase sempre no tempo necessário para que se atinja o regime permanente e a planta comece a operar conforme desejado. A partir do desenvolvimento de um procedimento de partida adequado, é possível minimizar os transientes envolvidos nesta etapa, reduzindo dessa forma, o tempo empreendido para se alcançar o estado estacionário. O presente trabalho surgiu a partir da observação da literatura técnica consultada, o qual apresenta poucos relatos de estudos sistemáticos sobre estratégias para a redução do tempo de transição na partida de unidades de destilação, mais especificamente, à destilação extrativa. Portanto, este trabalho consistiu em desenvolver, implementar e avaliar procedimentos alternativos para a operação de partida aplicados a uma coluna de destilação extrativa, a qual faz parte do processo de produção de etanol anidro, a partir de uma mistura azeótropica originalmente composta por etanol-água utilizando o etilenoglicol como solvente. Este trabalho teve como objetivo minimizar o tempo necessário para que a coluna extrativa em estudo estabelecesse o regime estacionário. As simulações para representar o modelo de destilação multicomponente foram realizadas nos simuladores comerciais *Aspen PlusTM* e *Aspen Plus DynamicsTM*. O trabalho também contemplou a implementação de uma configuração de controle capaz de evitar a formação de transientes no processo, como também realizou o esvaziamento do sistema, resultando em um modelo de coluna vazia e fria a temperatura de 20° C e pressão de 1 bar. Analisaram-se três procedimentos para a operação de partida: alimentando a coluna com a mistura etanol-água e o solvente ao mesmo tempo, alimentando o solvente 0,5 horas após a alimentação da mistura etanol-água e alimentando o solvente 1,0 hora após a alimentação da mistura etanol-água. Como esperado, observa-se que ao alimentar a coluna de destilação com a mistura etanol-água e o solvente ao mesmo tempo, obteve como resultado um tempo para alcançar o estado estacionário menor que os demais.

Palavras-chave: Destilação extrativa, etanol anidro, simulação, procedimentos de partida.

ABSTRACT

Due to the nature of the transition the startup of a distillation process has a large number of operational problems. These problems often affect time undertaken for the attainment of the steady state and the plant begins to operate as desired. From the development of an appropriate starting, it is possible to minimize transients involved in this step, thereby reducing the time required to reach steady state. This work arose from the observation of technical literature consulted, which has few reports of systematic studies on strategies to reduce the transition time at the starting distillation units, particularly in terms of extractive distillation. Therefore, this study was to develop, implement and evaluate alternative procedures for starting operation applied to an extractive distillation column which is part of anhydrous ethanol production process, from an originally composed by azeotropic mixture ethanol- water using ethylene glycol as solvent. This study aimed to minimize the time required for the extraction column under study to establish the steady state. The simulations to represent the model of multicomponent distillation were carried out in the commercial simulator Aspen PlusTM and Aspen Plus DynamicsTM. The work also contemplated to implement a control configuration can avoid the formation of transients in the process, but also made the evacuation system, resulting in an empty column model and cold temperature of 20 C and pressure of 1 bar. Three procedures were analyzed for starter operation: feeding the column with the ethanol-water mixture and the solvent while feeding after 0.5 hours the solvent power of ethanol-water mixture, and feeding the solvent 1.0 hours after feeding the ethanol-water mixture. As expected, it was observed that feeding the distillation column with the ethanol-water mixture and the solvent at the same time, the time obtained as a result of transient lower than the others.

Keywords: *Extractive Distillation, anhydrous ethanol, simulation, startup.*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fluxograma da coluna desenvolvida no simulador Aspen Plus TM	18
Figura 2 – Representação de uma coluna de destilação convencional.	20
Figura 3 – Diagrama x-y para o azeótropo etanol(1) /água(2).	22
Figura 4 – Representação de uma coluna de destilação extrativa.	24
Figura 5 – Representação de um estágio utilizado na modelagem matemática.	31
Figura 6 – Representação de uma coluna de destilação com N pratos em cascata.	33
Figura 7 – Sistema desenvolvido no simulador Aspen Plus TM	38
Figura 8 – Perfil de temperatura ao longo da coluna.	41
Figura 9 – Perfil de composição líquida ao longo da coluna.	42
Figura 10 – Representação da configuração de controle aplicada a coluna.	43
Figura 11 – Malhas de controle para (a) azeótropo; (b) solvente; (c) refluxo.	44
Figura 12 – Malhas de controle para (a) vaso de refluxo; (b) sump.	45
Figura 13 – Malhas de controle para (a) temperatura; (b) pressão na coluna.	45
Figura 14 – Ajuste nas malhas de vazão (a) azeotrópica; (b) refluxo; (c) solvente.	46
Figura 15 – Ajuste nas malhas de nível do (a) vaso de refluxo; (b) base da coluna.	46
Figura 16 – Ajuste nas malhas de (a) temperatura; (b) pressão.	47
Figura 17 – Ajuste na posição da válvula de purga.	47
Figura 18 – Valores para os controladores implementados ao sistema no estado inicial.	48
Figura 19 – Vazões de alimentação da coluna de destilação (Procedimento 1).	52
Figura 20 – Comportamento da pressão no topo da coluna (Procedimento 1).	53
Figura 21 – Comportamento dinâmico da Temperatura (Procedimento 1).	53
Figura 22 – Nível na base da coluna de destilação (Procedimento 1).	54
Figura 23 – Nível do Vaso de Refluxo (Procedimento 1).	54
Figura 24 – Vazão de Refluxo (Procedimento 1).	55
Figura 25 – Fração mássica de Nitrogênio na purga (Procedimento 1).	55
Figura 26 – Composição da corrente de topo (Procedimento 1).	56
Figura 27 – Composição da corrente de base (Procedimento 1).	56
Figura 28 – Vazões de alimentação da coluna de destilação (Procedimento 2).	57
Figura 29 – Comportamento da pressão no topo da coluna (Procedimento 2).	58
Figura 30 – Comportamento dinâmico da Temperatura (Procedimento 2).	58

Figura 31 – Nível do Sump (Procedimento 2).	59
Figura 32 – Nível do Vaso de Refluxo (Procedimento 2).	59
Figura 33 – Vazão de Refluxo (Procedimento 2).	60
Figura 34 – Fração mássica de Nitrogênio na purga (Procedimento 2).	60
Figura 35 – Composição da corrente de topo (Procedimento 2).	61
Figura 36 – Composição da corrente de base (Procedimento 2).	61
Figura 37 – Vazões de alimentação da coluna de destilação (Procedimento 3).	62
Figura 38 – Comportamento da pressão no topo da coluna (Procedimento 3).	63
Figura 39 – Comportamento dinâmico da Temperatura (Procedimento 3).	63
Figura 40 – Nível do Sump (Procedimento 3).	64
Figura 41 – Nível do Vaso de Refluxo (Procedimento 3).	64
Figura 42 – Composição da corrente de topo (Procedimento 3).	65
Figura 43 – Composição da corrente de base (Procedimento 3).	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados de especificação da coluna extrativa.	39
Tabela 2 – Componentes adicionados ao fluxograma.	39
Tabela 3 – Dados para as correntes de alimentação.	40
Tabela 4 – Dados de entrada e resultados para as correntes do processo.	42
Tabela 5 – Comparação dos dados referentes ao vaso de refluxo (DRUM1).	48
Tabela 6 – Comparação dos dados referentes à coluna de destilação (COL1).	49
Tabela 7 – Metodologias aplicadas à coluna em estudo.	51
Tabela 8 – Tempo de partida necessário para cada procedimento.	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C – número de componentes

E – relação de equilíbrio

F – vazão de alimentação (kmol/h)

H – balanço de energia (kmol/h)

h – entalpia (kcal/h)

K – constante de equilíbrio

L – vazão de líquido (kmol/h)

M – balanço de massa (kmol/h)

N – número de estágios

P – pressão (atm)

Q – carga térmica (kcal/h)

Q₁ – carga térmica do condensador (kcal/h)

Q_N – carga térmica do refeedor (kcal/h)

S – somatório das frações molares

U – vazão de retirada lateral de líquido (kmol/h)

V – vazão de vapor (kmol/h)

W – vazão de retirada lateral de vapor (kmol/h)

x – fração de líquido

y – fração de vapor

z – composição global

AEAC – Álcool etílico anidro combustível

AEHC – Álcool etílico hidratado combustível

EG - Etilenoglicol

MESH – equações que representam os balanços de massa (M), relações de equilíbrio (E), somatório das frações molares (S) e balanços de energia (H)

NRTL – *Non Random Two Liquid* (modelo para cálculo do coeficiente de atividade)

SUBSCRITOS

j – estágio j (1,2,...,N)

i – componente i (1,2,...,C)

L – Líquido

V – Vapor

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. DESCRIÇÃO DO PROBLEMA.....	17
3. OBJETIVOS.....	19
3.1 Objetivo Geral.....	19
3.2 Objetivos específicos	19
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
4.1 Destilação convencional	20
4.2 Sistemas azeotrópicos	21
4.3 Etanol Anidro.....	23
4.4 Destilação extrativa.....	24
4.5 Procedimento de startup.....	25
5. MODELAGEM MATEMÁTICA	30
5.1 Modelagem de colunas de destilação em regime estacionário.....	30
5.2 Modelagem de colunas de destilação em regime transiente	34
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
6.1 Simulação em regime estacionário	38
6.2 Simulação em regime transiente	43
6.3 Procedimento de esvaziamento	46
6.4 Procedimento de partida (<i>Startup</i>)	50
6.4.1 Procedimento 1 (Alimentação simultânea)	52
6.4.2 Procedimento 2 (Alimentações em tempos diferentes: Caso 1).....	57
6.4.3 Procedimento 3 (Alimentações em tempos diferentes – caso 2).....	62
7. CONCLUSÕES	67
8. TRABALHOS FUTUROS.....	69
9. BIBLIOGRAFIA.....	70
APÊNDICE A	76
A.1 Roteiro (<i>Procedimento 1</i>).....	76
A.2 Roteiro (<i>Procedimento 2</i>).....	79
A.3 Roteiro (<i>Procedimento 3</i>).....	82

1. INTRODUÇÃO

Um dos processos mais conhecidos e utilizados, a nível mundial, nas indústrias para separação de misturas líquidas, é a destilação, principalmente por efetuar separações em larga escala. Contudo, a destilação é um processo de separação que demanda grande quantidade de energia. Em média 43% da energia consumida por indústrias de processamento químico são gastos em processos de separação (STAUD, 2007).

O processo de destilação proporciona um considerável aumento no valor agregado dos produtos e possibilita o cumprimento das exigências cada vez mais restritas do mercado, quer seja em termos econômicos, quer seja na minimização da geração de poluentes (NORILER, 2003).

Para as operações de separação em pequena escala, ou onde o processo corrosivo é demasiadamente acentuado, normalmente realiza o processo em bateladas. No entanto, na maior parte das operações de separação, manter o equipamento em operação contínua com o mínimo de perturbações possíveis é economicamente vantajoso, principalmente nos processos em grande escala. Neste tipo de operação, o tempo não é uma variável na análise do processo, exceto durante a operação de partida, que se inicia no momento que a matéria-prima é introduzida no equipamento, até a completa estabilização do processo, ou na operação de parada, onde ocorre a situação inversa.

A operação de partida para um processo de destilação é considerado uma das operações mais difíceis da indústria química devido à sua natureza de transição fortemente não linear, elevado grau de acoplamento entre as variáveis e sua vasta faixa de condições de funcionamento, proporcionando uma série de problemas operacionais (DREW, 1983; RUIZ *et al.*, 1988; KRUSE, 1996; EDEN *et al.*, 2000; WOZNY e LI, 2004; MARANGONI, 2005; MENEGUELO, 2007).

Tendo em vista todos esses problemas, pode-se concluir que o desenvolvimento e implementação de uma estratégia de partida apropriada, atuando em conjunto com um sistema de controle adequado ao equipamento, permite maior rapidez no alcance do estado estacionário, reduzindo gastos relacionados à matéria-prima, formação de produtos fora de especificação, consumo de utilidades e melhorando significativamente a operação de produção da unidade.

Algumas misturas, no entanto, apresentam características que dificultam ou, até mesmo, impedem a total separação de seus componentes. São os casos dos sistemas cujos

pontos de ebulição são muito próximos ou possuem pontos de azeótropo. Em um ponto azeotrópico a composição da fase líquida é igual à composição da fase de vapor. Assim, é impossível obter produtos com pureza maior que a da composição azeotrópica em um processo de destilação convencional.

A separação de misturas azeotrópicas, em sua maioria, é realizada através de métodos de destilação que empregam um componente adicional à mistura original, chamado de solvente, componente de arraste ou ainda, agente separador. A presença destes solventes em altas concentrações na fase líquida altera a volatilidade de um componente mais do que o outro, tornando possível completar a separação dos componentes alimentados. Dependendo da volatilidade do composto adicionado, a destilação é classificada como azeotrópica ou extrativa (BLACK e DISTSLER, 1972 *apud* SOUZA, 2012).

Uma das maiores aplicações do processo de destilação extrativa empregada na indústria é a desidratação da mistura não ideal etanol/água com a finalidade de produzir etanol anidro.

A destilação e desidratação do etanol são os principais pontos relacionados aos custos da produção, envolvendo em torno de 20% do total, sendo o gasto energético diretamente proporcional até uma concentração do destilado de 80%, tendo a partir deste um crescimento exponencial. Quanto mais próximo do ponto azeotrópico (95,6% em massa) mais rapidamente aumenta o gasto energético para esse enriquecimento, elevando o valor final do produto (ROBERTSON e PAVLATH, 1985).

Dentre os processos de desidratação do álcool hidratado, no Brasil, destacam-se a destilação azeotrópica com cicloexano e a destilação extrativa com etilenoglicol. Apesar de a destilação azeotrópica ser a mais utilizada atualmente, tem-se que a destilação extrativa é superior no que se refere à facilidade de operação e ao consumo de vapor de processo, o qual é consideravelmente menor neste último (JUNQUEIRA, 2010).

2. DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

Estabelecer um procedimento de partida para uma coluna de destilação pode durar horas, dias ou até mesmo semanas em função das características do equipamento, do processo e até mesmo do operador. Esta operação apresenta um longo período de complexo transiente devido a mudanças drásticas em muitas variáveis internas. Durante todo esse período considera-se a unidade improdutiva, uma vez que a planta trabalha muito longe das condições desejadas de produção (MENEGUELO, 2007).

A etapa de partida de uma coluna de destilação apresenta uma série de problemas operacionais. Esses problemas interferem quase sempre no tempo empreendido para que se atinja o regime permanente e a planta comece a operar conforme desejado. Os problemas mais comuns durante a partida do processo de destilação são os hidráulicos e mecânicos, dificuldades com os fluidos do processo e problemas de instrumentação (DREW, 1983 *apud* MARANGONI, 2005).

Wozny e Li (2004), afirmam que este procedimento de partida de uma unidade de separação em escala industrial pode levar em torno de 12 horas para atingir o regime permanente. Ainda segundo os autores, devido à natureza de transição, a partida de um processo de destilação pode ser considerada uma das operações mais difíceis na indústria química. Portanto, este procedimento deve ser cuidadosamente realizado de forma a alcançar rapidamente o estado estacionário.

Segundo Rademaker (1975 *apud* Marangoni, 2005), a dinâmica lenta da destilação, acaba promovendo longos períodos de transição quando o processo é perturbado. Mesmo com toda a tecnologia envolvida e com sistemas de controle complexos e bem ajustados ainda busca-se implementar uma abordagem adequada à dinâmica do processo.

Devido aos longos tempos para atingir os valores desejados do regime permanente, se busca a otimização do mesmo com a criação de métodos operacionais que possam controlar as variáveis que durante o processo não se mantém linear, prejudicando a obtenção de maiores eficiências (SCHNEIDER *et al.*, 2013).

A etapa de partida tem uma contribuição grande no custo energético empregado na coluna, com isso existe uma preocupação quanto à otimização dessas quantidades de energia empregadas, visando à redução desse transiente e o melhor aproveitamento dessa energia (MENEGUELO, 2007).

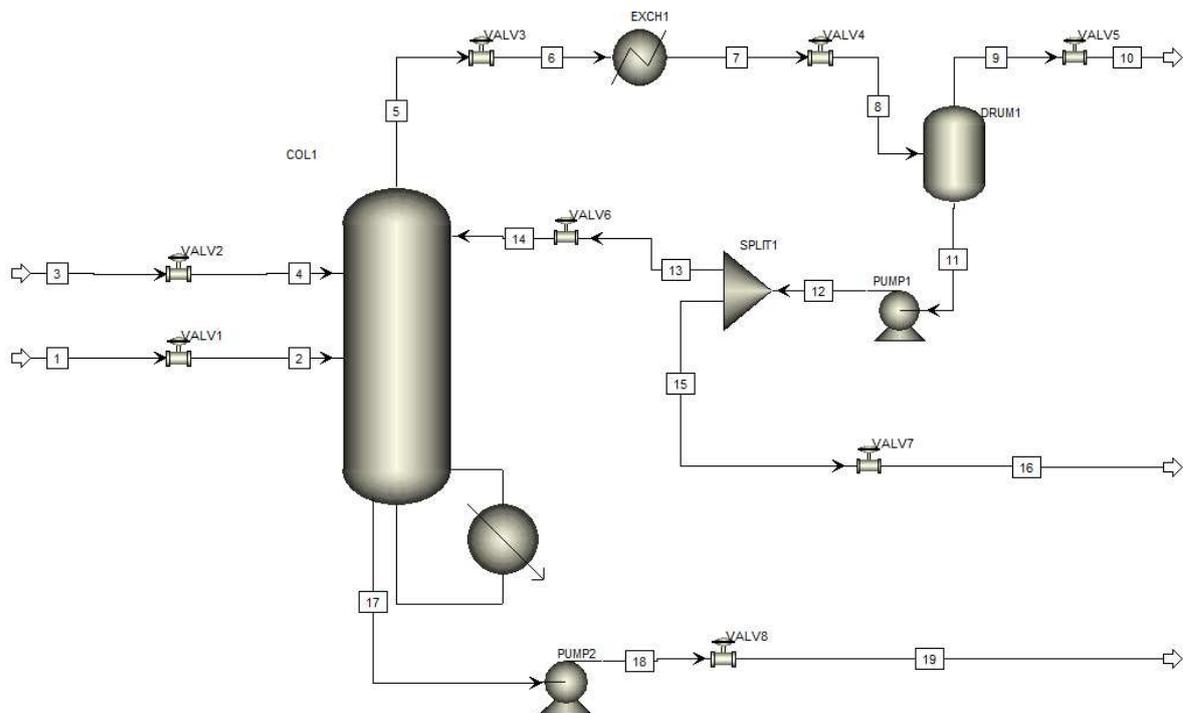
Embora haja uma convergência, na literatura consultada, aos problemas inerentes à etapa de *startup* de uma coluna de destilação, há poucos relatos de estudos sistemáticos sobre estratégias para a redução do tempo de transição na partida de unidades de destilação.

Portanto, este trabalho consiste em aplicar metodologias de procedimento de partida a uma coluna de destilação extrativa, a qual faz parte do processo de produção de etanol anidro. A coluna extrativa tem como finalidade produzir etanol anidro a partir de uma mistura azeotrópica original etanol/água que apresenta composição mássica de 93,5% em massa de etanol hidratado.

A coluna extrativa em questão possui 24 estágios, sendo o estágio de número 24 representado pelo refeedor. Pela sua configuração, a coluna possui duas entradas líquidas: a alimentação da mistura azeotrópica fixada no decimo segundo estágio e a alimentação do solvente, etilenoglicol, localizada no quarto estágio. As condições operacionais para a coluna de destilação extrativa foram pré-fixadas baseadas em artigos encontrados na literatura (MEIRELLES *et al.*, 1992; BRITO, 1997; DIAS, 2008).

A Figura 1 representa a coluna extrativa desacoplada empregada no processo de produção do etanol anidro, desenvolvido no simulador *Aspen PlusTM*, utilizado para o desenvolvimento do trabalho.

Figura 1 – Fluxograma da coluna desenvolvida no simulador *Aspen PlusTM*.



3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver, implementar e avaliar procedimentos alternativos para a operação de *startup*, com o intuito de minimizar o tempo necessário para alcançar o estado estacionário de uma coluna de destilação extrativa utilizada no processo de produção de etanol anidro.

3.2 Objetivos específicos

Para obtenção do objetivo geral, segue alguns objetivos específicos que serão alcançados:

- Realizar modelagem e simulação no regime estacionário da coluna extrativa do processo de obtenção do etanol anidro com etilenoglicol como solvente, utilizando o simulador comercial *Aspen PlusTM*;
- Implementar uma configuração simples para realização da instrumentação do processo necessário ao controle do sistema proposto, utilizando o simulador comercial *Aspen Plus DynamicsTM*;
- Realizar o esvaziamento da coluna na simulação dinâmica, para obtenção de uma coluna “fria” que será posteriormente utilizada no estudo das metodologias para o procedimento de partida;
- Avaliar as metodologias de *startup* aplicadas à coluna de destilação extrativa.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

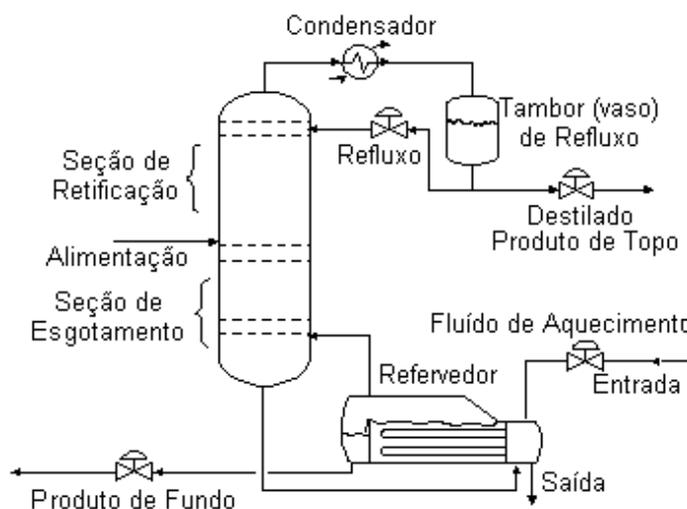
4.1 Destilação convencional

O processo de separação mais amplamente usado na indústria química é a destilação. A separação dos constituintes está baseada nas diferenças de suas volatilidades. Na destilação, uma fase vapor entra em contato com uma fase líquida, e há transferência de massa do líquido para o vapor através do processo de vaporização e do vapor para o líquido pelo processo de condensação, de forma simultânea. O líquido e o vapor contêm, em geral, os mesmos componentes, mas em quantidade relativas diferentes. O efeito final é o aumento da concentração do componente mais volátil no vapor e do componente menos volátil no líquido (FOUST, 1982 *apud* CADORE, 2011).

