

***ASPECTOS ESTACIONÁRIO E DINÂMICO DE UMA
DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA NÃO CONVENCIONAL***

ADRIANA DE ARAÚJO ROCHA SILVA

DISSERTAÇÃO APRESENTADA À
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA
GRANDE COMO PARTE DOS REQUISITOS
EXIGIDOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: OPERAÇÕES E PROCESSOS

ORIENTADORES: PROF DR ROMILDO PEREIRA BRITO

PROF DR LUÍS GONZAGA SALES VASCONCELOS

CAMPINA GRANDE – PARAÍBA

OUTUBRO DE 2002



S586a Silva, Adriana de Araujo Rocha
Aspectos estacionario e dinamico de uma destilacao
azeotropica nao convencional / Adriana de Araujo Rocha
Silva. - Campina Grande, 2002.
75 f.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) -
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciencias
e Tecnologia.

1. Simulacao (Engenharia Quimica) 2. Destilacao 3.
Azeotropica 4. Dissertacao - Engenharia Quimica I. Brito,
Romildo Pereira II. Vasconcelos, Luiz Gonzaga Sales III.
Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande
(PB)

CDU 66.021.3.048(043)

**ASPECTOS ESTACIONÁRIO E DINÂMICO DE UMA
DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA NÃO CONVENCIONAL**

ADRIANA DE ARAÚJO ROCHA SILVA

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 04 / 10 / 2002

BANCA EXAMINADORA:



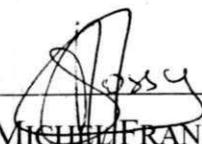
PROF. DR. ROMILDO PEREIRA BRITO

ORIENTADOR



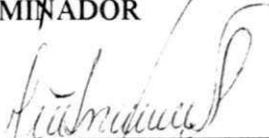
PROF. DR. LUIZ GONZAGA SALES VASCONCELOS

ORIENTADOR



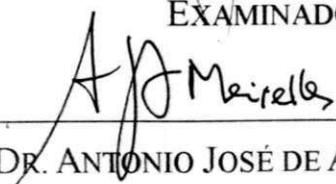
PROF. DR. MICHEL FRANÇOIS FOSSY

EXAMINADOR



PROF. DR. JOÃO INÁCIO SOLETTI

EXAMINADOR



PROF. DR. ANTONIO JOSÉ DE ALMEIDA MEIRELLES

EXAMINADOR

DEDICATÓRIA

A Ailton, pelo apoio, compreensão e por estar sempre presente em todos os momentos.

Aos meus pais, Josete e Aloísio, por terem guiado meus passos e iluminado meu caminho.

AGRADECIMENTOS

Aos Professores Romildo Brito e Luís Vasconcelos, pela orientação e confiança que sempre depositaram em minha pessoa e pelo profissionalismo.

Ao Orientador Industrial John Brooman, pelo apoio, orientação e pelas valiosas discussões acerca do trabalho.

A todos que trabalham na Trikem UPVC/Al, pelo apoio e amizade. Em especial aos operadores da planta de MVC e aos Engenheiros Leopoldo Braga e Eduardo Mota, pela paciência e incentivo.

Aos colegas de mestrado da Universidade Federal de Campina Grande, incluindo os colegas de mestrado da Trikem, em especial aos amigos Arleide Ricarte e Kleber Ricardo.

A TRIKEM pelo apoio financeiro.

E finalmente a UFCG.

RESUMO

A ocorrência de misturas azeotrópicas na indústria de processos químicos é relativamente comum e o método mais amplamente utilizado para separação destas é a destilação azeotrópica. Este trabalho apresenta o estudo realizado para uma coluna de destilação azeotrópica pertencente a uma unidade industrial de produção de monocloreto de vinila. A coluna de destilação em questão foi denominada de azeotrópica não convencional por não utilizar um agente de separação externo e por não chegar a formar azeótropos, apresentando apenas um comportamento azeotrópico. Na literatura consultada, não foi encontrado nenhum sistema com esta característica. A finalidade primordial desta coluna é a desidratação de uma corrente constituída de compostos orgânicos clorados. O objetivo deste trabalho foi gerar um modelo dinâmico da coluna em questão, com o intuito de embasar o projeto de um novo sistema de controle do processo. Os resultados obtidos através da simulação (Aspen Plus™ e Aspen Dynamics™) foram validados com os dados da planta. Dinamicamente, os resultados obtidos mostraram que a coluna apresenta um período transiente muito longo, mesmo para pequenas perturbações. Além deste fato, o controle da coluna é dificultado pela inversão no comportamento de algumas variáveis. Em termos de controle de qualidade, a vazão de retirada de leves pelo topo mostrou ser uma variável mais apropriada do que o refluxo.