O processo de destilação é bastante utilizado em toda indústria química, por exemplo, na obtenção de álcool etílico, em processos fermentativos, na indústria petrolífera para a separação das frações contidas no petróleo bruto, como GLP, nafta, querosene, diesel, gasóleo, óleo combustível, entre outros procedimentos (ROITMAN, 2002).

De forma resumida, a mistura a ser destilada é introduzida em um dado estágio da coluna, denominado estágio de alimentação. Logo em seguida, a mistura, por ação da gravidade, tende a descer até atingir a base da coluna onde encontra-se o *reboiler*, que consiste em um trocador de calor usado para aquecer a mistura até seu ponto de ebulição.

Figura 2 – Representação de uma coluna de destilação convencional.



Esse vapor então circula no sentido ascendente, em contracorrente com a mistura da alimentação até atingir o condensador localizado no topo da coluna, onde será liquefeito e deixará a coluna como produto de destilação, ou destilado.

Para melhorar a separação das frações desejadas, utiliza-se o retorno de parte do destilado na forma de refluxo, o que faz aumentar a concentração de leves no topo, aumentando a pureza do destilado e mantendo uma vazão descendente de líquido na coluna.

A parte da coluna compreendida entre o prato de alimentação e o topo é denominada seção de enriquecimento ou absorção. Nela, são concentradas as substâncias mais voláteis. Abaixo do prato de alimentação tem-se a chamada seção de esgotamento da torre. Nesta seção são concentradas as frações mais pesadas.

4.2 Sistemas azeotrópicos

Um azeótropo é considerado uma mistura contendo dois ou mais componentes voláteis que quando submetidos a um processo de separação por destilação convencional apresenta as composições das fases líquida e vapor idênticas.

Segundo Horsley (1973), a tendência de uma mistura binária formar um azeótropo depende de dois fatores: Em primeiro lugar, a diferença das temperaturas de ebulição entre os componentes da mistura. Quanto mais próximas forem às temperaturas de ebulição, maior a probabilidade de se formar um azeótropo. A outra característica que influencia a formação do azeótropo é o grau de aproximação ou afastamento da idealidade da mistura, ou seja, a presença de desvios em relação à lei de Raoult; quanto maior o afastamento da idealidade, maior será a probabilidade de formação de um azeótropo.

Uma forma de classificar as misturas azeotrópicas é com relação aos desvios da idealidade do sistema em estudo. Desvios positivos da lei de Raoult podem levar a formação de um azeótropo com ponto de ebulição inferior ao ponto de ebulição do componente mais volátil da mistura, o qual é denominado de azeótropo de mínimo de temperatura de ebulição. Por outro lado, desvios negativos da lei de Raoult podem levar a formação de um azeótropo com ponto de ebulição superior ao ponto de ebulição do componente menos volátil da mistura, o qual é denominado de azeótropo de máximo de temperatura de ebulição (LIGERO, 1994).

Em outras palavras, a formação de um azeótropo de mínimo de temperatura de ebulição ocorre quando a pressão de vapor da mistura excede as pressões de vapor dos

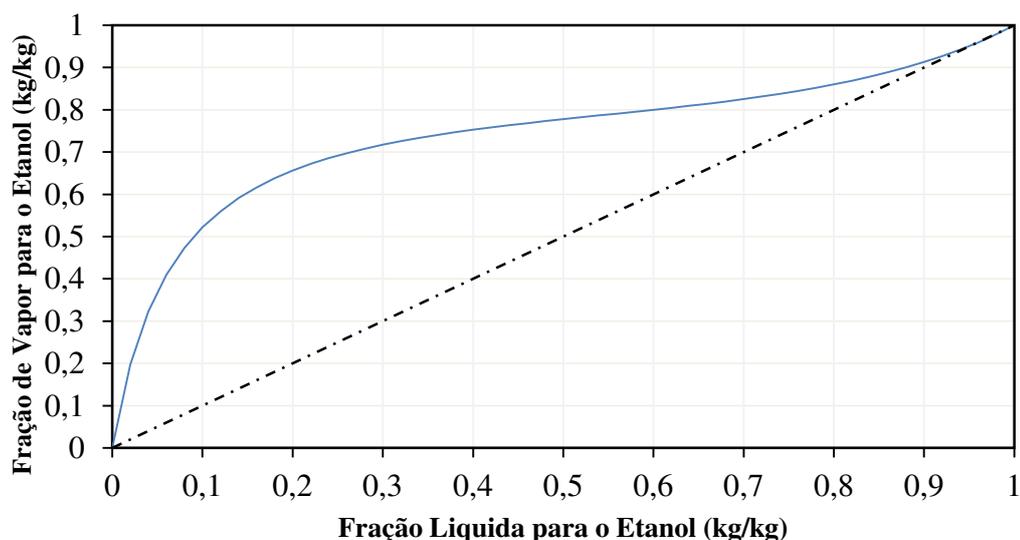
componentes puros, enquanto que um azeótropo de máximo de temperatura de ebulição é formado quando a pressão de vapor da mistura é inferior às pressões de vapor dos componentes puros.

Outra forma de classificação para os sistemas azeotrópicos é quanto às fases apresentadas em equilíbrio pelo sistema. Um azeótropo homogêneo possui apenas uma fase líquida em equilíbrio com a fase vapor. Enquanto que um azeótropo heterogêneo, por sua vez, possui mais de uma fase líquida em equilíbrio com a fase vapor e é sempre um azeótropo de mínimo de temperatura de ebulição (HENLEY e SEADER, 1981).

Uma mistura azeotrópica, por definição, não pode ser separada em seus componentes puros pelo processo de destilação convencional, pois a presença do azeótropo oferece uma barreira à separação completa dos componentes da mistura. Sendo assim, os métodos empregados na separação de misturas azeotrópicas modificam o processo de destilação convencional para efetuar a separação.

O sistema etanol(1) /água(2) em estudo forma um azeótropo de mínimo de temperatura de ebulição homogêneo. Na Figura 3 está representado o diagrama de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol(1) /água(2) a 1 bar com valores estimados pelo simulador *Aspen PlusTM* utilizando o modelo termodinâmico *Non Random Two Liquids* (NRTL). Pode-se observar a formação do ponto de azeotropia com teor de etanol igual a 94,24% em massa, a uma temperatura de 78,16 °C.

Figura 3 – Diagrama x-y para o azeótropo etanol(1) /água(2).



4.3 Etanol Anidro

A mistura azeotrópica binária etanol-água em estudo, quando submetida ao processo de destilação à pressão normal, vaporiza-se a temperatura constante comportando-se como se fosse uma substância pura, produzindo um destilado com a mesma composição da mistura original (FIGUEIREDO, 2010).

Para a finalidade de produzir álcool anidro, álcool hidratado é concentrado no mínimo a 99,5% de etanol (em massa), sendo, portanto, necessários processos complementares à destilação convencional, uma vez que esta, devido ao azeótropo formado, não é capaz de obter a mistura etanol/água na especificação desejada. Dessa forma, processos de desidratação tais como destilação azeotrópica com cicloexano, destilação extrativa com etilenoglicol e adsorção em peneiras moleculares são comumente empregados na indústria alcooleira (FIGUEIRÊDO, 2009; JUNQUEIRA, 2010; MATUGI, 2013).

O uso de energia renovável tem sido visto como uma solução para as questões relacionadas à poluição atmosférica e à escassez dos combustíveis fósseis. Dessa forma, a desidratação do etanol representa uma importante opção para aproveitamento de um recurso alternativo de energia e para a redução da emissão de gases poluentes, principalmente de gás carbônico.

Os dois principais tipos de produtos alcoólicos industriais são os de uso como combustível: o álcool etílico hidratado combustível (AEHC), que é usado como combustível isoladamente e o álcool etílico anidro combustível (AEAC), que é usado na forma de aditivo da gasolina (MATUGI, 2013).

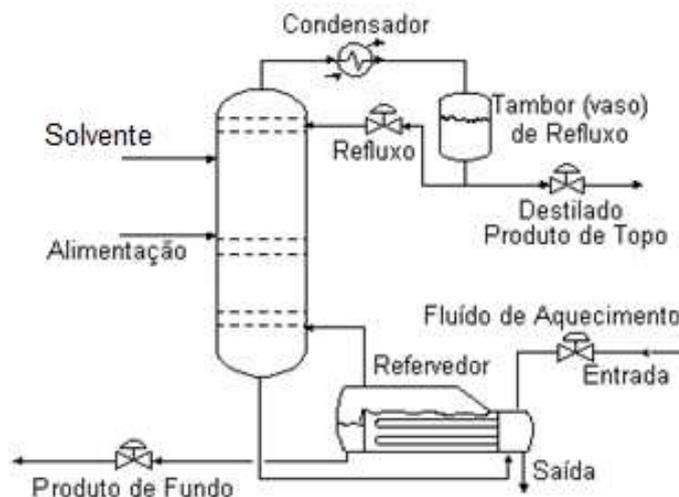
Dentre as aplicações do produto final destaca-se sua adição na gasolina para o aumento da octanagem e utilização do mesmo como combustível. Apesar da grande ênfase do uso do etanol como combustível, o mesmo não está restrito apenas a esta aplicação. Na indústria química, por exemplo, o etanol atua como reagente intermediário ou solvente na produção de ésteres e compostos cíclicos, dentre outras substâncias de interesse. É usado na produção de tintas, vernizes, aerossóis, perfumes e cosméticos. É também usado nas indústrias farmacêuticas e de alimentos (GIL *et al.*, 2009).

4.4 Destilação extrativa

A destilação extrativa em operação contínua é utilizada para separar misturas azeotrópicas ou misturas de baixa volatilidade relativa, ou seja, misturas não ideais. Nesse tipo de processo, um solvente é introduzido à coluna para alterar a volatilidade relativa dos componentes da mistura inicial e, então, proporcionar sua separação (PERRY, 1984 *apud* CIRNE, 1998).

A Figura 4 apresenta uma esquematização do processo de destilação extrativa. Há duas correntes de alimentação na coluna, uma da mistura a ser separada e outra do solvente. Na forma convencional da destilação extrativa, o componente mais leve é retirado no topo da coluna, enquanto que o solvente juntamente com o componente intermediário é removido na base e seguem para a segunda coluna, a de recuperação.

Figura 4 – Representação de uma coluna de destilação extrativa.



Como apresentado anteriormente, o processo de destilação extrativa emprega um solvente para atingir a separação desejada. Nesse contexto, a escolha do mesmo é uma etapa de relevante importância na concepção do processo.

Vários solventes líquidos têm sido utilizados para a produção de etanol anidro. Estes incluem o éter etílico, tolueno, glicerina, etilenoglicol, entre outros. Este último solvente é o mais utilizado atualmente.

Na seleção de um solvente para a destilação extrativa, inúmeros fatores são considerados incluindo disponibilidade, custo, corrosividade, pressão de vapor, estabilidade, calor de vaporização, reatividade, toxicidade, coeficientes de atividade na diluição infinita no

solvente do componente a ser separado, e a facilidade de recuperação do agente. Uma triagem inicial é baseada na medição ou predição dos coeficientes de atividade na diluição infinita (SEADER *et al.*, 2010).

O processo de desidratação extrativa via etilenoglicol é definido pelo princípio de que a presença do solvente na mistura azeotrópica etanol/água atrai água na fase líquida e libera álcool para a fase vapor. Isto leva a uma retirada contínua, pela base da coluna de desidratação de uma mistura azeotrópica com praticamente toda a água de entrada do álcool hidratado, enquanto que o topo da coluna produz álcool anidro, muitas vezes com 99,9% de massa em etanol (KUMAR *et al.*, 2010).

4.5 Procedimento de startup

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

Foust *et al.*, (1982), propuseram um procedimento de *startup*, onde o mesmo consiste em injetar a carga (alimentação) na coluna, que é direcionada ao *reboiler*, sendo então vaporizada. Em seguida o vapor ascende até o condensador, onde é condensado e retorna à coluna. A coluna opera em refluxo total durante um intervalo de tempo suficiente para que a composição do destilado se aproxime da composição desejada durante a operação em estado permanente. Uma vez que se tenha atingido a composição do destilado operando em refluxo total, principia-se a retirar o destilado e produto de base, adicionando-se simultaneamente carga para completar a transição da operação transiente para o permanente. Apesar de ser considerado um procedimento clássico de partida, vários autores atentam para a grande demanda de tempo (WANG, *et al.*, 2003; MENEGUELO, 2007; STAUDT, 2007).

O procedimento de partida de uma coluna de destilação apresenta um longo período de complexo transiente devido a mudanças significativas em muitas variáveis. Durante todo esse período considera-se a unidade improdutiva. A dinâmica do procedimento da partida de uma coluna de destilação é estudada tanto teoricamente quanto experimentalmente através da utilização da simulação dinâmica. Todos esses estudos mostraram que a operação de partida envolve transientes complexos nas variáveis hidráulicas e termodinâmicas, gerando um comportamento altamente não linear (RUIZ *et al.*, 1988).

Estudos com configurações alternativas de partida e operação de colunas de destilação também são propostos, como por exemplo, a configuração invertida (a qual consiste em retirada de produto de base) e refluxo na condição desejada.

Mujtaba e Macchietto (1992) propuseram procedimentos para simulação onde a coluna é considerada previamente aquecida, conhecido como *warm start-up*. Este procedimento foi utilizado devido à complexidade hidráulica da operação, o qual apresenta durante a partida diferenças de refluxo em cada prato e também diferenças da eficiência fazendo com que haja incerteza no perfil de composição. A partir dessa generalização foi possível realizar um estudo prévio para uma nova diretiva para destilação multicomponente em batelada.

Fieg e Wozny (1993) estudaram diferentes condições de operação tanto em colunas invertidas quanto em convencionais e concluíram que a diminuição do tempo de partida é considerável em colunas invertidas.

Segundo Sørensen e Skogestad (1996a) a configuração invertida é indicada para casos onde requer alta purificação do produto a partir de uma alimentação com baixa concentração do componente mais leve.

Sørensen e Skogestad (1996b) ainda propuseram a inicialização da operação de *startup* com a utilização do componente leve devidamente destilado no condensador, proporcionando um refluxo no seu valor prescrito, assim o estado estacionário seria alcançado mais rapidamente.

Éden *et al.* (2000) afirmam que existem três fases durante o procedimento de *startup*: a fase descontínua, semi-contínua e contínua. Os autores enfatizam que cada prato é afetado por uma determinada ação em diferentes instantes de tempo, independente do procedimento aplicado. A fase descontínua é considerada a fase inicial do procedimento onde se inicia a alimentação e o aquecimento da coluna. Esta fase define o tempo de aquecimento. Na sequência tem-se a fase semi-contínua que por sua vez consome o maior tempo. É caracterizada pela não linearidade das variáveis termodinâmicas, porém contínuas, e também pelas variáveis hidráulicas, as quais se apresentam lineares, quase atingindo os valores do estado estacionário. A fase semi-contínua é bastante sensível onde diversas perturbações podem desestabilizar a operação da coluna, como por exemplo, mudanças na pressão do vapor do refeedor, temperatura da alimentação, composição e a razão de refluxo. Nessa etapa é necessário um controle eficiente das variáveis do processo por ser considerado uma transição

altamente não linear. Por fim, na fase contínua é alcançada a vizinhança do estado estacionário desejado.

Eden et al. (2000) afirma que para realizar o uso de integração térmica de processos, na prática industrial, é importante ser capaz de garantir não só o controle eficaz durante a operação próximo ao estado estacionário, mas também deve-se fornecer procedimentos para gerar sequências de inicialização rápida e confiável dos equipamentos. Neste trabalho os autores descrevem duas metodologias para a operação de partida, desenvolvidas a partir dos conhecimentos qualitativos do processo de um sistema de coluna de destilação com integração térmica. O trabalho realizado experimentalmente demonstrou como o controle foi utilizado para facilitar a operação da planta durante a partida.

Segundo Wozny e Li (2004), o procedimento de partida para uma coluna vazia e fria até atingir estado desejado consiste basicamente de três importantes fases: o aquecimento da coluna até a ascensão do vapor, o preenchimento dos pratos pelo refluxo e a operação da coluna até atingir o estado estacionário desejado.

Dentre as estratégias empíricas de partida mais citadas na literatura consultada, algumas delas são abordadas por Wozny e Li (2004). A estratégia de partida convencional, é descrita partindo uma coluna vazia e fria iniciando a alimentação. Deve-se aguardar os níveis atingirem os valores desejados (nos estágios abaixo da alimentação e no refeedor), para então acionar os controladores com seus respectivos *setpoints* em seus valores estacionários para que ocorra a transição da operação transiente para a operação permanente da unidade de processamento. Esta estratégia foi otimizada pelos autores e aplicada experimentalmente a diferentes plantas pilotos. Como resultado, os autores obtiveram uma redução significativa no tempo de partida, demonstrando a aplicabilidade da metodologia para a operação de partida em escala industrial.

O procedimento de partida para um sistema de destilação proposto por Marangoni (2005) descreve inicialmente uma corrente de alimentação sendo introduzida na coluna continuamente de forma controlada. A partida inicia-se com a retirada de produto de base, mantendo-se o controle do nível na mesma. A mistura da alimentação desce a base da coluna onde é aquecida e vaporizada. O vapor é introduzido na coluna aquecendo-a prato a prato até atingir o condensador. Tem início, então, a etapa de refluxo total até a coluna atingir uma situação estável definida para operação. Estabilizada a coluna, inicia-se a produção de destilado, e o estado estacionário é determinado assim que a temperatura do acumulador e a composição do destilado não variarem com o tempo. Através da metodologia de partida

desenvolvida e implementada neste trabalho foi possível avaliar várias abordagens de controle com ação distribuída propostas para o sistema em estudo.

Forner et al. (2006), apresenta um modelo de simulação para a partida de uma coluna de destilação reativa destinada a produção de acetato de propila. Através das simulações ficou constatada a alta influência da carga inicial do *reboiler* no tempo de partida. Ao aplicar o procedimento de partida proposto pelos autores e o encontrado na literatura, concluiu que a redução no tempo empreendido é significativo para os dois *designs* de coluna apresentados pelos autores.

Para colunas de destilação sem reação, são observados trabalhos que referenciam diversos procedimentos operacionais para conduzir a unidade ao estado estacionário. Estes procedimentos podem ser exclusivamente empíricos ou advir de estudos de otimização (WERLE, *et al.*, 2007).

Werle, *et al.* (2009), propõem um procedimento de partida para o aquecimento da coluna de forma distribuída que consiste na mesma metodologia utilizada no aquecimento convencional, porém com o acionamento da resistência elétrica localizada no prato especificado pelos autores. Ao comparar a estratégia de partida com aquecimento convencional e a estratégia proposta com aquecimento intermediário no prato, concluiu-se que as temperaturas dos pratos da seção de esgotamento aumentavam a uma taxa maior quando se utilizava o aquecimento distribuído das resistências. Portanto, a introdução de aquecimento distribuído ao longo da coluna mostrou-se uma opção válida para a redução do tempo de partida, possibilitando uma dinâmica mais rápida e menores custos de operação durante este período.

A estratégia de partida com remoção total de destilado, descrita por Staudt (2007), ao contrário da estratégia clássica com refluxo total citada anteriormente, tem-se que durante a partida da coluna não há corrente de refluxo retornando para a unidade, isto é, todo o produto de topo é descartado. Depois de um certo tempo, os controladores são acionados com seus *setpoints* nos valores estacionários para aguardar a unidade alcançar o estado estacionário. Neste trabalho a partida de uma coluna reativa de deisobutanização é simulada de acordo com a estratégia descrita anteriormente e comparada com a estratégia convencional. Como resultado para este determinado processo a estratégia se mostrou ineficiente, apresentando tempo de transiente maior que para a estratégia convencional.

Kerddonfak (2014) desenvolveu um procedimento de partida para uma coluna com objetivo de separar hidrocarbonetos avaliando três variáveis de processos: a taxa de destilado,

a taxa de refluxo e a taxa de base. O trabalho avaliou seis condições diferentes envolvendo variações das três variáveis de processo para determinar o procedimento ideal para realizar a operação de partida. A sequência de ajuste para taxa de destilado, taxa de base e taxa de refluxo foi a condição que apresentou menor tempo para alcançar o estado estacionário.

Os autores Weng e Lee (2014) estudaram a operação de partida para o processo de desidratação do isopropanol. Este trabalho se resume a aplicar duas estratégias distintas de partida: a estratégia convencional com refluxo total e a estratégia com remoção total de destilado. Os autores concluíram que, para o processo de desidratação do isopropanol, a estratégia convencional apresentou menor tempo. Após otimização do procedimento de partida obteve-se uma redução de 99% no tempo de operação em comparação com a estratégia com remoção total de destilado.

Zhao et al. (2014), estudou a etapa de partida para um sistema de separação criogênica integrada. Segundo os autores este sistema é de extrema importância para o processo de produção de etileno por ser responsável por até 50% do tempo de partida total da planta. As operações de partida neste trabalho foram desenvolvidas a partir simulações dinâmicas considerando diferentes situações de partida. A estratégia de refluxo total, modificada pelos autores, apresentou melhor resultado dentre as simulações. Apresentando como resultado redução em 53% do tempo empreendido para se alcançar o estado estacionário.

Para a presente pesquisa foram observados poucos relatos de estudos sistemáticos sobre estratégias com finalidade de reduzir o tempo de transição na partida de colunas extrativas na literatura técnica consultada.

O procedimento final proposto por este trabalho é baseado nas metodologias propostas por Foust, *et al.* (1982); Marangoni (2005); Fabro, *et al.* (2005) e resultado de inúmeras tentativas de partida as quais foram modificadas e adequadas de acordo com as necessidades da unidade.

5. MODELAGEM MATEMÁTICA

Existe uma variedade de modelos matemáticos disponíveis na literatura para análise e otimização de colunas de destilação. Cada modelo possui seu lugar no procedimento de desenvolvimento, onde os modelos baseados em estágio de equilíbrio aparecem como um início, sendo o mais utilizado, para este processo (TAYLOR E KRISHNA, 2000).

Diversas técnicas são estudadas para controlar a composição de uma coluna de destilação através de modelos rigorosos e não lineares (SINHA e RIGGS, 1989 *apud* BAROLO e BERTO, 1998). Muitos modelos não lineares formulam o algoritmo como um problema geral de otimização com restrições e o resolvem por programação não linear.

5.1 Modelagem de colunas de destilação em regime estacionário

O conceito de estágios de equilíbrio é, certamente, o mais utilizado na modelagem de colunas de destilação, principalmente devido a sua simplicidade conceitual. O modelo de estágios de equilíbrio é bem conhecido e supõe que as correntes – líquida e vapor – que deixam um estágio em particular estão em equilíbrio termodinâmico. Neste modelo, são resolvidas equações conhecidas como MESH (equações de balanço de Massa - M, relações de Equilíbrio - E, Somatórios de frações molares – S e balanços entálpicos de energia – H) que consistem em balanço de massa por componente, equações para equilíbrio de fases, operações de somatório e balanço de energia (KING, 1980; HENLEY e SEADER, 1981; HOLLAND, 1981).

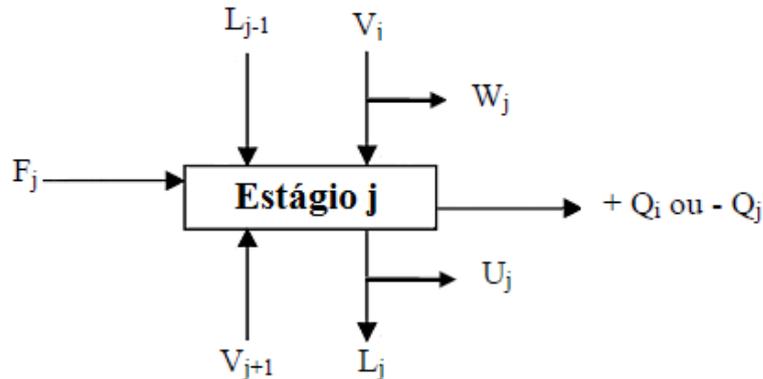
As hipóteses adotadas para realização da modelagem no estado estacionário são:

- Equilíbrio de fase nos estágios, ou seja, o líquido e o vapor que saem do prato estão em equilíbrio termodinâmico.
- Mistura perfeita no prato, logo, a composição do líquido em cada ponto do prato é considerada a mesma.

Uma representação geral de um estágio de equilíbrio j de uma coluna de destilação é mostrada na Figura 5, considerando que os estágios são numerados a partir do topo. O esquema de um estágio de equilíbrio (estágio j) é alimentado por uma corrente de vazão F_j , composição $z_{i,j}$, temperatura T_{Fj} , pressão P_{Fj} e entalpia h_{Fj} . Também é alimentado pelo líquido

do estágio $(j - 1)$ e pelo vapor do estágio $(j + 1)$ nas respectivas composições, temperaturas e pressões. O vapor que deixa o estágio j se divide em uma saída lateral de vazão W_j e uma corrente interna de vazão V_j , que alimenta o estágio $(j - 1)$. Já o líquido que deixa o estágio se divide em uma saída lateral de vazão U_j e uma corrente interna de vazão L_j , que alimenta o estágio $(j + 1)$. O calor transferido do estágio ou para o estágio é representado por $\pm Q_j$.

Figura 5 – Representação de um estágio utilizado na modelagem matemática.



As equações MESH são então escritas em termos das variáveis representadas na Figura 5.

- Equações M – Balanço material para cada componente (C equações para cada estágio)

$$M_{i,j} = L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} + F_jz_{i,j} - (L_j + U_j)x_{i,j} - (V_j + W_j)y_{i,j} = 0 \quad (1)$$

- Equações E – Relações de equilíbrio de fases para cada componente (C equações para cada estágio)

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} = 0 \quad (2)$$

Onde, $K_{i,j}$ é a relação de equilíbrio de fase.

- Equações S – Somatório das frações molares (uma equação para cada estágio):

$$(S_y)_j = \sum_{i=1}^c y_{i,j} - 1 = 0 \quad (3)$$

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^c x_{i,j} - 1 = 0 \quad (4)$$

- Equações H – Balanço de energia (uma equação para cada estágio)

$$H_j = L_{j-1}h_{L_{j-1}} + V_{j+1}h_{V_{j+1}} + F_j h_{F_j} - (L_j + U_j)h_{L_j} - (V_j + W_j)h_{V_j} - (ou+)Q_j = 0 \quad (5)$$

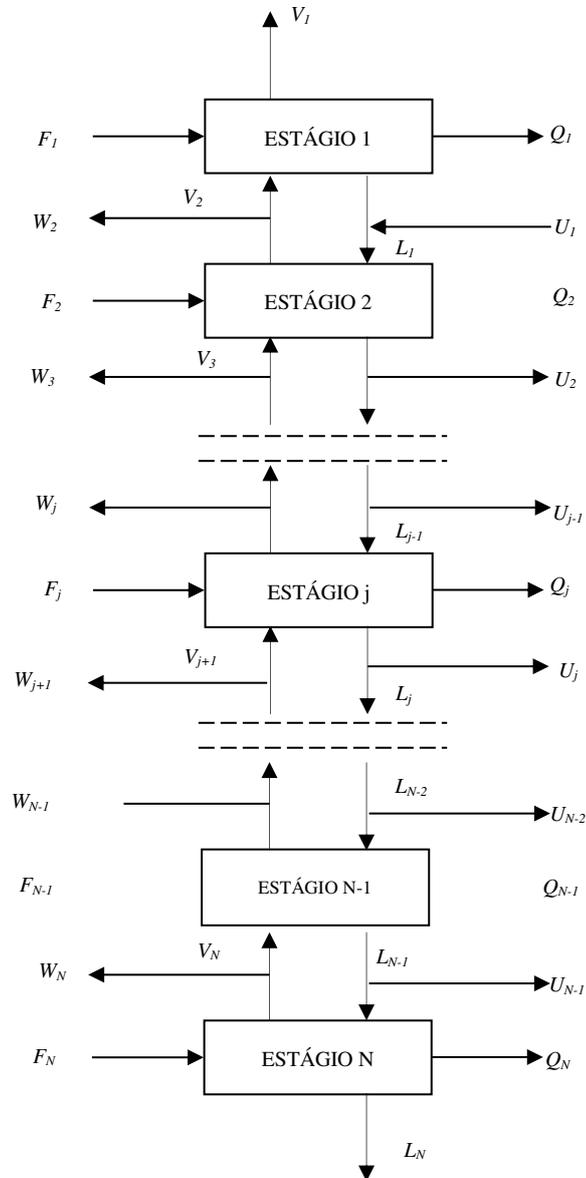
Uma equação de balanço de massa total pode ser usada para substituir a equação (3) ou (4). Esta equação é obtida através da combinação das equações (3) e (4) e $\sum_j z_{i,j} = 1.0$ com a equação (1) somado aos C componentes ao longo dos estágios 1 ao j, fornecendo:

$$L_j = V_{j+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - U_m - W_m) - V_1 \quad (6)$$

A Figura 6, apresenta um esquema de coluna de destilação com N estágios em contracorrente. A determinação do número de graus de liberdade do sistema em questão é realizada considerando-se esse esquema. Nessa Figura, a vazão de destilado é representada pela retirada lateral do estágio 1 (U_1), enquanto a vazão de refluxo pela variável (L_1). A vazão de refluxo é dada pela vazão (L_1/U_1). A carga térmica do condensador é Q_1 e Q_N representa a carga térmica do *reboiler*. A vazão do produto de base é dada pela corrente L_N .

Cada estágio de equilíbrio é definido por $(2C + 3)$ equações MESH. Uma cascata com N estágios é então definida por $N(2C + 3)$ variáveis, além das cargas térmicas do revedor e condensador. Dessa forma, o número de graus de liberdade é 2, o que significa que o sistema é indeterminado por dois. Sendo assim, é necessário especificar duas variáveis para tornar o sistema determinado. No cálculo do número de graus de liberdade acima, admite-se que as cargas térmicas dos demais pratos e as vazões de retirada lateral são conhecidas.

Figura 6 – Representação de uma coluna de destilação com N pratos em cascata.



Diversos algoritmos para a resolução das equações MESH no estado estacionário são propostos pela literatura. A maioria desses algoritmos resolve simultaneamente as equações usando o método de Newton modificado. O método usado pelo *Aspen* é o método de Wegstein ou algoritmo *Inside-out*.

5.2 Modelagem de colunas de destilação em regime transiente

Na modelagem de colunas no estado transiente, as equações MESH não são igualadas a zero, ou seja, são considerados os acúmulos de massa e energia em cada estágio. O modelo matemático que descreve o comportamento dinâmico de uma coluna de destilação composto de equações diferenciais ordinárias e equações algébricas (DAE). As equações diferenciais são provenientes do balanço global de massa e energia em cada prato, balanço global de energia no refeedor e do balanço parcial para cada componente em cada prato. As equações algébricas são obtidas das relações de equilíbrio e hidráulica.

As equações diferenciais foram escritas para o modelo de coluna com N estágios em contracorrente, seguindo a nomenclatura adotada da Figura 6.

- Estágios/Pratos ($j=2, \dots, j=N-1$):

Balanço molar global para o estágio j :

$$\frac{d}{dt}(M_j) = L_{j-1} + V_{j+1} - L_j - V_j + F_j^L + F_j^V - W_j^V - W_j^L \quad (7)$$

Balanço molar para o componente i no prato j :

$$M_j \frac{d}{dt}(x_{i,j}) = L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} - L_jx_{i,j} - V_jy_{i,j} + -W_jx_{i,j}F_j^Lx_{i,j}^F + F_j^Vy_{i,j}^F - W_j^Vy_{i,j} - W_j^Lx_{i,j} - x_{i,j} \frac{d}{dt}(M_j) \quad (8)$$

Balanço global de energia no prato j :

$$M_j \frac{d}{dt}(h_j) = L_{j-1}h_{L_{j-1}} + V_{j+1}h_{V_{j+1}} - L_jh_{L_j} - V_jh_{V_j} + F_j^Lh_{L_j}^F + F_j^Vh_{V_j}^F - W_j^Vh_{V_j} - W_j^Lh_{L_j} - h_j \frac{d}{dt}(M_j) \quad (9)$$

Relação de equilíbrio líquido-vapor:

$$y_{i,j} = \gamma_{i,j} \phi_{i,j} P_{i,j}^{SAT} x_{i,j} / P_j \quad (10)$$

Restrições:

$$\sum_j x_{i,j} = 1 \quad (11)$$

$$\sum_j y_{i,j} = 1 \quad (12)$$

- Condensador ($j=1$):

Pela figura 5, percebe-se que a vazão de refluxo é designada pela variável L_1 e o produto de topo ou destilado é representado pelo termo V_1 .

Balço molar global para o condensador:

$$\frac{d}{dt}(M_j) = V_2 - L_1 - V_1 \quad (13)$$

Balço molar para o componente i :

$$\frac{d}{dt}(M_1 x_{i,1}) = V_2 y_{i,2} - (L_1 + D) x_{i,2}, \quad \text{para } j \neq 1 \quad (14)$$

Balço de entalpia:

$$\frac{d}{dt}(H_1^L M_1) = V_2 H_2^V - Q_1 - (L_1 + V_1) H_1^L \quad (15)$$

Cálculo da entalpia de líquido:

$$H_1^L = H_1^L(x_1, T_1) \quad (16)$$

Razão de refluxo:

$$R = L_1/V_1 \quad (17)$$

Restrição do condensador:

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^c x_{i,1} - 1 = 0 \quad (18)$$

Igualdade das concentrações de saídas líquidas (relação de equilíbrio):

$$x_{D,j} = x_{i,1} \quad (19)$$

- *Reboiler* ($j=N$):

Ao analisar a Figura 5, nota-se que a corrente que deixa o *reboiler*, denominado produto de base, é representado pelo termo L_N .

Balço molar global:

$$\frac{d}{dt}(M_j) = L_{n-1} - V_n - L_N \quad (20)$$

Balço molar por componente:

$$\frac{d}{dt}(M_N x_{i,N}) = L_{N-1} x_{i,N-1} - V_N y_N - L_N x_{i,N}, \text{ para } i \neq 1 \quad (21)$$

Balço de energia:

$$\frac{d}{dt}(M_N H_N^L) = L_{N-1} H_{N-1}^L - V_N H_N^V - L_N H_N^L - Q_N \quad (22)$$

Cálculo da entalpia de líquido:

$$H_N^L = H_N^L(x_N, T_N) \quad (23)$$

Relação de equilíbrio líquido-vapor:

$$y_{i,N} = \frac{\gamma_{i,N} \phi_{i,N} P_{i,N}^{SAT} x_{i,N}}{P_N} \quad (24)$$

Restrição do *reboiler*:

$$\sum_{i=1}^c x_{i,N} = 1 \quad (25)$$

$$\sum_{i=1}^c y_{i,N} = 1 \quad (26)$$

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

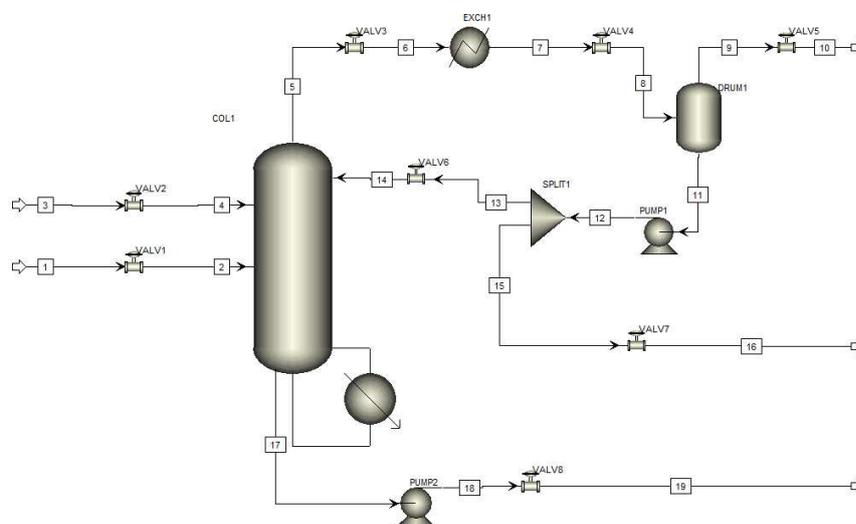
Este capítulo será dividido em diversas seções para melhor organização do trabalho na apresentação dos resultados obtidos. Primeiramente, serão apresentados os resultados da modelagem e simulação do modelo em estado estacionário, passo importante para sua utilização como planta do processo de desidratação de etanol. Como etapa seguinte, será implementado um sistema convencional de controle para realização das simulações dinâmicas. Seguindo a execução do trabalho, após a coluna estiver devidamente controlada, um procedimento de esvaziamento da coluna será realizado para que se possa então, dar início aos procedimentos de partida do equipamento. Por fim, os resultados gerados pelos procedimentos de *startup* serão avaliados.

6.1 Simulação em regime estacionário

As avaliações dos procedimentos adotados para a partida da unidade de produção de etanol anidro foram realizadas por meio de simulações nos regimes estacionário e dinâmico com o auxílio dos simuladores comerciais *Aspen PlusTM* e *Aspen Plus DynamicsTM*, versão 8.0.

A Figura 7 representa o fluxograma desenvolvido no simulador *Aspen PlusTM*. Neste simulador, a contagem dos estágios de colunas de destilação se inicia no topo e é finalizado na base com o *reboiler*, sendo representado pelo último estágio da coluna.

Figura 7 – Sistema desenvolvido no simulador *Aspen PlusTM*.



O processo em estudo é composto por uma coluna de destilação extrativa (*COL1*), cuja coluna faz parte do processo de obtenção do etanol anidro. As especificações desta coluna estão contidas na Tabela 1. Para representação do modelo de destilação multicomponentes foi utilizado a rotina *RadFrac*. A coluna apresenta 24 estágios, sendo o estágio 24 o refulvedor do tipo *kettle*. O modelo termodinâmico utilizado nas simulações foi o *Non Random Two Liquid* (NRTL), o qual baseia-se no conceito de composição local.

O modelo NRTL é utilizado para diversos sistemas, como por exemplo, sistemas com miscibilidade parcial, sistemas moderadamente não ideais e sistemas multicomponentes líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor. Para sistemas fortemente não ideais, a equação NRTL fornece uma boa representação dos dados experimentais (HENLEY E SEADER, 1981).

Tabela 1 – Dados de especificação da coluna extrativa.

Especificações	COL1
Número de estágios	24
Razão de refluxo	0,16
Pressão no topo (bar)	1
Variação de pressão na coluna (bar)	0,25
Estágio de alimentação do azeótropo	12
Estágio de alimentação do solvente	4
Estágio do refluxo	1
Vazão de refluxo (kg/h)	1478,12

Os componentes utilizados (Tabela 2) para realização da simulação foram: água, etanol, etilenoglicol e nitrogênio. Adicionou-se o nitrogênio ao sistema, porém o mesmo só apresenta aplicabilidade apenas a partir da etapa de esvaziamento da coluna.

Tabela 2 – Componentes adicionados ao fluxograma.

Componente	Fórmula
Água	H ₂ O
Etanol	C ₂ H ₆ O ₂
Etilenoglicol	C ₂ H ₄ (OH) ₂
Nitrogênio	N ₂

As condições operacionais para a simulação do processo de obtenção do etanol anidro foram pré-fixadas baseadas na literatura consultada (MEIRELLES *et al.*, 1992; BRITO, 1997; DIAS, 2008).

Tabela 3 – Dados para as correntes de alimentação.

Corrente	Variável	Especificação
Azeótropo (Corrente 1)	Temperatura (°C)	40
	Pressão (bar)	3,5
	Composição mássica do etanol	0,935
	Vazão (kg/h)	4186,1
Solvente (Corrente 3)	Temperatura (°C)	80,0
	Pressão (bar)	3,5
	Composição mássica do etilenoglicol	1
	Vazão (kg/h)	4655,13

Para representar o condensador externo, localizado no topo da coluna (*EXCHI*), utilizou-se a rotina pré-definida *Heater*. Em seguida especificou-se tanto a pressão quanto a vazão de vapor para esse equipamento com os valores de 0,8 bar e 0,0125 kg/h.

Na sequencia implementou-se a rotina *Flash2* para representar o modelo para o vaso de refluxo (*DRUM1*), o mesmo é alimentado pela corrente de saída do condensador externo. Fixou-se a carga térmica do vaso de refluxo em zero, pois o mesmo tem apenas a função de estabilizar o produto de topo.

A rotina *FSplit* foi selecionada e o modelo *Triangle* foi usado para representar o divisor de corrente (*SPLIT1*) que dá origem as correntes de refluxo e produto de topo. O valor da vazão de produto de topo é pré-definida.

Para definir a bomba que auxilia o refluxo da coluna (*PUMPI*) e a retirada do produto de base (*PUMP2*) escolheu-se a rotina *Pump*, para ambas as bombas. A condição de operação das bombas foi definida como sendo 3,5 atm para pressão de descarga.

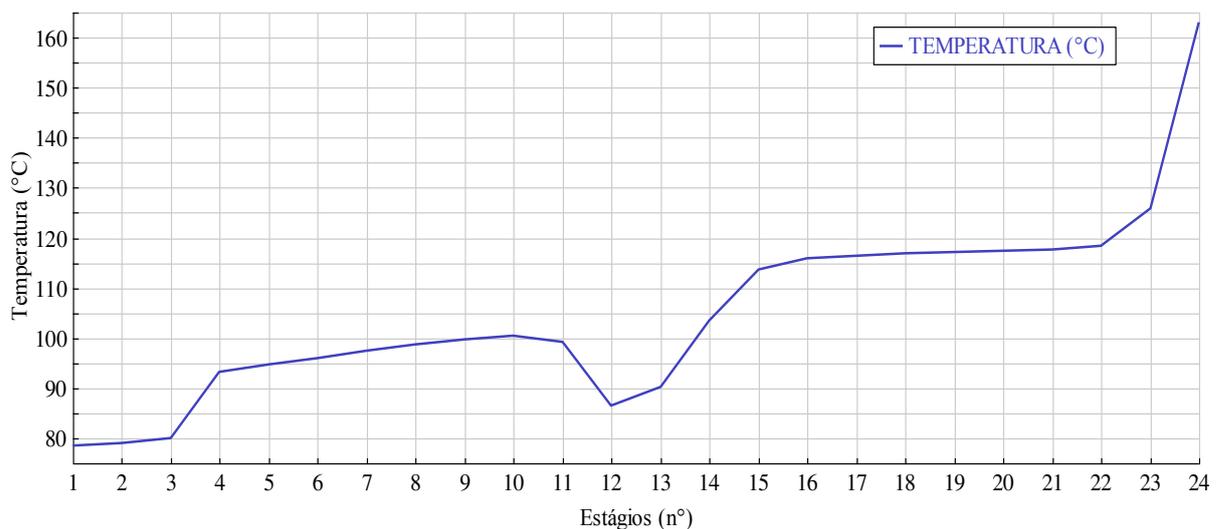
O simulador *Aspen PlusTM* utiliza um método de resolução iterativo amplamente utilizado nesse tipo de equipamento, denominado *Inside-Out*. Segundo Kister (1992), o método consiste em utilizar equações simples para o cálculo da constante de equilíbrio e da entalpia para resolver as equações de balanço de massa, energia e equilíbrio na iteração

interna e, após, atualizar o cálculo da constante de equilíbrio e da entalpia em uma iteração externa, os balanços de massa, energia e fração molar são resolvidos simultaneamente. As especificações de pressão, vazão, temperatura e composição são igualmente consideradas.

Ao finalizar a modelagem realizou-se a simulação da coluna de destilação extrativa (*COLI*) em regime permanente.

A Figura 8 mostra como se distribuem as temperaturas nos vários pratos da coluna quando esta opera em regime estacionário nas condições nominais, sem perturbações externas. Deve-se destacar que houve uma grande variação da temperatura nos estágios intermediários da coluna. Essa variação de temperatura é devido ao efeito da alimentação que resfria ou aquece os demais estágios.

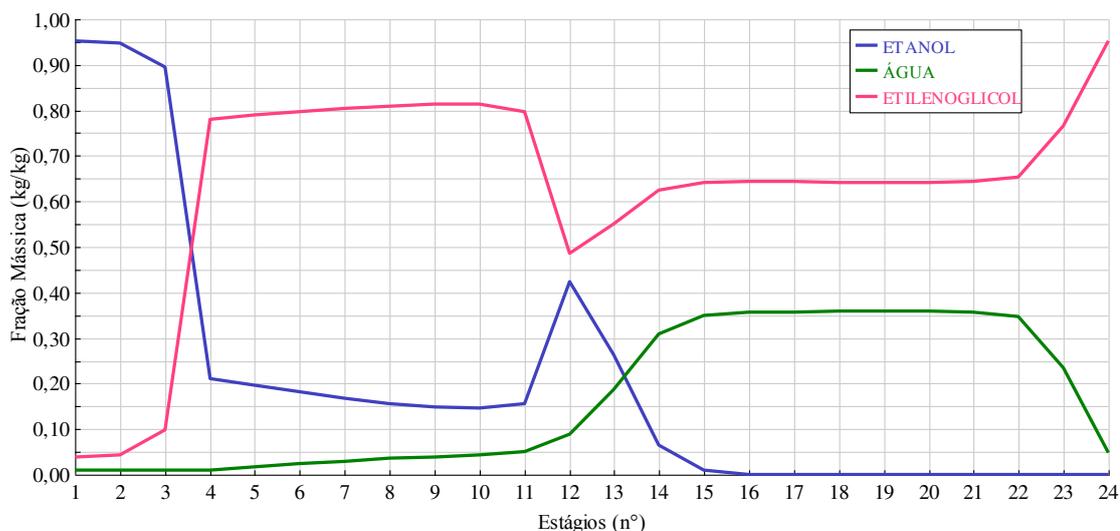
Figura 8 – Perfil de temperatura ao longo da coluna.



Já a Figura 9 representa o perfil das composições dos três componentes na coluna quando esta está submetida a regime estacionário nas condições normais de operação. Pode-se observar que há predominância do etanol em alta composição nos primeiros pratos da coluna. O mesmo efeito descrito anteriormente, devido à alimentação, pode ser observado afetando também as composições dos pratos intermediários da coluna.

Deve-se destacar que as temperaturas nos estágios possuem uma forte relação com as composições. Deste modo os estágios que tiveram maior variação da composição também tiveram de temperatura.

Figura 9 – Perfil de composição líquida ao longo da coluna.



A Tabela 4 apresenta os resultados de vazão mássica e fração mássica para o etanol, a água e o etilenoglicol obtidos após simulação no estado estacionário.

Tabela 4 – Dados de entrada e resultados para as correntes do processo.

Corrente	1	3	16	19
Temperatura (°C)	40	80	78,57	164,8
Pressão (bar)	3,5	3,5	2	3,4
Vazão Total (kg/h)	4186,098	4655,133	3838,31	4904,45
Vazão Etanol (kg/h)	3915,868	-	3817,97	Traços
Vazão Água (kg/h)	270,229	-	20,24	249,41
Vazão Etilenoglicol (kg/h)	-	4655,133	0,102	4655,03
Fração de Etanol (kg/kg)	0,935	-	0,996	Traços
Fração de Água (kg/kg)	0,065	-	0,004	0,051
Fração de Etilenoglicol (kg/kg)	-	1	26 PPM	0,949

Ao analisar a Tabela 4 dos resultados obtidos na simulação no estado estacionário, observa-se que a fração de etanol na corrente de topo foi de 99,6% em massa. Segundo Figueirêdo (2009), o etanol anidro deve apresentar teor mínimo de 99,5% em massa. Ao comparar com o valor obtido na simulação pode-se afirmar que os mesmos foram satisfatórios. Logo, pode-se dar continuidade ao trabalho utilizando esses mesmos valores.

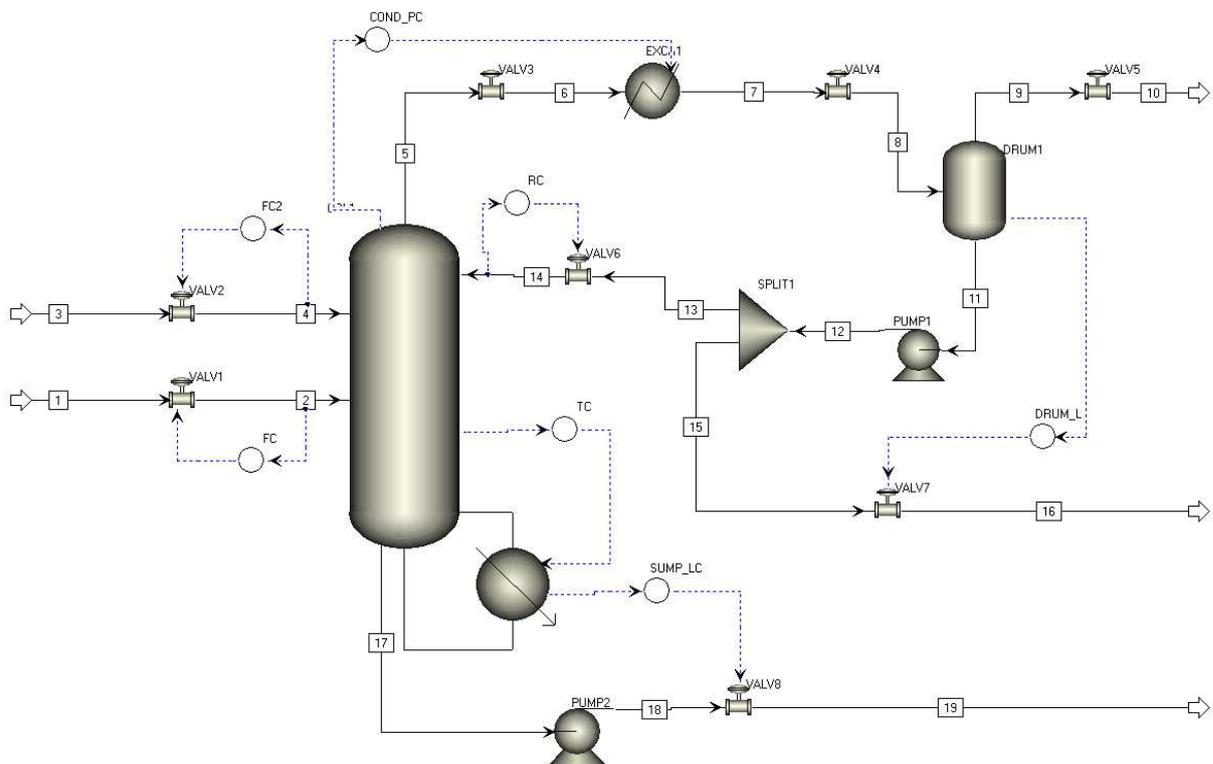
6.2 Simulação em regime transiente

Após a simulação e obtenção dos resultados da simulação estacionária, os mesmos dados foram utilizados como valor inicial para as simulações dinâmicas. Foi necessário ainda a realização do dimensionamento para o vaso de refluxo, o dimensionamento para o vaso da base ou *sump* e a verificação das pressões do sistema para poder exportar com sucesso o arquivo para a plataforma *Aspen Plus DynamicsTM*.

Efetuuou-se o dimensionamento para a coluna extrativa em estudo, através da ferramenta *Tray Sizing*, disponibilizada pelo próprio *software Aspen PlusTM*. Em seguida realizou os cálculos e definiu-se a geometria elíptica para a base da coluna e diâmetro de 1,5 m, enquanto o vaso de refluxo também apresentou geometria elíptica e diâmetro de 1 m. Estabeleceu-se o nível de líquido relativo à altura do tanque de acordo com o valor por defeito assumido pelo próprio simulador de 50%, o qual normalmente é utilizado.

O fluxograma com a configuração de controle usada na planta em estudo é ilustrada na Figura 10.

Figura 10 – Representação da configuração de controle aplicada a coluna.



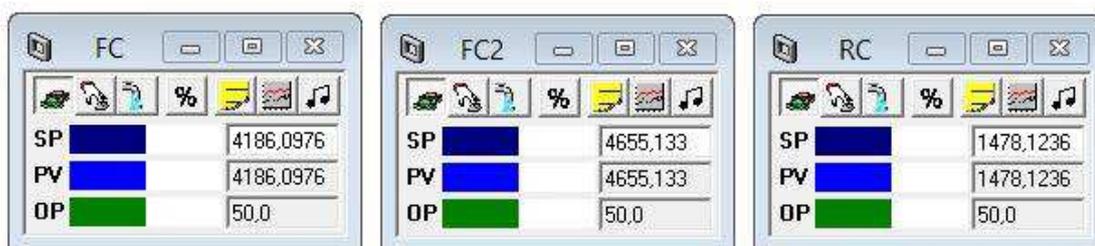
O controlador do tipo proporcional integral derivativo (PID) é o algoritmo mais utilizado em processos de controle de plantas químicas, principalmente devido a sua relativa simplicidade e amplo conhecimento já desenvolvido em relação aos seus métodos de sintonia. Por esse motivo, foi utilizado para realizar o controle da planta em estudo.

No respectivo trabalho todas as malhas de controle implementadas na planta foram sintonizados de forma manual, ou seja, de maneira que os parâmetros foram ajustados independentemente por tentativa e erro, por esse motivo a ação derivativa não foi utilizada.

Deve-se lembrar que o objetivo desse trabalho não contemplou o estudo que se diz respeito a análise, avaliação e otimização dos parâmetros necessários a minimizar o tempo de resposta dos controladores implementados. Nem muito menos a análise do prato mais sensível da coluna, pois o objetivo do trabalho é a implementação de um sistema de controle simples para realização dos procedimentos de partida da unidade.

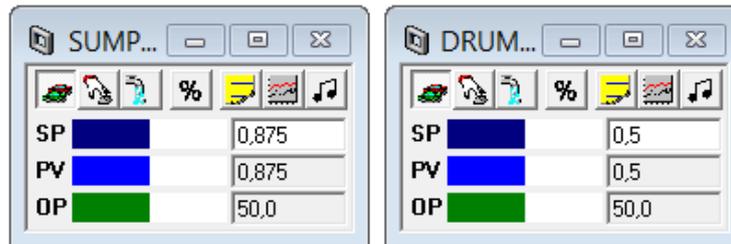
Implementou-se os controladores e ajustou-se os seus parâmetros para as correntes de alimentação (tanto para a corrente da mistura azeotrópica, quanto para a corrente do solvente) e para a corrente de refluxo. Os controladores de vazão consistem em um sistema composto de um PI retroalimentado (*feedback*), ajustado para manter esta variável dentro de uma faixa de operação e não um valor específico.

Figura 11 – Malhas de controle para (a) azeótropo; (b) solvente; (c) refluxo.



Na sequencia implementou-se controladores de nível para o vaso de refluxo e para a base da coluna. Do ponto de vista do senso comum, para assimilar variáveis manipuladas ao controle de nível deve-se escolher a corrente com maior impacto direto. Para tal situação, controla-se o nível no vaso de refluxo manipulando a vazão de destilado (etanol anidro), enquanto que o controlador do nível na base da coluna atua manipulando a vazão da corrente de produto na base (mistura de água e etilenoglicol).

Figura 12 – Malhas de controle para (a) vaso de refluxo; (b) *sump*.

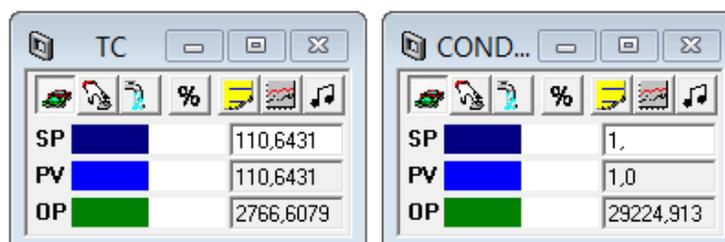


O controle da composição dos produtos de uma coluna é usualmente realizado através do controle da temperatura, uma vez que os sensores de temperatura são menos dispendiosos, altamente confiáveis, reprodutíveis, contínuos e mais rápidos quando comparados com sensores de composição. Para controlar a temperatura do estágio 16 da coluna extrativa em estudo foi necessária a implementação de uma malha de controle, o qual atua manipulando a vazão média de vapor a média pressão que alimenta o refeedor.

A pressão da coluna é atribuída por diversos fatores: pela evaporação e condensação dos componentes, pela purga, entre outros fatores. Para encontrar uma variável efetiva para realizar o controle da pressão é necessário determinar qual variável mais afeta a mesma. A sua escolha depende da configuração do equipamento e do processo como também dos objetivos de operação.

O controle da pressão está associado ao controle da vazão de fluido refrigerante que alimenta o condensador e é considerado um dos controles mais importantes da coluna, sendo fundamental para obter os produtos nas especificações desejadas. Logo, para o condensador desacoplado, implementou-se e ajustou um controlador com o intuito de controlar a pressão do topo da manipulando a vazão média de fluido refrigerante.

Figura 13 – Malhas de controle para (a) temperatura; (b) pressão na coluna.

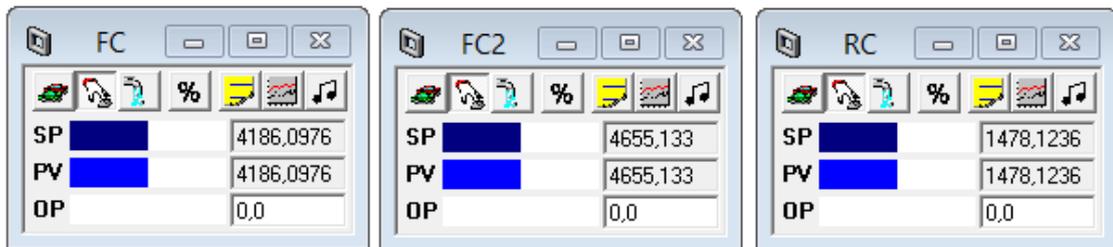


6.3 Procedimento de esvaziamento

A próxima etapa deste trabalho teve como objetivo o esvaziamento da unidade em estudo, para que posteriormente fossem aplicadas as metodologias propostas como alternativa para a operação de partida da coluna “fria”, tendo em vista a diminuição do tempo improdutivo. Os passos descritos em sequência dizem respeito ao procedimento para realização da simulação “fria”.

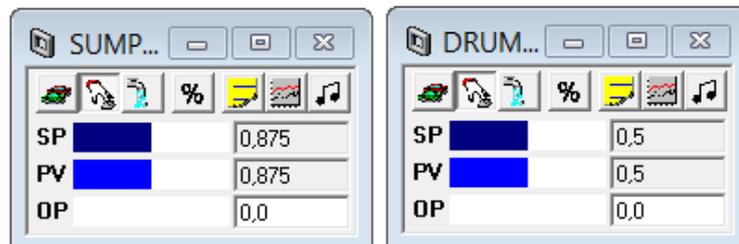
Primeiramente colocaram-se todos os controladores no modo manual e alterou suas seus respectivos sinais de saída para seus valores mínimos de operação. Para os controladores da vazão de refluxo (*RC*), de alimentação da mistura azeotrópica (*FC*) e do solvente (*FC2*) foram atribuídos o valor zero aos sinais de saída, representando que as válvulas se encontram na posição inicial zero, ou seja, se encontram completamente fechadas.

Figura 14 – Ajuste nas malhas de vazão (a) azeotrópica; (b) refluxo; (c) solvente.



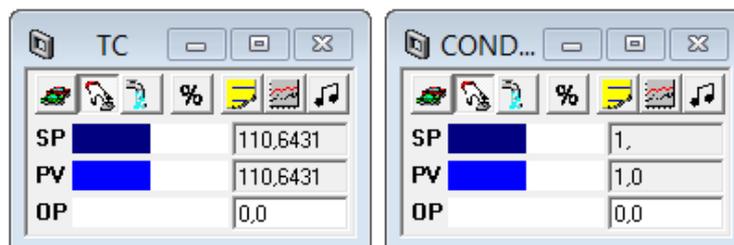
De forma análoga realizou-se o mesmo procedimento para os controladores de nível para o vaso de refluxo (*DRUM_LC*) e para a base da coluna (*SUMP_LC*). Atribui-se o valor zero para ambos os sinais de saída, representando que as válvulas localizadas na corrente de produto de topo (corrente 16) e na corrente de produto de base (corrente 19) se encontram totalmente fechadas.

Figura 15 – Ajuste nas malhas de nível do (a) vaso de refluxo; (b) base da coluna.



Na sequência realizou-se o mesmo procedimento descrito anteriormente para as malhas de controles restantes, tanto para a malha localizada no decimo sexto estágio (*TC*) quanto para a malha localizada no topo da coluna (*COND_PC*). O valor zero para esses controladores atribuem ao instante que a vazão de vapor saturado que alimenta o refeedor e a vazão de fluido refrigerante que alimenta o condensador, respectivamente, inexistem.

Figura 16 – Ajuste nas malhas de (a) temperatura; (b) pressão.



Para concluir o procedimento de esvaziamento, deve-se alterar a posição da válvula de purga, que se encontra no topo do vaso de refluxo, para zero como ilustrado na Figura 17.

Figura 17 – Ajuste na posição da válvula de purga.

VALV5.Results Table				
	Description	Value	Units	Spec
C0	Flow coefficient	325,174	m1.5 kg0.5/	Free
Pos	Specified valve position	0,0	%	Fixed
PosA	Actual value position	0,0	%	Free
In_F.P	Pressure	0,75	bar	Free
Out_P.P	Pressure	0,6	bar	Free
P_drop	Pressure drop	0,15	bar	Free
F_	Molar flow rate	2,14148	kmol/hr	Free

Ao fim deste procedimento, acionou-se o *script* pré-definido pelo próprio simulador “*Empty*”, para as rotinas *RadFrac* e *Flash2* que representam a coluna extrativa (*COL1*) e o vaso de refluxo (*DRUM1*), respectivamente.

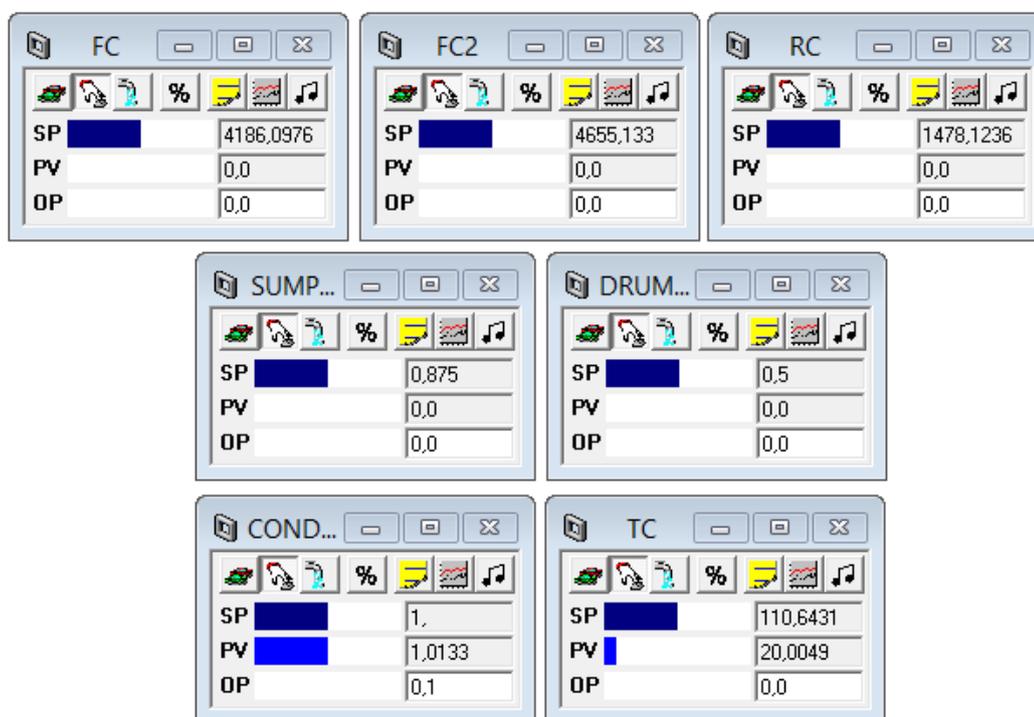
Este *script* consiste em reinicializar os valores iniciais para as variáveis de processo de um determinado equipamento (neste caso em particular, para a coluna extrativa e para o vaso de refluxo) apresentando um modelo de equipamento no estado vazio e frio. Na realidade o equipamento não fica vazio como a definição da palavra sugere, mas sim, completamente cheio por um gás inerte a temperatura de 20 °C e pressão de 1,01 bar, o que

corresponde ao seu estado inicial. Neste trabalho o gás inerte utilizado para realizar o esvaziamento do sistema foi o nitrogênio.

Por fim, executou-se então o sistema no modo “*Initialization*” para que o sistema ajustasse ao estado inicial com todas as vazões iguais a zero, resultando em um modelo de coluna “vazia” e “fria” bastante próxima a realidade.

Pode-se visualizar pela Figura 18 os valores no estado inicial para as malhas de controles, implementadas ao sistema em estudo, após realizar o esvaziamento.

Figura 18 – Valores para os controladores implementados ao sistema no estado inicial.



A Tabela 5 apresenta uma comparação entre algumas variáveis presentes no vaso de refluxo antes e depois da realização do procedimento de esvaziamento, mostrando que todos os valores utilizados inicialmente (dados da simulação estacionária) foram reinicializados.

Tabela 5 – Comparação dos dados referentes ao vaso de refluxo (DRUM1).

	Vaso dinâmico	Vaso vazio
Temperatura (°C)	72,179	20,0049
Pressão (bar)	0,794	1,013
Nível de líquido (m)	0,5	0

De forma análoga, a Tabela 6 apresenta uma comparação entre as variáveis de temperatura, pressão e nível para cada estágio da coluna extrativa antes e depois da realização do procedimento de esvaziamento.

Tabela 6 – Comparação dos dados referentes à coluna de destilação (COL1).

Estágios	Modelo da coluna dinâmica			Modelo da coluna "fria"		
	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Nível (m)	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Nível (m)
Estágio (1)	77,9283	1	0,0554336	20,0049	1,01325	0
Estágio (2)	78,3096	1,01085	0,0553864	20,0049	1,01325	0
Estágio (3)	79,437	1,02171	0,0548487	20,0049	1,01325	0
Estágio (4)	93,3845	1,03256	0,0618388	20,0049	1,01325	0
Estágio (5)	94,7821	1,04342	0,0617312	20,0049	1,01325	0
Estágio (6)	96,2772	1,05429	0,0616306	20,0049	1,01325	0
Estágio (7)	97,7488	1,06515	0,061546	20,0049	1,01325	0
Estágio (8)	99,0686	1,07601	0,0614822	20,0049	1,01325	0
Estágio (9)	100,118	1,08688	0,0614401	20,0049	1,01325	0
Estágio (10)	100,644	1,09774	0,0614254	20,0049	1,01325	0
Estágio (11)	99,3611	1,1086	0,0615114	20,0049	1,01325	0
Estágio (12)	86,6012	1,11947	0,0670429	20,0049	1,01325	0
Estágio (13)	90,6886	1,13033	0,065177	20,0049	1,01325	0
Estágio (14)	104,293	1,14119	0,0636905	20,0049	1,01325	0
Estágio (15)	113,854	1,15205	0,0634821	20,0049	1,01325	0
Estágio (16)	115,896	1,16291	0,0634719	20,0049	1,01325	0
Estágio (17)	116,395	1,17377	0,0634767	20,0049	1,01325	0
Estágio (18)	116,696	1,18463	0,0634829	20,0049	1,01325	0
Estágio (19)	116,972	1,1955	0,0634892	20,0049	1,01325	0
Estágio (20)	117,244	1,20636	0,0634957	20,0049	1,01325	0
Estágio (21)	117,541	1,21722	0,063505	20,0049	1,01325	0
Estágio (22)	118,305	1,22808	0,0635684	20,0049	1,01325	0
Estágio (23)	125,788	1,23894	0,0644638	20,0049	1,01325	0
Estágio (24)	163,218	1,24981	0,8729	20,0049	1,01325	0

O procedimento de esvaziamento realizado para a coluna em estudo apresentou dados satisfatórios para a representação do modelo de uma coluna “fria” (coluna parada), pois foi possível a remoção de todos os componentes que faziam parte do processo com exceção do nitrogênio que é considerado um composto inerte.

6.4 Procedimento de partida (*Startup*)

Baseando-se nos trabalhos mencionados anteriormente, pode-se observar que não existe um procedimento padrão para partida de uma coluna de destilação. Entretanto, a maioria dos trabalhos segue uma determinada sequência e modifica outras, a critério das características de cada sistema.

O procedimento padrão descrito a seguir é resultado de inúmeras tentativas de partida da coluna. Primeiramente foram aplicados procedimentos de *startup* clássicos, como o apresentado por Foust, *et al.* (1982). Em seguida, as etapas foram sendo modificadas e adequadas de acordo com as necessidades do presente estudo de caso.

Nessa etapa do trabalho foram desenvolvidas metodologias para formulação de um procedimento de partida, que atendesse aos interesses do mesmo. Para a formulação da rotina foi criado um *Task* no *Aspen Plus Dynamics*. O *Task* pode ser definido como um conjunto de instruções definindo uma sequência de ações durante a simulação dinâmica. Esse conjunto de instruções foi construído através de linguagem computacional, escrita de forma simples, direta, eficaz e robusta.

Os procedimentos testados foram divididos em várias etapas. A sequência de procedimentos realizados de uma das metodologias realizadas neste trabalho, de forma resumida, a partir a coluna “fria”, foi dividida em oito etapas, descritas da seguinte forma:

Etapa 1) Abriu-se totalmente a corrente de fluido refrigerante que alimenta o condensador encontrado no topo da coluna;

Etapa 2) Etapa iniciada logo após o procedimento descrito anteriormente ser concluído, onde se inicia a alimentação da coluna tanto da mistura azeotrópica quanto do solvente de forma simultâneas. Essa etapa é concluída ao atingir um determinado nível pré-determinado no vaso da base da coluna ou *sump*.

Etapa 3) Esta etapa é marcada pela abertura de forma completa da válvula de purga que se encontra no vaso de refluxo, para que se inicie o processo de remoção de todo o nitrogênio. Percebeu-se através de simulações, para esse sistema em estudo, a necessidade de realizar esse passo antes de se iniciar a alimentação de vapor ao *reboiler* para evitar que a pressão exceda de forma a promover erro do integrador no *software*.

Etapa 4) Na sequência é realizada a alimentação de vapor no *reboiler* de forma gradativa, com a finalidade de aquecer a coluna e ascender o vapor proveniente do *sump* até o

vaso de refluxo. Simultaneamente, foi aumentada a vazão da alimentação tanto da mistura azeotrópica quanto do solvente para evitar o esvaziamento do *sump*.

Etapa 5) Na quinta etapa abriu-se a válvula de refluxo gradativamente até obtenção de um regime com refluxo total. A quinta etapa tem como finalidade aproximar os valores dos controladores aos respectivos *set points* no estado estacionário. Pode-se notar ainda nessa etapa a mudança no controlador da pressão da coluna para o modo automático.

Deve-se aguardar todo o nitrogênio ser purgado do sistema para que se dê início a uma nova etapa, evitando dessa forma a perda de produtos através da válvula de purga.

Etapa 6) Para a próxima etapa deve-se aumentar a vazão de vapor até o mesmo atingir o *set point*, com o intuito de diminuir a composição dos componentes mais voláteis na base da coluna. Deve-se então aguardar a corrente de base atingir a especificação desejada para começar a remoção do produto de base e colocar o devido controlador, nível do *sump*, no modo automático.

Etapa 7) De forma análoga a etapa anterior, a sétima etapa tem como finalidade aguardar a especificação da corrente de topo ser alcançada para que comece a produção do etanol anidro, colocando o controlador do nível do vaso de refluxo no modo automático.

Etapa 8) Na última etapa, são alterados os *set points* dos controladores restantes e os mesmos são colocados no modo automático para realização do controle do processo.

A metodologia descrita acima foi desenvolvida levando em consideração a alimentação da mistura azeotrópica e do solvente alimentados de forma simultânea, ou seja, ao mesmo tempo. Para o desenvolvimento de outras metodologias e avaliar o comportamento do tempo gasto para o sistema atingir o estado estacionário, variou o tempo de alimentação do solvente na coluna, realizando as devidas modificações no *task* para o funcionamento dos mesmos.

A Tabela 7 representa as simulações realizadas em diferentes tempos de alimentação.

Tabela 7 – Metodologias aplicadas à coluna em estudo.

Procedimento	Alimentação (tempo)	
	Mistura Azeotrópica	Solvente
1	0	0
2	0	0,5 h
3	0	1,0 h

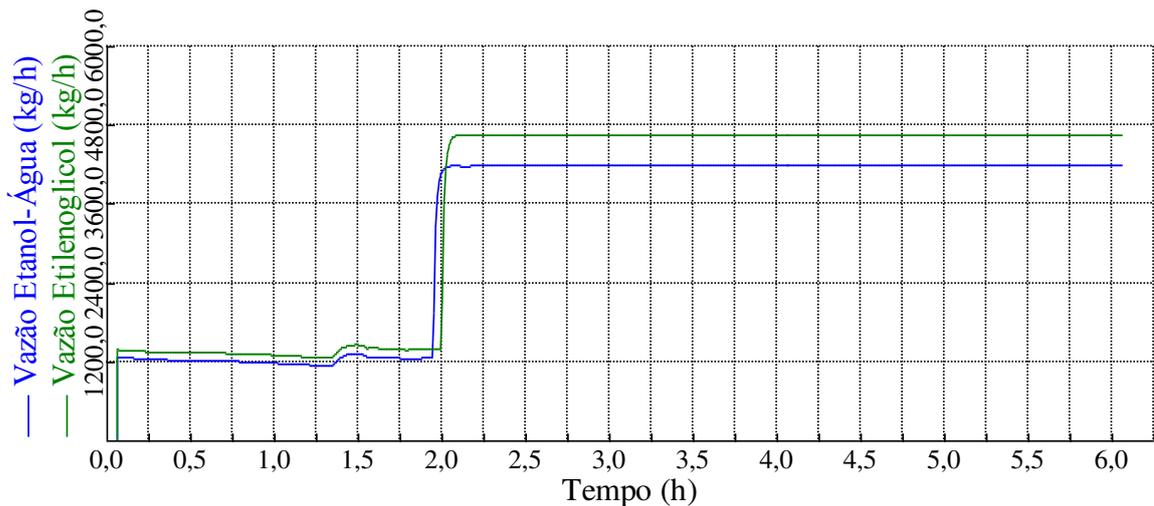
Expõe-se no Apêndice deste trabalho as *tasks* desenvolvidas para que cada etapa fosse realizada passo a passo pelo simulador comercial *Aspen Plus DynamicsTM*.

6.4.1 Procedimento 1 (Alimentação simultânea)

Como resultado da simulação para a primeira metodologia empregada (alimentação da mistura azeotrópica e do solvente simultaneamente) teve-se um tempo de 6,05 horas necessários para concluir a operação de *startup* da coluna extrativa.

A Figura 19 mostra o comportamento dinâmico das vazões das correntes da mistura azeotrópica e do solvente que correspondem as correntes que alimentam a coluna de destilação.

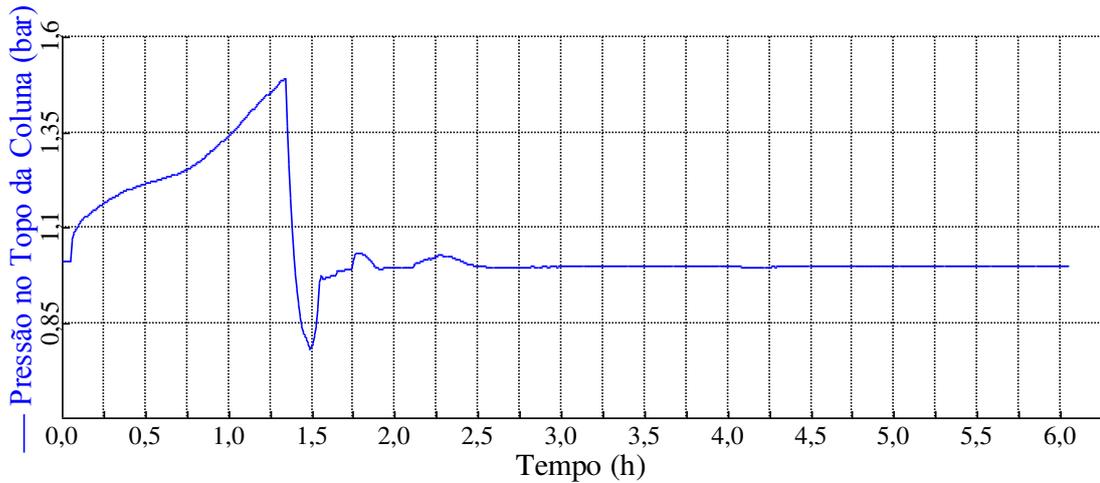
Figura 19 – Vazões de alimentação da coluna de destilação (*Procedimento 1*).



Como descrito pelo procedimento de partida, as vazões de alimentação são iniciadas simultaneamente e ajustadas gradativamente ao longo do primeiro procedimento até atingirem seu valor desejado.

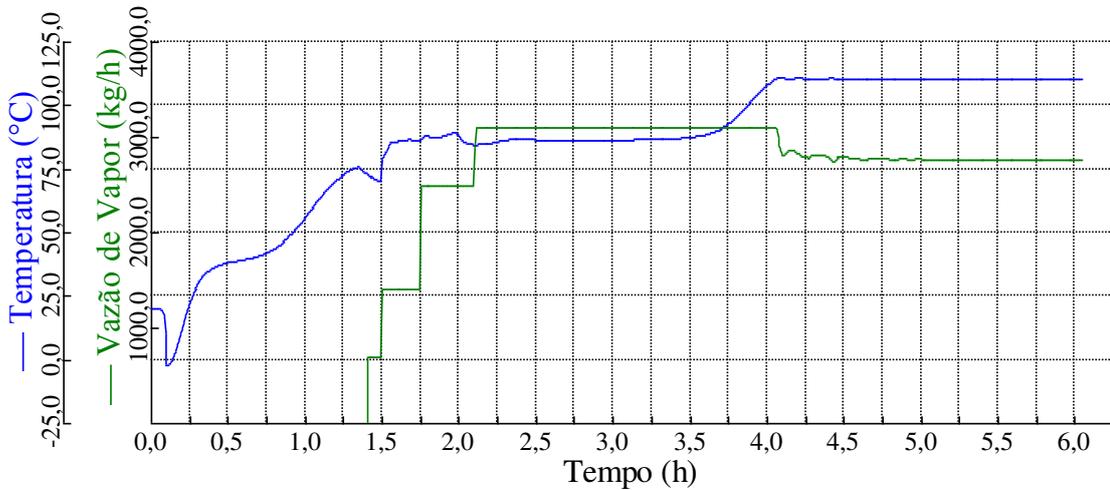
A Figura 20 representa o comportamento dinâmico da pressão no primeiro estágio da coluna ao longo do procedimento de partida, o qual é controlado pela vazão de fluido refrigerante do condensador.

Figura 20 – Comportamento da pressão no topo da coluna (*Procedimento 1*).



O comportamento da temperatura em regime dinâmico para o estágio 16 pode ser visualizado na Figura 21.

Figura 21 – Comportamento dinâmico da Temperatura (*Procedimento 1*).

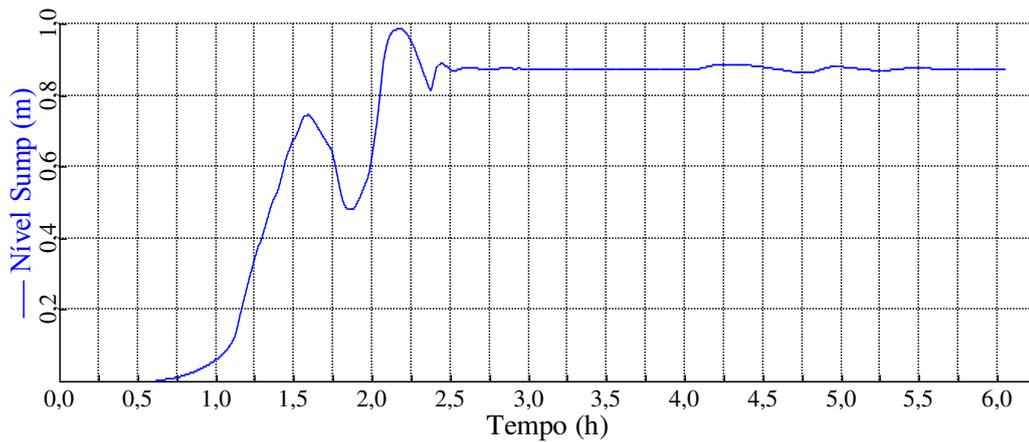


A temperatura no estágio 16 é controlada através da vazão de vapor que alimenta o *reboiler*. Inicialmente verifica-se um aumento na temperatura de forma gradativa devido as vazões que estão alimentando a coluna e só entre 1,25 e 1,5 horas de simulação inicia-se a alimentação no *reboiler* de vapor, objetivando aproximar a temperatura de operação ao *set point*.

Através da Figura 22 pode-se observar o comportamento dinâmico do nível na base da coluna. Inicialmente, pode-se observar que o *sump* se encontra vazio e apresenta valor da

variável igual à zero. Percebe-se também que logo após se iniciar a alimentação da coluna o mesmo apresenta um tempo morto e só após esse tempo seu nível começa a variar com o tempo. Estas variações se mostram presente ao longo de toda a simulação do procedimento de partida, deixando de existir quando o estado estacionário é alcançado.

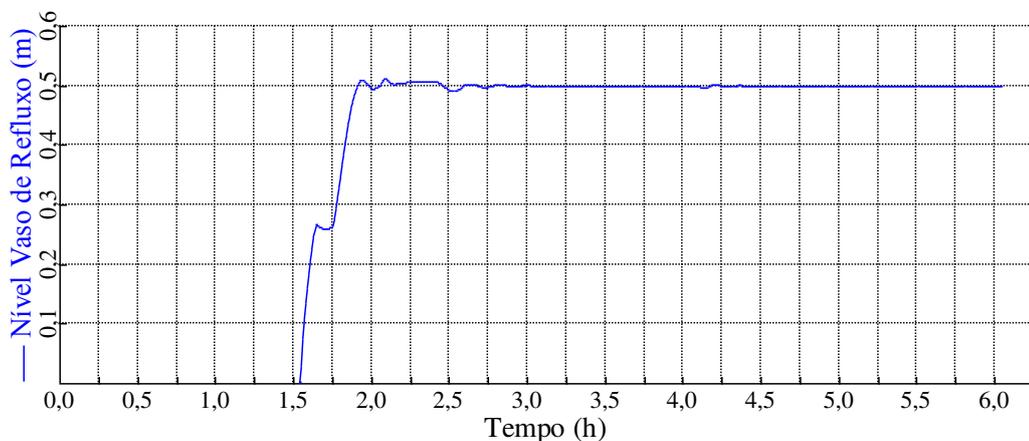
Figura 22 – Nível na base da coluna de destilação (*Procedimento 1*).



Após o aumento considerável no nível do *sump* percebe-se uma redução do mesmo logo em seguida. Essa redução do nível está relacionada à alimentação de vapor no refervedor: aumenta-se a temperatura da coluna e conseqüentemente vaporiza-se o líquido encontrado na base da mesma.

De forma análoga, tem-se a Figura 23 que representa o nível no vaso de refluxo no decorrer do procedimento de partida.

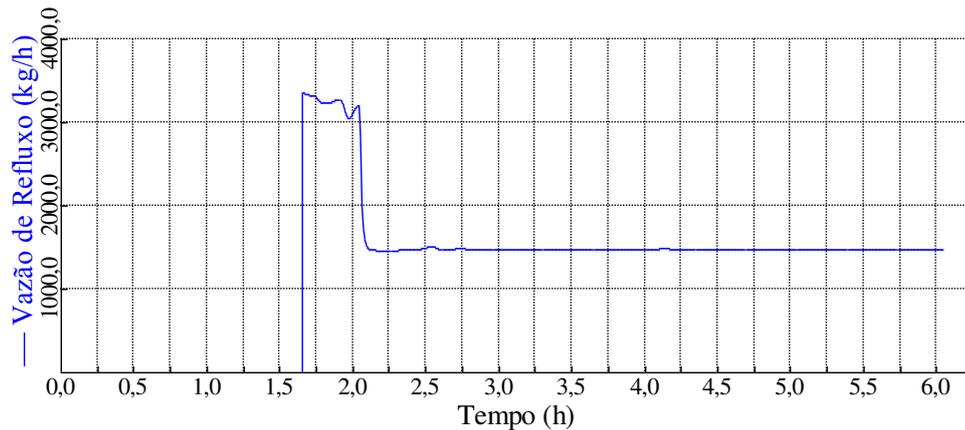
Figura 23 – Nível do Vaso de Refluxo (*Procedimento 1*).



Percebe-se que o vaso se mostra pertinente a simulação, pois o mesmo se mantém vazio até as proximidades da segunda hora e começa a aumentar seu nível somente após a temperatura da coluna ser alterada, devido à atuação da alimentação de vapor no refeedor.

A Figura 24 representa o comportamento dinâmico da vazão de refluxo que retorna a coluna extrativa.

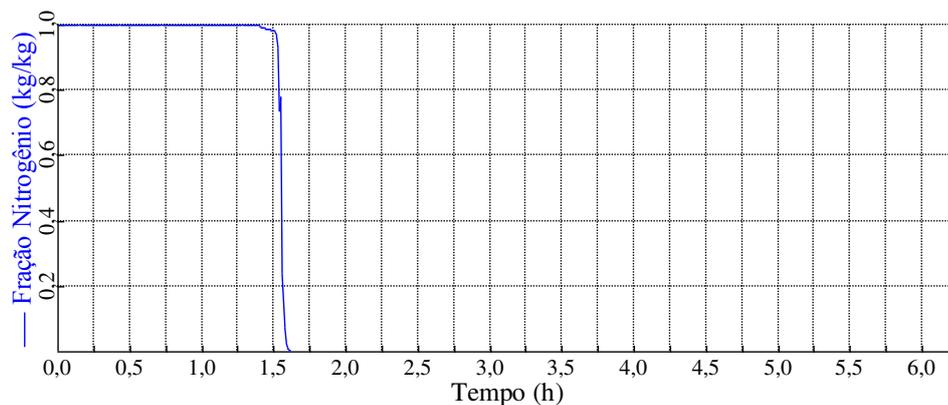
Figura 24 – Vazão de Refluxo (*Procedimento 1*).



A partir da Figura 24 pode-se observar que o refluxo se mantém igual a zero durante a primeira hora e meia com a finalidade de formar um nível mínimo para começar a operar. Após alcançar e finalizar as etapas anteriores à coluna começa a trabalhar em regime de refluxo total com o objetivo de alcançar as especificações desejadas dos produtos no menor tempo possível.

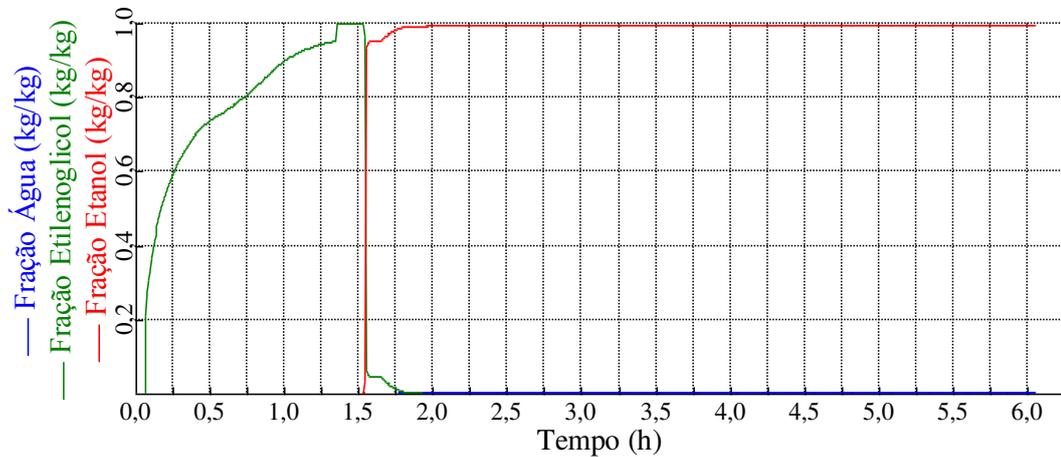
A remoção do nitrogênio através da corrente de purga ao longo do procedimento de partida pode ser observada na Figura 25. Nota-se que o mesmo é totalmente removido do processo logo na primeira hora e meia de simulação finalizando, assim, a etapa cinco.

Figura 25 – Fração mássica de Nitrogênio na purga (*Procedimento 1*).



A Figura 26 representa o comportamento dinâmico da composição do produto de topo da coluna de destilação durante a operação de partida.

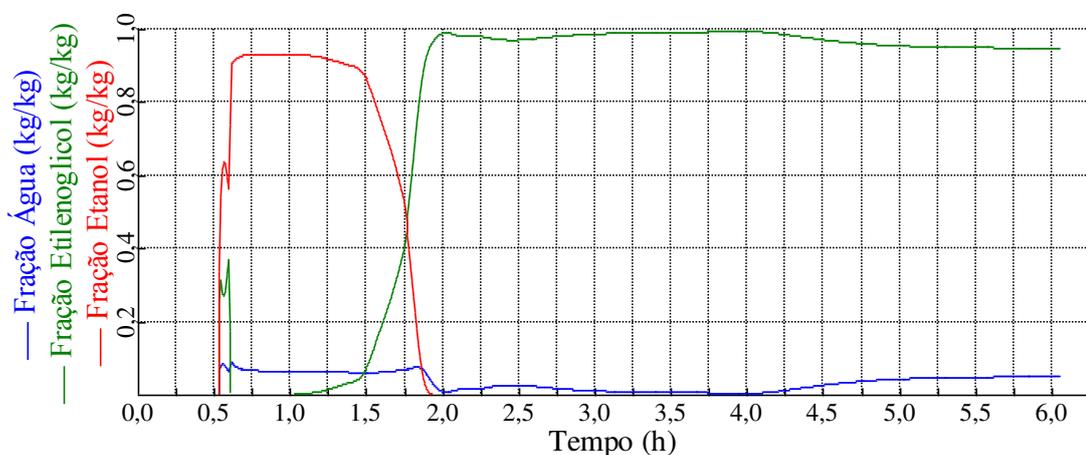
Figura 26 – Composição da corrente de topo (*Procedimento 1*).



Ao analisar a corrente de topo verifica-se que no decorrer da partida tem-se um aumento na concentração de solvente no topo devido à vaporização do mesmo ao ser introduzido na coluna. Esse aumento na concentração de solvente decaiu à medida que a temperatura do sistema aumenta dando início assim a separação do azeótropo etanol-água, aumentando a composição do etanol no topo (em torno de 99,6% em massa) e diminuindo a composição da água e do etilenoglicol.

A Figura 27 representa o comportamento dinâmico da composição do produto de base da coluna de destilação durante a operação de partida.

Figura 27 – Composição da corrente de base (*Procedimento 1*).



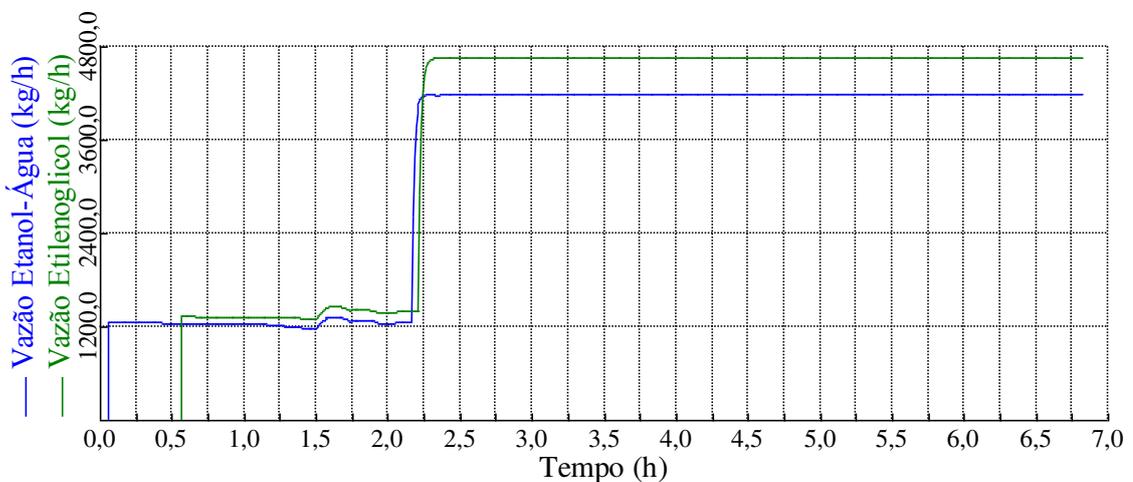
Pode-se visualizar na Figura 27 a deposição da mistura etanol-água na base da coluna logo no início do procedimento. Esse quadro se inverte a medida que a temperatura de operação da coluna aumenta, fazendo com que o componente mais volátil, no caso o etanol, sofra vaporização, dando início ao processo de separação.

6.4.2 Procedimento 2 (Alimentações em tempos diferentes: Caso 1)

O próximo procedimento realizado apresentou diferentes tempos na alimentação. Considerou a alimentação da mistura azeotrópica desde o início do procedimento (tempo zero), enquanto que a alimentação de solvente só foi acionada 0,5 horas após a alimentação da mistura azeotrópica como pode ser observado na Figura 28. Para o segundo procedimento, obteve-se um tempo gasto para a partida de 6,83 horas.

A Figura 28 representa o comportamento dinâmico das alimentações ao longo do procedimento.

Figura 28 – Vazões de alimentação da coluna de destilação (*Procedimento 2*).

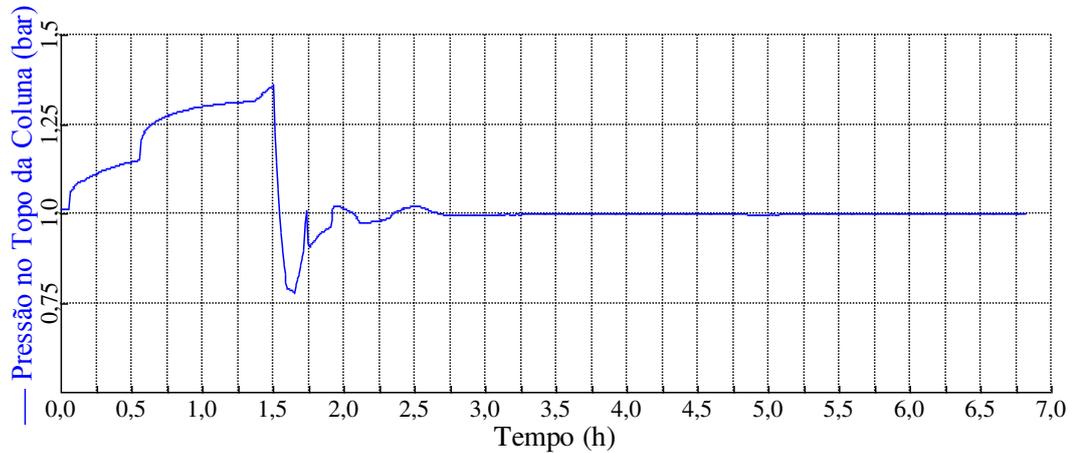


Ao analisar o comportamento dinâmico da pressão no primeiro estágio da coluna ao longo do segundo procedimento, representado pela Figura 29, percebe-se uma diferença ao comparar com o primeiro procedimento.

Para o primeiro procedimento verifica-se um aumento contínuo na pressão logo após a coluna ser alimentada até o momento em que sofre uma brusca queda ao abrir a válvula de purga. Enquanto que para o segundo procedimento verifica-se duas perturbações antes da

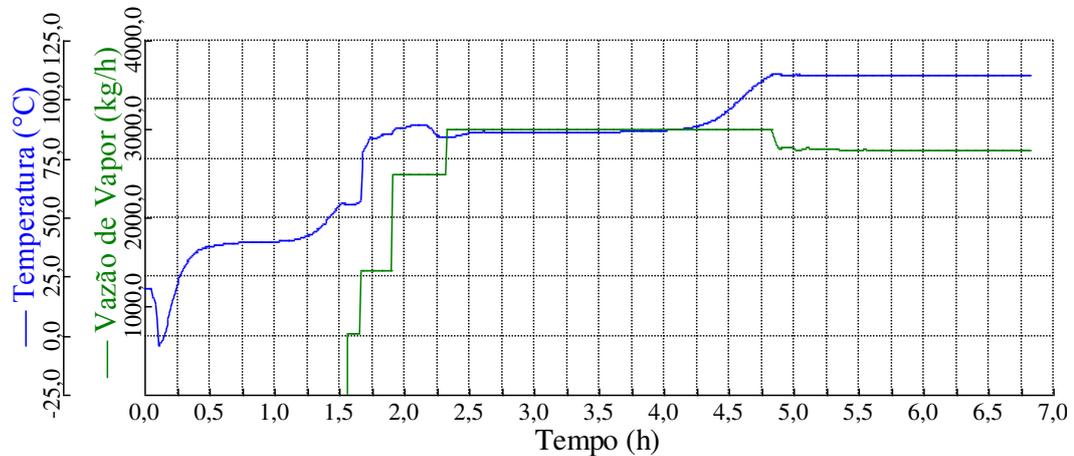
abertura da válvula de purga, uma referente a alimentação da mistura etanol-água e outra quando se inicia a alimentação de solvente.

Figura 29 – Comportamento da pressão no topo da coluna (*Procedimento 2*).



O comportamento dinâmico da temperatura no estágio 16 da coluna é representado pela Figura 30.

Figura 30 – Comportamento dinâmico da Temperatura (*Procedimento 2*).

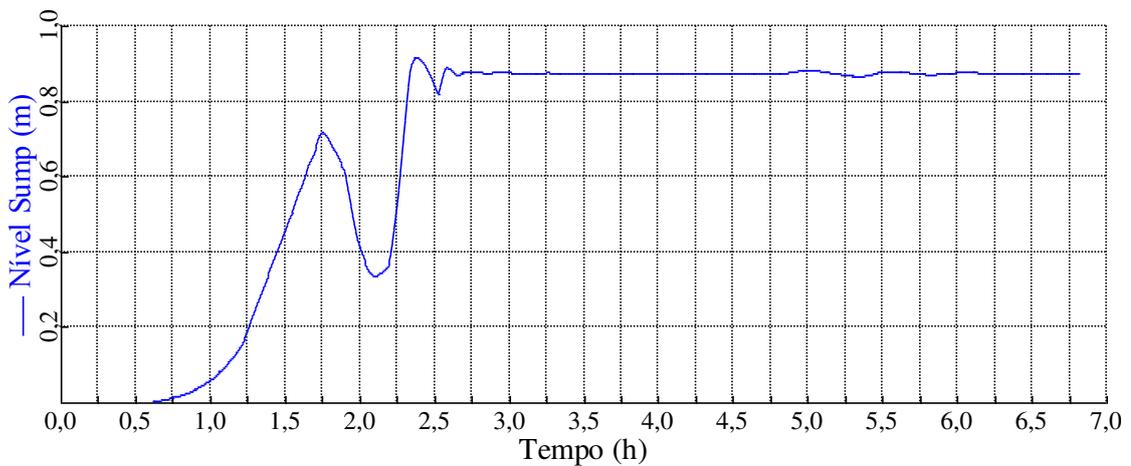


Observa-se na Figura 30 um comportamento bem próximo ao comportamento apresentado pelo primeiro procedimento. Exceto pelo tempo necessário para se estabelecer o *set point* desejado. Após se iniciar a alimentação da mistura etanol-água, percebe-se um estabelecimento na temperatura do estágio 16 próximo a temperatura da corrente da mistura ($T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$). Apenas após a adição da corrente de solvente na coluna, observa-se um posterior

aquecimento do estágio da coluna, podendo ter influenciado diretamente no tempo para se alcançar o estado estacionário.

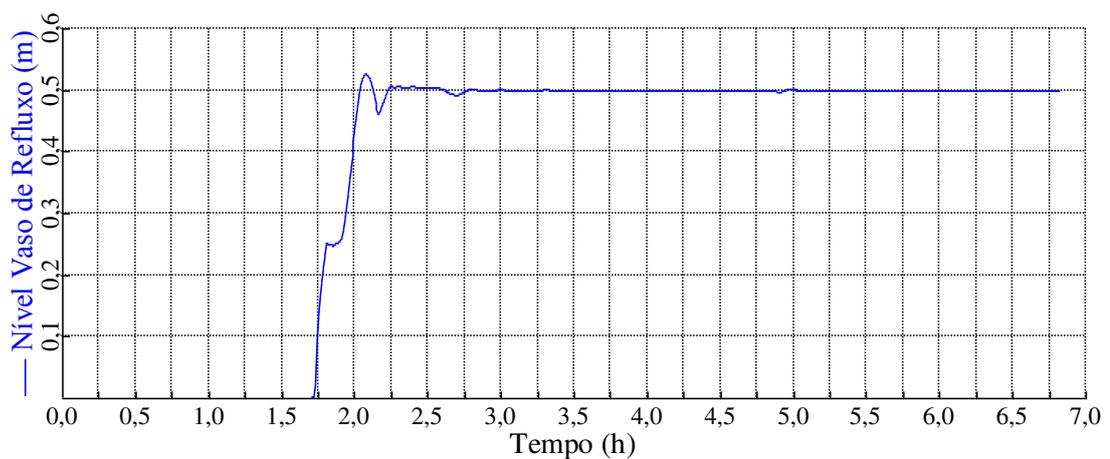
A Figura 31 representa o comportamento dinâmico do nível do *sump* ao longo do segundo procedimento. Nota-se através da Figura 31 um comportamento bastante próximo ao apresentado para o comportamento dinâmico da variável de nível do *sump* no primeiro procedimento (Figura 22), apresentando tempos parecidos para alcançar a especificação.

Figura 31 – Nível do *Sump* (*Procedimento 2*).



A Figura 32 representa o comportamento dinâmico para o nível do vaso de refluxo.

Figura 32 – Nível do Vaso de Refluxo (*Procedimento 2*).

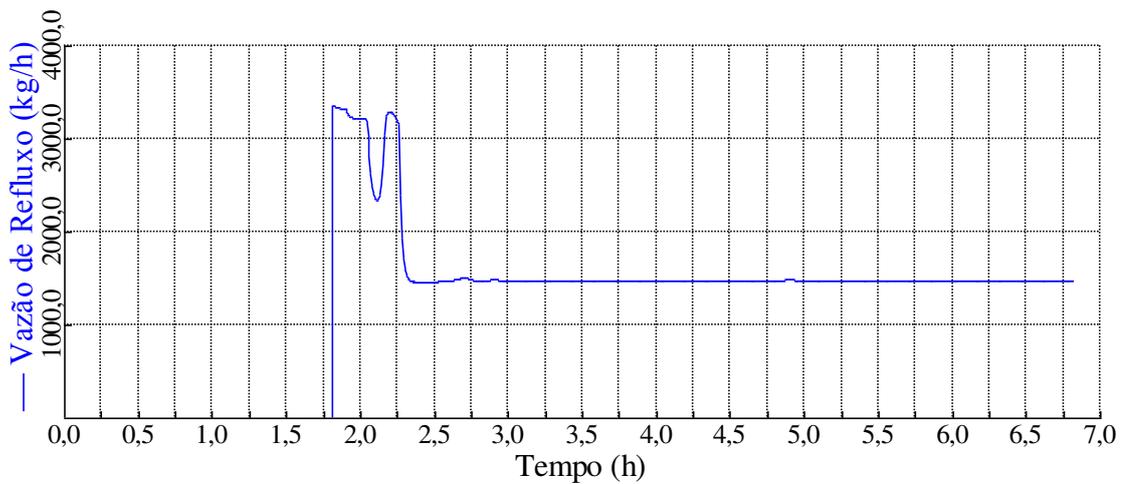


Comparando a Figura 32 com a Figura 23, percebe-se que o primeiro procedimento atinge a especificação de composição desejada no topo da coluna mais rapidamente que o

segundo procedimento, influenciando diretamente no tempo para realização completa do procedimento de partida.

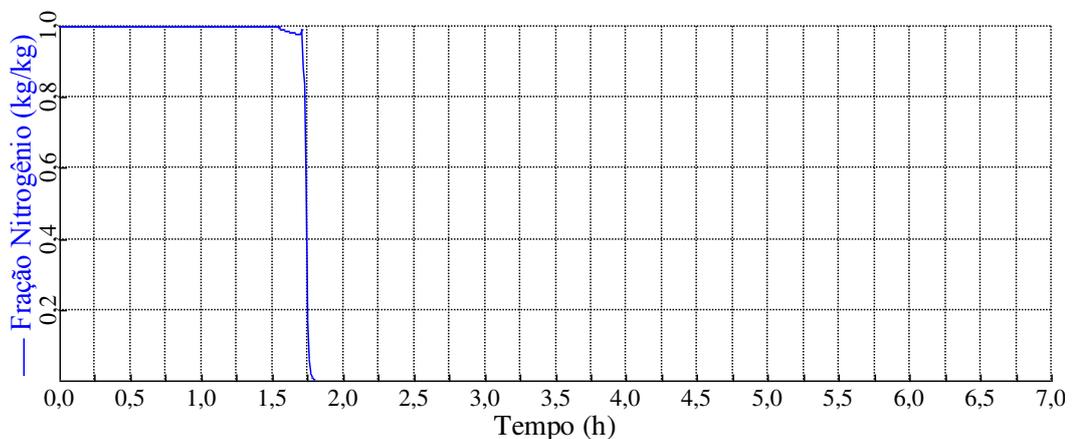
Ao analisar o comportamento dinâmico da vazão de refluxo que retorna à coluna (Figura 33), após a segunda hora de simulação, observa-se uma brusca flutuação em sua variável. Essa variação na vazão de refluxo se mostra bastante próxima ao apresentado no primeiro procedimento (Figura 24), porém mais acentuado.

Figura 33 – Vazão de Refluxo (*Procedimento 2*).



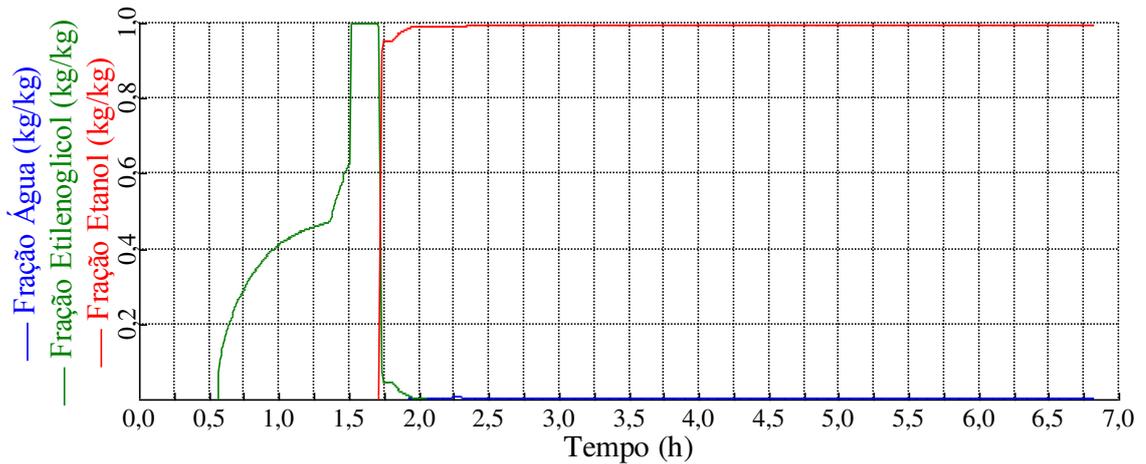
A Figura 34 descreve o comportamento dinâmico ao longo do segundo procedimento da fração mássica de nitrogênio na corrente de purga. Ao compara-lo com o comportamento dinâmico para o primeiro procedimento, Figura 25, percebe-se que ambos são concluídos num período de tempo muito próximo.

Figura 34 – Fração mássica de Nitrogênio na purga (*Procedimento 2*).



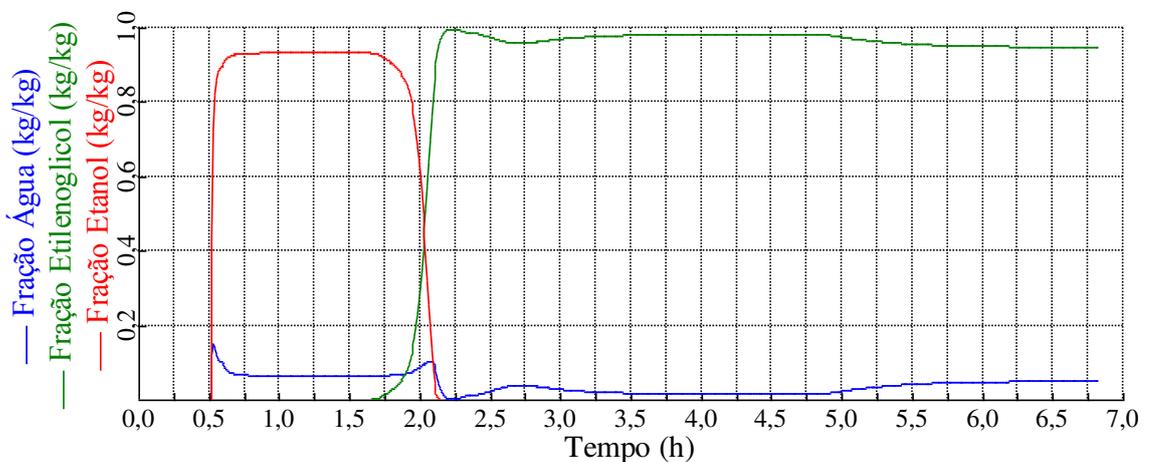
As Figuras 35 e 36 representam respectivamente o comportamento dinâmico das frações mássicas ao longo do segundo procedimento nas correntes de produto de topo e produto de base.

Figura 35 – Composição da corrente de topo (*Procedimento 2*).



Ao comparar a Figuras 35 e 26, que representam o comportamento das frações na corrente de topo, pode-se visualizar para o segundo procedimento uma menor composição de solvente que o apresentado pelo primeiro procedimento. Isso é decorrente a alimentação tardia do solvente no processo. Mesmo o segundo procedimento apresentando inicialmente maior concentração de etanol no topo, tem-se que ambos apresentam o mesmo tempo necessário para alcançar o estado estacionário.

Figura 36 – Composição da corrente de base (*Procedimento 2*).

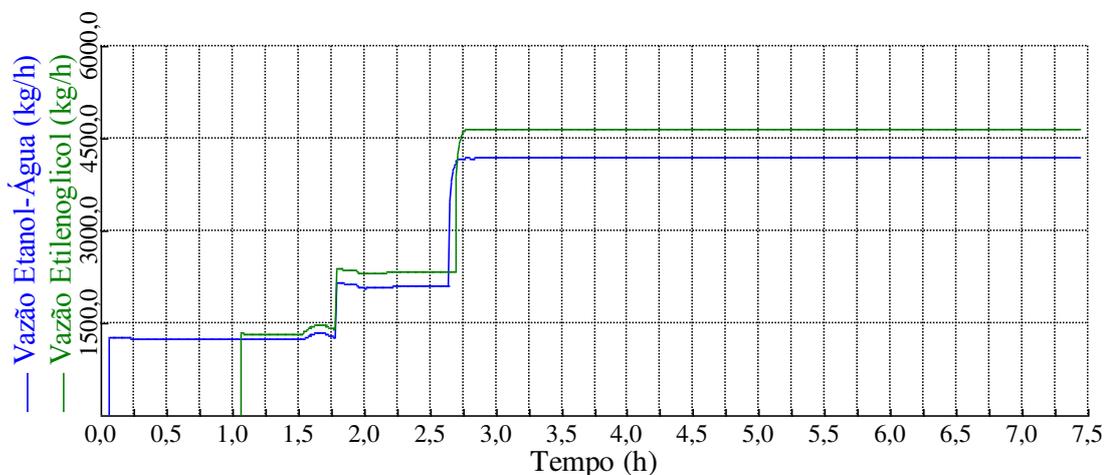


Ao comparar o comportamento dinâmico das composições na base da coluna do segundo procedimento (Figura 36) com o procedimento anterior (Figura 27), pode-se afirmar que o segundo apresenta uma flutuação maior nas frações dos componentes para se alcançar o estado estacionário, implicando em um maior tempo necessário para completar o procedimento de partida.

6.4.3 Procedimento 3 (Alimentações em tempos diferentes – caso 2)

Para o terceiro procedimento realizado também foi considerado a alimentação da mistura azeotrópica desde o início do procedimento (tempo zero), enquanto que a alimentação de solvente só foi acionada 1,0 hora após a alimentação da mistura azeotrópica como pode ser observado na Figura 37, que representa o comportamento dinâmico das alimentações ao longo do procedimento. Obteve-se um tempo de 7,44 horas necessárias para realizar o procedimento completo de partida.

Figura 37 – Vazões de alimentação da coluna de destilação (Procedimento 3).

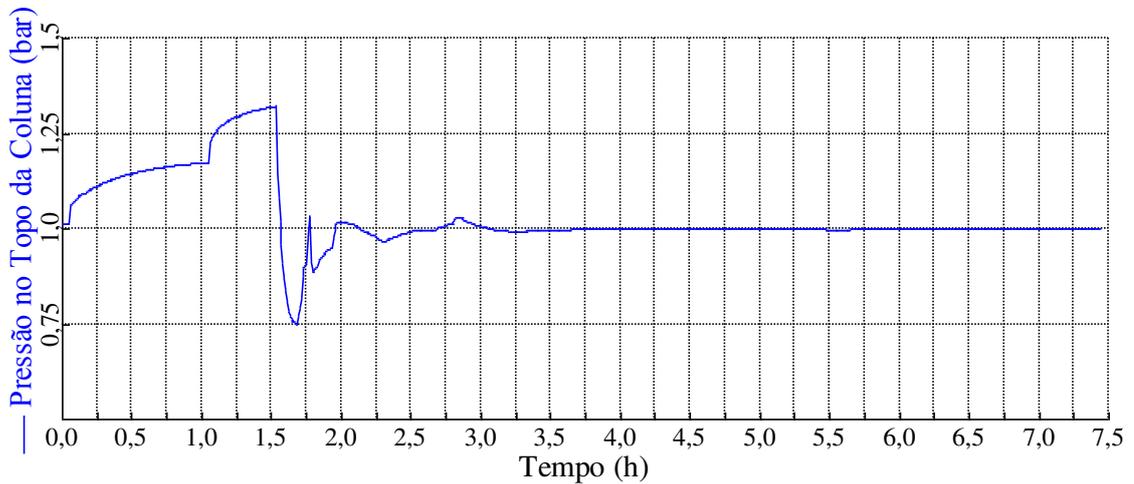


Na Figura 38, que representa o comportamento dinâmico da pressão no topo da coluna, duas perturbações são verificadas ao alimentar a coluna. Esse comportamento é idêntico ao verificado no segundo procedimento (Figura 29), exceto pelo tempo em que ocorre a alimentação do solvente e, conseqüentemente, o tempo para ocorrer à perturbação no sistema.

Ao analisar o comportamento da pressão para os três procedimentos (Figuras 20, 29 e 38) tem-se que o segundo e o terceiro procedimentos apresentaram menores valores de

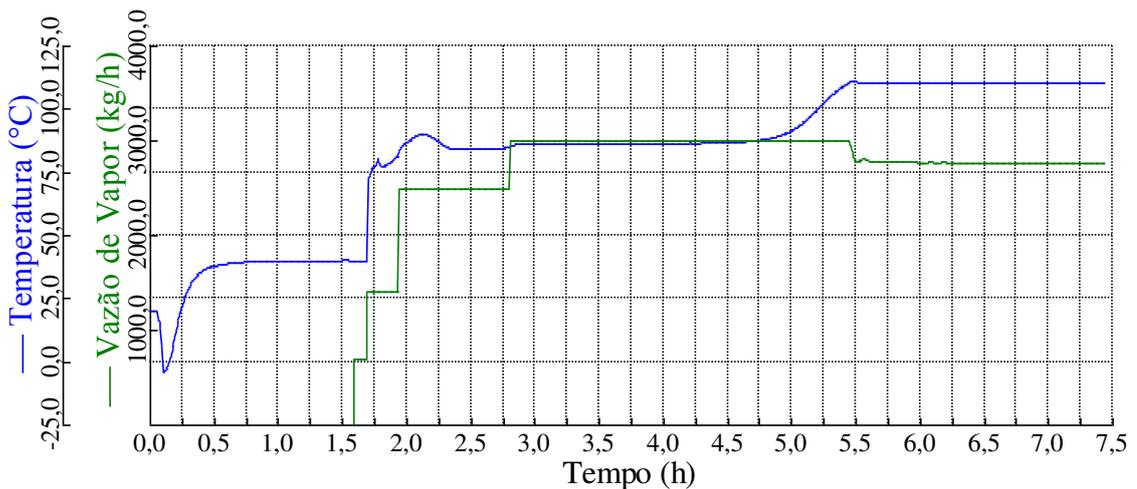
pressão ao alimentar a coluna em relação ao primeiro procedimento. Isso se explica devido a ocorrência de vaporização parcial do etilenoglicol ao ser alimentado a coluna, alterando consequentemente a pressão do sistema.

Figura 38 – Comportamento da pressão no topo da coluna (*Procedimento 3*).



Para a representação do comportamento dinâmico para a temperatura do estágio 16, tem-se a Figura 39. Percebe-se ao analisar as Figuras 21, 30 e 39 que o terceiro procedimento, requereu o maior tempo para alcançar a temperatura de operação ótima.

Figura 39 – Comportamento dinâmico da Temperatura (*Procedimento 3*).



Pela Figura 39, a região constante que se forma após a alimentação é promovido pelo aquecimento da mistura na alimentação até o mesmo atingir um estado estacionário. Observa-

se na sequencia um período em que o aquecimento é lento até o momento em que se alcança a temperatura de bolha da mistura. Ainda analisando a Figura 39, pode-se observar pequenas flutuações no valor da temperatura do estágio 16. Essas variações no valor são decorrentes do refluxo total na coluna que começa a operar e do aumento nas vazões de alimentação.

A seguir nas Figuras 40 e 41, tem-se respectivamente os comportamentos dinâmicos para o nível do *sump* e nível do vaso de refluxo ao longo do terceiro procedimento.

Figura 40 – Nível do Sump (Procedimento 3).

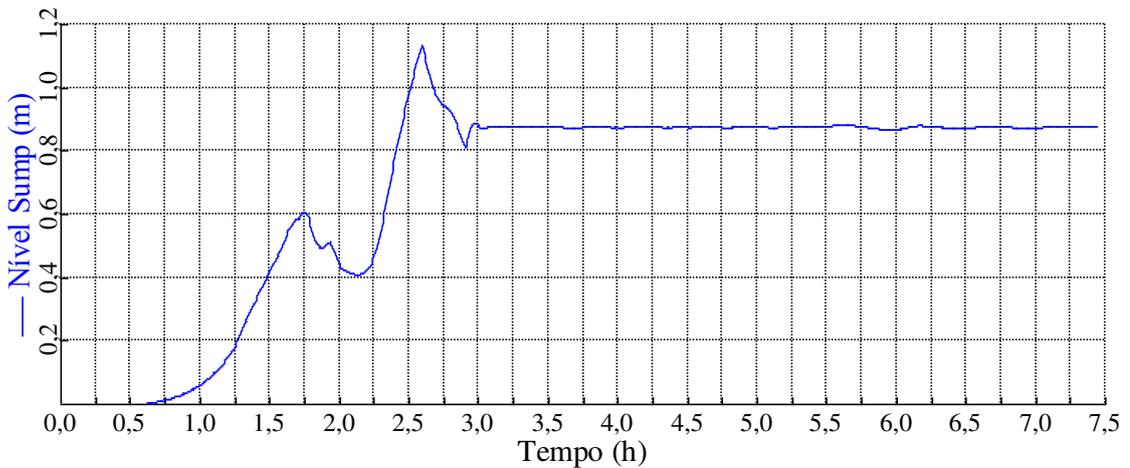
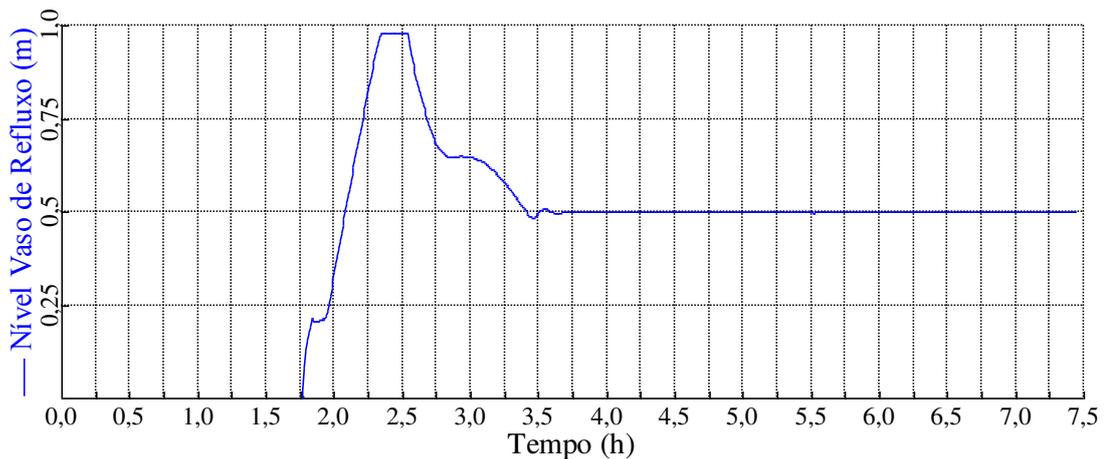


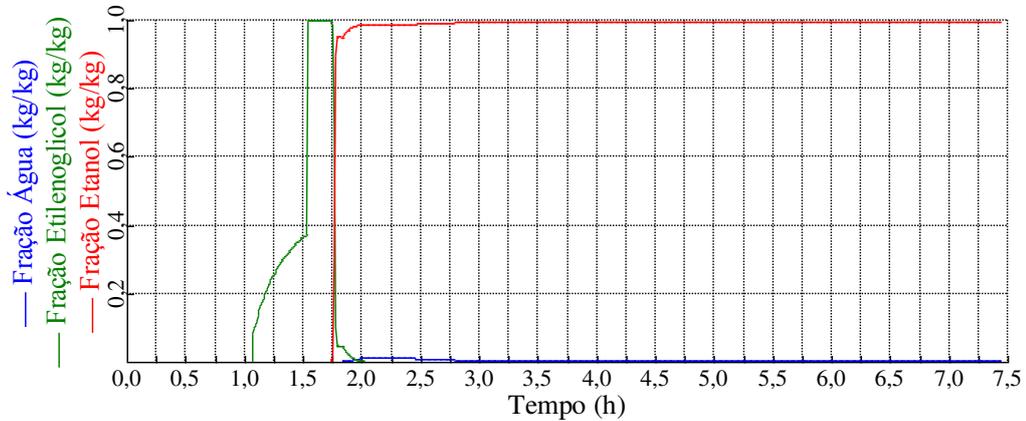
Figura 41 – Nível do Vaso de Refluxo (Procedimento 3).



Ao comparar o comportamento dinâmico do nível do vaso de refluxo para os três procedimentos adotados (Figuras 23, 32 e 41) percebe-se que o primeiro procedimento atinge a especificação de composição desejada no topo da coluna mais rapidamente que os outros, enquanto que o terceiro apresenta maior tempo para atingir as especificações.

O comportamento dinâmico da composição dos produtos no topo é representado pela Figura 42.

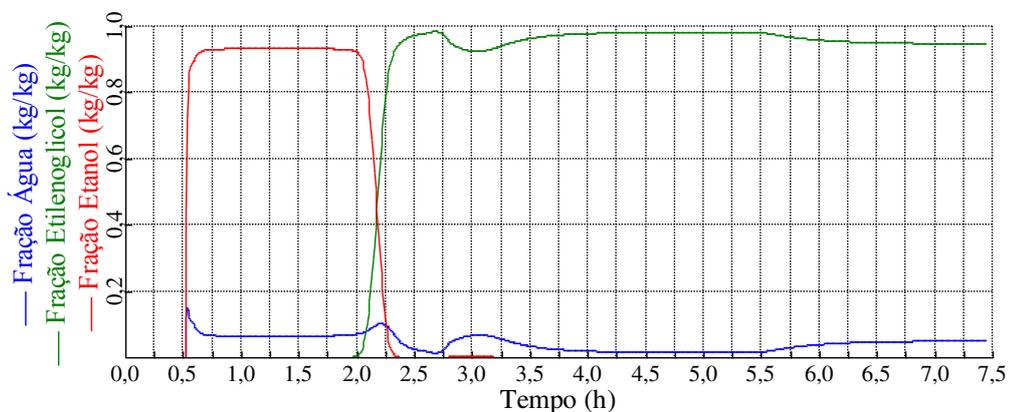
Figura 42 – Composição da corrente de topo (*Procedimento 3*).



Analisando o comportamento dinâmico da composição dos produtos no topo, verifica-se uma conduta bastante próxima aos resultados obtidos através dos outros procedimentos adotados. O terceiro procedimento apresentou o maior tempo necessário para se alcançar o estado estacionário, dentre os três procedimentos.

De forma análoga, a Figura 43 representa o comportamento da composição dos produtos na base da coluna. Percebe-se que ao iniciar o processo toda a fração mássica encontrada no *sump* é referente à mistura etanol-água.

Figura 43 – Composição da corrente de base (*Procedimento 3*).



A separação da mistura azeotrópica pode ser observada no decorrer da partida da coluna, quando a composição de etilenoglicol começa a aumentar e a composição do etanol começa a diminuir.

Ao comparar o comportamento dinâmico das composições na base da coluna para os três procedimentos adotados (Figuras 26, 36, 43), pode-se afirmar que o terceiro apresenta uma variação maior nas frações dos componentes para se alcançar o estado estacionário, implicando em um maior tempo necessário para completar o procedimento de partida.

Como pode ser observado na Tabela 8, a estratégia de partida com as alimentações da mistura etanol-água e do solvente simultaneamente foi à estratégia que demandou o menor tempo para completar todas as etapas do procedimento de partida.

Tabela 8 – Tempo de partida necessário para cada procedimento.

Procedimento	Tempo de partida (h)
1	6,05
2	6,83
3	7,44

Como esperado para esse caso em estudo, observa-se que ao alimentar a coluna de destilação com a mistura etanol-água e o solvente ao mesmo tempo, verificou-se um tempo de transientes menor que os demais, pois ao alimentar a coluna de destilação em diferentes tempos, tem-se um deslocamento do equilíbrio anteriormente alcançado com uma única alimentação, dificultando a estabilização do sistema. Como consequência, neste caso, é necessário uma demanda maior de tempo para estabilização do processo.

A metodologia desenvolvida para os três procedimentos se baseia no princípio da operação de partida com refluxo total, ou seja, não gera produto fora de especificação pois só é possível a retirada dos produtos de topo e de base após ser alcançada as devidas especificações.

Vale ressaltar que, embora o primeiro procedimento apresente o menor tempo de estabilização para a operação de partida, não se pode afirmar que é o mais indicado. Para uma avaliação mais profunda, seria necessário uma otimização com uma unidade real, envolvendo custos de operação e das matérias-primas.

7. CONCLUSÕES

De modo geral, pode-se afirmar que o trabalho atingiu o objetivo principal com sucesso, pois a partir do modelo desenvolvido no simulador *Aspen Plus DynamicsTM* foi possível analisar o comportamento dinâmico da operação de partida para uma coluna de destilação extrativa responsável pela produção de etanol anidro e propor um procedimento de *startup* adequado e satisfatório.

Os diferentes testes realizados para simulação da planta no estado estacionário tiveram como resultado final uma separação da mistura etanol-água, obtendo como produto de topo etanol anidro a 99,6% em massa, se mostrando dentro da especificação mínima de 99,5% em massa. Com esse resultado no regime estacionário, obtido através do simulador *Aspen Plus*, pode-se utilizar os dados como valores iniciais nas simulações dinâmicas.

O trabalho realizou a implementação de controladores PI atuando de forma convencional a planta em estudo (controladores de vazão, nível, pressão e temperatura), com o objetivo de evitar formação de transientes no processo. Apesar do trabalho não ter contemplado o estudo que diz respeito a análise, avaliação e otimização dos parâmetros para minimização do tempo de resposta dos controladores, os mesmos foram capazes de realizar o devido controle do processo em questão.

Este trabalho também alcançou o objetivo ao executar o esvaziamento da unidade de destilação em estudo obtendo como resultado o modelo de coluna vazia e “fria”. Foi possível a remoção de todos os componentes que faziam parte do processo, deixando apenas o nitrogênio a uma temperatura de 20 °C e pressão de 1,01 bar.

Através da literatura consultada, pode-se observar que não existe um procedimento padrão para partida de uma coluna de destilação. Entretanto, a maioria dos trabalhos segue uma determinada sequência e modifica outras, a critério das características de cada sistema. Logo, os procedimentos padrão propostos no respectivo trabalho foram resultados de inúmeras tentativas de partida da coluna de forma a atender aos interesses do sistema de destilação em estudo.

Através dos procedimentos de partida propostos pelo trabalho foi possível analisar o efeito da alimentação da mistura etanol-água e do solvente alimentados ao mesmo tempo como também foi capaz de analisar a alimentação em diferentes tempos.

Como esperado, observa-se que ao alimentar a coluna de destilação com a mistura etanol-água e o solvente ao mesmo tempo, obteve como resultado um tempo para acalçar o

estado estacionário menor que os demais, pois o mesmo torna o processo mais estável até alcançar o estado estacionário, pois ao alimentar a coluna de destilação em diferentes tempos, tem-se um deslocamento do equilíbrio anteriormente alcançado com uma única alimentação, dificultando a estabilização do sistema. Como consequência, neste caso, é necessária uma demanda maior de tempo para estabilização do processo.

8. TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho consistiu em desenvolver e avaliar procedimentos para a operação de partida de um sistema de destilação extrativa e durante sua execução foram identificados alguns aspectos que devem ser mais bem explorados. Estes são apresentados na forma de sugestões para trabalhos futuros.

- Realizar análise de sensibilidade para avaliar a influência das variáveis operacionais do sistema proposto no estado estacionário;
- Estudo e otimização dos parâmetros para minimização do tempo de resposta dos controladores;
- Estudo de um algoritmo de controle ótimo;
- Desenvolver outros procedimentos de partida;
- Avaliação envolvendo custos de operação e das matérias-primas.

9. BIBLIOGRAFIA

BAROLO, M.; BERTO, F. **Composition control in batch distillation: Binary and multicomponent mixtures**. *Industrial Engineering Chemical Research*, v.37, p.4689-4698, 1998.

BLACK, C.; DITSLER, D. E., **Dehydration of aqueous ethanol mixtures by extractive distillation**. In: R. F. Gould, *Extractive and azeotropic distillation. Advance iChemistry Series* v. 115, p. 1-15, 1972.

BRITO, R. P. **Processo de Destilação Extrativa: Modelagem Dinâmica, Simulação e Avaliação de Nova Configuração**, Tese de Doutorado, Unicamp, 1997.

CADORE, I. R. **Eficiência de torres de destilação**. 46 p. Dissertação (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2011.

CIRNE, M. I. S., **Modelagem e Simulação do Processo de Destilação Extrativa em Batelada**. 109 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campinas, São Paulo, 1998.

DIAS, M. O. S. **Simulação do processo de produção de etanol a partir do açúcar e do bagaço, visando a integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes do bagaço**. Campinas, 2008. 253 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

DREW, J. W. **Distillation Column Startup**. Drew Engineering, Inc. 1983.

EDEN M. R., KOGGERSBOL A., HALLAGER L., JORGENSEN S. B. (2000). **Dynamics and control during startup of heat integrated distillation column**. *Computers & Chemical Engineering* 24, p. 1091–1097, 2000.

FABRO, J. A.; ARRUDA, L. V. R.; JR., F. NEVES. **Startup of a distillation column using intelligent control techniques**. *Computers and Chemical Engineering* 30, 309-320. 2005.

FIEG G. WOZNY G. **Experimental and theoretical studies of the dynamics of startup and product switchover operations of distillation columns.** Chemical Engineering and Processing, v.32, p. 283-290, 1993.

FIGUEIREDO, E. M. O., **Processos de Desidratação do Álcool.** 47 p. Dissertação (Projeto de Graduação em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

FIGUEIRÊDO, M. F., **Obtenção de Etanol Anidro via Destilação Extrativa: Simulação e Otimização.** 56 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, 2009.

FORNER, F.; BREHELIN, M.; ROUZINEAU, D.; MEYER, M.; REPKE, J.U.; **Startup of a reactive distillation process with a decanter.** Chem. Eng. Process. v. 47. P. 1976 -1985. 2006

FOUST, A. S., WENZEL, L.; CLUMP, C.; MAUS, C. W.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das operações unitárias,** Editora LTC, 2ª edição, Rio de Janeiro, p. 670, 1982.

GIL, I. D. et al. **Extractive distillation of acetone/methanol mixture using water as entrainer.** Ind. Eng. Chem. Res. v. 48, p. 4858, 2009.

HENLEY, E.J., SEADER J.D. **Equilibrium-stage separation operation in chemical engineering.** John wiley & sons, Canada, 1981.

HOLLAND, C. D. **Fundamentals of multicomponent distillation.** New York: McGraw-Hill. p. 626. Nova York, 1981.

HORSLEY, L.H., **Azeotropic Data** - IIL Advances in Chemistry Series 116, American Chemical Society, Washington, D.C., 1973.

JUNQUEIRA, T. L., **Simulação de Colunas de Destilação Convencional, extrativa e Azeótropica no Processo de Produção de Bioetanol Através da Modelagem de não**

Equilíbrio e da Modelagem de Estágios de Equilíbrio com Eficiência. 165 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campinas, São Paulo, 2010.

KERDDONFAK, K.; **Dynamic Simulation and Start-up Scenario a Pilot Distillation Column for Separating C6-C8 Hydrocarbons.** KMUTNB Int J Appl Sci Technol, vol.8, n. 1, p. 77-85. 2014.

KING, C. J.; **Separation Process.** 2nd ed. McGraw-Hill: Nova York, 1980.

KISTER, H. Z.; **Distillation Design.** McGraw-Hill, Inc., Nova York, 1992.

KRUSE, C.; FIEG, G.; WOZNY, G. **A new time-optimal strategy for column startup and product changeover.** J. Proc. Cont., v. 6, p. 187-193, 1996.

KUMAR, S.; SINGH, N.; PRASAD, R. **Anhydrous ethanol: a renewable source of energy.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 14, p. 1830 – 1844, 2010.

LIGERO, E. L., **Separação da Mistura Etanol/Água Através da Técnica de Mudança de Pressão e Adição de Componente de Arraste – Economia de Energia.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campina, 1994.

MARANGONI, C., **Implementação de uma Estratégia de Controle com Ação Distribuída em uma Coluna de Destilação.** 133 p. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

MATUGI, K. **Produção de Etanol Anidro por Destilação Extrativa Utilizando Soluções Salinas e Glicerol.** 169 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

MEIRELLES, A., WEISS, S. and HERFURTH, H. **Ethanol Dehydration by Extractive Distillation,** J. Chem Tech Biotechnol, 53, 268, 1992.

MENEGUELO, A. P., **Contribuições à análise e modelagem de operações transientes de colunas de destilação**. 161 p. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MUJTABA I. M., MACCHIETTO S. **An optimal policy for multicomponent batch distillation**. Computers and Chemical Engineering, vol. 12, S273-S280, 1992.

NORILER, D. **Modelagem matemática e simulação numérica do escoamento líquido-vapor num prato de destilação**. Dissertação de Mestrado, Unicamp, Campinas - SP, 2003.

PERRY, R. H. e GREEN, D., **Chemical Engineering Handbook**, 6 ed., McGraw-Hill Book Company, 1984.

RADEMAKER, O.; RIJNSDORP, J. E.; MAARLEVELD, A. **Dynamics and control of continuous distillation units**. Elsevier, Nova York, 726 p., 1975.

ROBERTSON, G. H., PAVLATH, A. E., **Dehydration of Ethanol**. U. S. Patent. Número: 4.556.460, 1985.

ROITMAN, V. **Curso de formação de operadores de refinaria: operações unitárias**. Curitiba, Petrobrás, UnicenP, 2002. Pág. 9 – 18.

RUIZ, C. A.; CAMERON, I. T.; GANI, R. **A generalized dynamic model for distillation columns – III**. Study of startup operations Computers & Chemical Engineering, v. 12, n. 1, p. 1-14, 1988.

SCHNEIDER, L. T., et al. **Influência da Taxa de Refluxo no Processo de Destilação para Obtenção do Etanol Hidratado**. Revista Brasileira de Energias Renováveis, v. 3, p. 13-24, 2013.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K.; **Separation Process Principles**. 3rd edition, Hoboken: John Wiley & Sons, Inc. 2010.

SINHA, R.; RIGGS, J. B. **High purity distillation control using nonlinear process model based control**. Adv. Inst. Proceed. Lubbock, Estados Unidos, v.44, p.765-772, 1989.

SORENSEN E., SKOGESTAD S. **Comparison of regular and inverted batch distillation**. **Chemical Engineering**. vol. 51, n. 22, p. 4949-4962, 1996.

SORENSEN E., SKOGESTAD S. **Optimal startup procedures for batch distillation**. Computers and Chemical engineering, vol. 20, p. S1275-S1262, 1996.

SOUZA, W. L. R.; et al. **Avaliação do glicerol como solvente na produção de etanol anidro em coluna de destilação recheada**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 19. 2012, Búzios. Anais eletrônicos. Búzios: UFRJ, 2012. ISSN 2178-3659.

STAUD, P. D., **Modelagem e Simulação Dinâmica de Colunas de Destilação**. 124 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

TAYLOR R., KRISHNA R. **Modelling reactive distillation – Review**. Chemical Engineering Science, n. 55, p. 5183-5229, 2000.

WANG L., LI P., WOZNY G., WANG S. **“A startup model for simulation of batch distillation starting from a cold state”** Computers and Chemical Engineering, vol. 27, p. 1485-1497, 2003.

WENG, K. C.; LEE, H. Y.; **Dynamic Start-Up Policies of Extractive Distillation for Dehydration of Iso-Propyl Alcohol Process**. The 5th International Symposium on Advanced Control of Industrial Processes ADCONIP 2014, Hiroshima, Japan, 2014.

WERLE, L. O., **Minimização dos Transientes através do Aquecimento Distribuído em uma Coluna de Destilação**. 167 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

WERLE, L. O; MARANGONI, C; TELEKEN, J. G.; MACHADO, R. A. F. **An Experimental Startup of a Distillation Column Using New Proposal of Distributed Heating For Reduction of the Transients.** 10th International Symposium on Process Systems Engineering. Salvador, 2009.

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

ZHAO, Y. C.; ZHANG, J.; QIU, T.; ZHAO, J. S.; XU, Q.; **Flare Minimization during Startups of An Integrated Cryogenic Separation System via Dynamic Simulation,** Industrial & Engineering Chemistry Research, 53 (4), 1553-1562, 2014.

APÊNDICE A

Neste apêndice é descrito os *tasks* desenvolvidos para utilização na operação de partida de uma coluna de destilação desacoplada no software comercial *Aspen Plus DynamicsTM*.

A.1 Roteiro (Procedimento 1)

Task colstartup Runs at 0

// Abrir o Fluido de Refrigeração do Condensador (Total):

Blocks("COND_PC").OPman: 63000;

Wait 0.05;

// Iniciar a Alimentação da mistura etanol-água até obter um determinado Nível no Sump (0,4 m):

Blocks("FC").OPMan: 15;

Blocks("FC2").OPMan: 15;

Wait for Blocks("SUMP_LC").PV >= 0.4;

// Abrir a Válvula para remoção do Nitrogênio (VALV5):

Blocks("VALV5").pos: 100;

Wait 0.05;

// Iniciar a Alimentação de Vapor no Reboiler até atingir uma Temperatura superior a de Ebulição:

While (Blocks("TC").PV <= 85) do

Blocks("TC").OPMan: Blocks("TC").OPMan + 700;

Wait 0.1;

Endwhile;

// Colocar o Controlador de Pressão da Coluna no Modo Automatico:

Blocks("COND_PC").Automan: 0;

Blocks("COND_PC").SP: 1;

Wait 0.05;

// Aumentar a Alimentação do (Azeótropo) e do Solvente (Etileno-Glicol):

if (Blocks("SUMP_LC").PV <= 0.7) Then

Blocks("FC").OPMan: Blocks("FC").OPMan + 15;

```

    Blocks("FC2").OPMan: Blocks("FC2").OPMan + 15;
else
    Blocks("FC").OPMan: Blocks("FC").OPMan;
    Blocks("FC").OPMan: Blocks("FC").OPMan;
endif
Wait 0.05;

// Abrir totalmente a Válvula do Reluxo (RC)
    Blocks("RC").Opman: 100;
Wait 0.05;

// Aguardar até todo Nitrogênio ser Purgado do Sistema:
Wait for Streams("10").Zmn("NITROGEN") <= 0.01;
    Blocks("VALV5").pos: 0;
Wait 0.05;

// Aumentar a Vazão de Vapor no Reboiler:
    Blocks("TC").Opman: Blocks("TC").Opman + 1000;
Wait 0.05;

// Aguardar a especificação de Etanol (ETHAN-01) na Base da Coluna ficar abaixo de 0,01 para começar a
retirada do Produto de Base
Wait for Streams("19").Zmn("ETHAN-01") <= 0.01;
    Blocks("SUMP_LC").Automan: 0;
    Blocks("SUMP_LC").SP: 0.875;
Wait 0.05;

// Aguardar a especificação de Etanol (ETHAN-01) no Topo da Coluna ficar acima de 0,995 para começar a
retirada do Destilado
wait for Streams("16").Zmn("ETHAN-01") >= 0.99;
    Blocks("DRUM_LC").Automan: 0;
    Blocks("DRUM_LC").SP: 0.5;
wait 0.05;

// Colocar o Controlador da Alimentação (Azeótropo) em automático e alterar o Set Point
    Blocks("FC").Automan: 0;
    Blocks("FC").SP: 4186.0976;
Wait 0.05;

```

```
// Colocar o Controlador do Solvente (Etilenoglicol) em automático e alterar o Set Point
Blocks("FC2").Automan: 0;
Blocks("FC2").SP: 4655.133;
wait 0.05;

// Colocar o Controlador da Vazão de Refluxo (RC) em automático e alterar o Set Point
Blocks("RC").Automan: 0;
Blocks("RC").SP: 1478.1235;
wait 0.05;

// Esperar a temperatura do Prato Sensível alcançar o valor do Set Point e colocar o mesmo em Automatico
wait for Blocks("TC").PV >= 110.6431;
Blocks("TC").Automan: 0;
Blocks("TC").SP: 103.416;

// Aguardar duas horas de simulação
wait 2;
pause;
End
```

A.2 Roteiro (Procedimento 2)

Task colstartup Runs at 0

// Abrir o Fluido de Refrigeração do Condensador (Total):

Blocks("COND_PC").OPman: 63000;

Wait 0.05;

// Iniciar a Alimentação da mistura etanol-água até obter um determinado Nível no Sump (0,4 m):

Blocks("FC").OPMan: 15;

Wait for Blocks("SUMP_LC").PV >= 0.4;

// Abrir a Válvula para remoção do Nitrogênio (VALV5):

Blocks("VALV5").pos: 100;

Wait 0.05;

// Iniciar a Alimentação de Vapor no Reboiler até atingir uma Temperatura superior a de Ebulição:

While (Blocks("TC").PV <= 85) do

Blocks("TC").OPMan: Blocks("TC").OPMan + 700;

Wait 0.1;

Endwhile;

// Colocar o Controlador de Pressão da Coluna no Modo Automatico:

Blocks("COND_PC").Automan: 0;

Blocks("COND_PC").SP: 1;

Wait 0.05;

// Aumentar a Alimentação do (Azeótropo) e do Solvente (Etileno-Glicol):

if (Blocks("SUMP_LC").PV <= 0.7) Then

Blocks("FC").OPMan: Blocks("FC").OPMan + 15;

Blocks("FC2").OPMan: Blocks("FC2").OPMan + 15;

else

Blocks("FC").OPMan: Blocks("FC").OPMan;

Blocks("FC").OPMan: Blocks("FC").OPMan;

endif

Wait 0.05;

// Abrir totalmente a Válvula do Reluxo (RC)

```

Blocks("RC").Opman: 100;
Wait 0.05;

// Aguardar até todo Nitrogênio ser Purgado do Sistema:
Wait for Streams("10").Zmn("NITROGEN") <= 0.01;
  Blocks("VALV5").pos: 0;
Wait 0.05;

// Aumentar a Vazão de Vapor no Reboiler:
  Blocks("TC").Opman: Blocks("TC").Opman + 1000;
Wait 0.05;

// Aguardar a especificação de Etanol (ETHAN-01) na Base da Coluna ficar abaixo de 0,01 para começar a
retirada do Produto de Base
Wait for Streams("19").Zmn("ETHAN-01") <= 0.01;
  Blocks("SUMP_LC").Automan: 0;
  Blocks("SUMP_LC").SP: 0.875;
Wait 0.05;

// Aguardar a especificação de Etanol (ETHAN-01) no Topo da Coluna ficar acima de 0,995 para começar a
retirada do Destilado
wait for Streams("16").Zmn("ETHAN-01") >= 0.99;
  Blocks("DRUM_LC").Automan: 0;
  Blocks("DRUM_LC").SP: 0.5;
wait 0.05;

// Colocar o Controlador da Alimentação (Azeótropo) em automático e alterar o Set Point
  Blocks("FC").Automan: 0;
  Blocks("FC").SP: 4186.0976;
Wait 0.05;

// Colocar o Controlador do Solvente (Etilenoglicol) em automático e alterar o Set Point
  Blocks("FC2").Automan: 0;
  Blocks("FC2").SP: 4655.133;
wait 0.05;

// Colocar o Controlador da Vazão de Refluxo (RC) em automático e alterar o Set Point
  Blocks("RC").Automan: 0;
  Blocks("RC").SP: 1478.1235;

```

```
wait 0.05;
```

```
// Esperar a temperatura do Prato Sensível alcançar o valor do Set Point e colocar o mesmo em Automatico
```

```
wait for Blocks("TC").PV >= 110.6431;
```

```
Blocks("TC").Automan: 0;
```

```
Blocks("TC").SP: 103.416;
```

```
// Aguardar duas horas de simulação
```

```
wait 2;
```

```
pause;
```

```
End
```

```
Task colstartup2 Runs at 0.6
```

```
// Iniciar a alimentação do solvente e diminui
```

```
Blocks("FC2").OPMan: 15;
```

```
End
```

A.3 Roteiro (Procedimento 3)

Task colstartup Runs at 0

// Abrir o Fluido de Refrigeração do Condensador (Total):

Blocks("COND_PC").OPman: 63000;

Wait 0.05;

// Iniciar a Alimentação da mistura etanol-água até obter um determinado Nível no Sump (0,4 m):

Blocks("FC").OPMan: 15;

Wait for Blocks("SUMP_LC").PV >= 0.4;

// Abrir a Válvula para remoção do Nitrogênio (VALV5):

Blocks("VALV5").pos: 100;

Wait 0.05;

// Iniciar a Alimentação de Vapor no Reboiler até atingir uma Temperatura superior a de Ebulição:

While (Blocks("TC").PV <= 85) do

Blocks("TC").OPMan: Blocks("TC").OPMan + 700;

Wait 0.1;

Endwhile;

// Colocar o Controlador de Pressão da Coluna no Modo Automatico:

Blocks("COND_PC").Automan: 0;

Blocks("COND_PC").SP: 1;

Wait 0.05;

// Aumentar a Alimentação do (Azeótropo) e do Solvente (Etileno-Glicol):

if (Blocks("SUMP_LC").PV <= 0.7) Then

Blocks("FC").OPMan: Blocks("FC").OPMan + 15;

Blocks("FC2").OPMan: Blocks("FC2").OPMan + 15;

else

Blocks("FC").OPMan: Blocks("FC").OPMan;

Blocks("FC").OPMan: Blocks("FC").OPMan;

endif

Wait 0.05;

// Abrir totalmente a Válvula do Reluxo (RC)

```

Blocks("RC").Opman: 100;
Wait 0.05;

// Aguardar até todo Nitrogênio ser Purgado do Sistema:
Wait for Streams("10").Zmn("NITROGEN") <= 0.01;
Blocks("VALV5").pos: 0;
Wait 0.05;

// Aumentar a Vazão de Vapor no Reboiler:
Blocks("TC").Opman: Blocks("TC").Opman + 1000;
Wait 0.05;

// Aguardar a especificação de Etanol (ETHAN-01) na Base da Coluna ficar abaixo de 0,01 para começar a
retirada do Produto de Base
Wait for Streams("19").Zmn("ETHAN-01") <= 0.01;
Blocks("SUMP_LC").Automan: 0;
Blocks("SUMP_LC").SP: 0.875;
Wait 0.05;

// Aguardar a especificação de Etanol (ETHAN-01) no Topo da Coluna ficar acima de 0,995 para começar a
retirada do Destilado
wait for Streams("16").Zmn("ETHAN-01") >= 0.99;
Blocks("DRUM_LC").Automan: 0;
Blocks("DRUM_LC").SP: 0.5;
wait 0.05;

// Colocar o Controlador da Alimentação (Azeótropo) em automático e alterar o Set Point
Blocks("FC").Automan: 0;
Blocks("FC").SP: 4186.0976;
Wait 0.05;

// Colocar o Controlador do Solvente (Etilenoglicol) em automático e alterar o Set Point
Blocks("FC2").Automan: 0;
Blocks("FC2").SP: 4655.133;
wait 0.05;

// Colocar o Controlador da Vazão de Refluxo (RC) em automático e alterar o Set Point
Blocks("RC").Automan: 0;
Blocks("RC").SP: 1478.1235;

```

```
wait 0.05;
```

```
// Esperar a temperatura do Prato Sensível alcançar o valor do Set Point e colocar o mesmo em Automatico
```

```
wait for Blocks("TC").PV >= 110.6431;
```

```
Blocks("TC").Automan: 0;
```

```
Blocks("TC").SP: 103.416;
```

```
// Aguardar duas horas de simulação
```

```
wait 2;
```

```
pause;
```

```
End
```

```
Task colstartup2 Runs at 1.1
```

```
// Iniciar a alimentação do solvente e diminui
```

```
Blocks("FC2").OPMan: 15;
```

```
End
```