ABSTRACT

The occurrence of azeotropic mixtures in the industry of chemical processes is relatively common and a widely used method for separation of these is the azeotropic distillation. This work presents the study for an azeotropic distillation column of a vinyl chloride monomer industrial unit. The column of distillation in question is labelled as nonconventional because it does not use an external component as separation agent and it does not form azeotrope, but presents an azeotropic behavior in the distillation process. In consulted literature no system with this characteristic was found. The primordial purpose of this column is the dehydration of a stream consisting of chlorinated organic. The aim of this work was to generate a dynamic model of this column, with intention to base the project of a new control system. The results obtained through the simulation (Aspen PlusTM and Aspen DynamicsTM) have been validated against data of the plant. The dynamic results have shown that the column presents a long transient period, even for small disturbances. Beyond this fact, the control of the column is diffculted by the inversion in the behavior of some variables. In terms of product quality, the top product flow rate withdrawal showed to be a more appropriate control variable than reflux rate.

NOMENCLATURA

- A - área ativa do prato, (m^2)
- B, B_p - coeficientes da equação de estado Hayden-O'Connell
- C - número de componente
- E_{ij} - função da fase de equilíbrio
- Eff_{ij}^M - eficiência de Murphree
- F - alimentação (kg/h)
- G_{ij} - parâmetro de interação binária da equação NRTL
- H - entalpia (kcal/kg)
- h - incremento do passo de integração para o método de Euler implícito
- h_w - altura do vertedouro (m)
- h_c - altura do transbordo do líquido no vertedouro (m)
- h_t - altura de líquido acima do vertedouro (m)
- K - constante de equilíbrio
- K_w - constante do vertedouro para a fórmula de Francis
- L - vazão de líquido (kg/h)
- L_w - comprimento total do vertedouro (m)
- M_j - holdup da fase líquida (kg)
- M_V - holdup volumétrico líquido
- P - pressão (atm)
- P^{sat} - pressão de saturação (atm)
- q - parâmetro de aceleração do método de Wegstein
- Q_L - fluxo volumétrico líquido do estágio (m^3/h)
- Q_{reb} - carga térmica do refeedor (kcal/h)
- s - variável calculada pelo método de Wegstein
- t - tempo (h)
- T - temperatura ($^{\circ}C$)
- V - vazão de vapor (kg/h)
- x - fração mássica da fase líquida

y - fração mássica da fase vapor

y - variável de estado

z - fração mássica

Z_m - fator de compressibilidade

Letras Gregas

α_{ij} - constante da equação NRTL

γ - coeficiente de atividade da fase líquida

τ_{ij} - parâmetro de interação binária da equação NRTL

Superescrito

F - alimentação

L - fase líquida

V - fase vapor

$\bar{}$ - propriedade global líquida

* - em equilíbrio

Subscrito

i - componente i

j - prato j

k - número de iteração

ÍNDICE GERAL

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS | 1 |
| 2 | INTRODUÇÃO | 3 |
| 3 | FUNDAMENTOS DA DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA | 5 |
| | 3.1 Destilação | 5 |
| | 3.2 Azeotropia | 7 |
| | 3.2.1 Mistura Azeotrópica | 8 |
| | 3.2.2 Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor (ELLV) | 9 |
| | 3.3 Separação de Azeotrópos | 11 |
| | 3.4 Destilação Azeotrópica | 13 |
| 4 | MODELAGEM DO PROCESSO | 16 |
| | 4.1 Processo Industrial | 17 |
| | 4.2 Modelo de Destilação | 20 |
| | 4.3 Modelo Termodinâmico | 22 |
| | 4.4 Modelo Matemático | 29 |
| | 4.4.1 Modelo para o Estado Estacionário | 30 |
| | 4.4.2 Modelo Dinâmico | 33 |
| 5 | SIMULAÇÃO ESTACIONÁRIA | 35 |
| | 5.1 Validação do Modelo | 35 |
| | 5.2 Análise de Sensibilidade | 41 |
| | 5.2.1 Vazão de Retirada de Leves | 41 |
| | 5.2.2 Carga Térmica do Refervedor | 43 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 5.2.3 | Vazão de Alimentação | 45 |
| 5.2.4 | Reciclo da Fase Aquosa | 48 |
| 6 | SIMULAÇÃO DINÂMICA | 51 |
| 6.1 | Perturbação na Vazão de Alimentação | 52 |
| 6.2 | Perturbação na Vazão de Retirada de Leves | 56 |
| 6.3 | Perturbação na Carga Térmica do Refervedor | 59 |
| 6.4 | Análise dos Perfis no Estado Estacionário | 62 |
| 6.5 | Multiplicidade de Estados Estacionários | 64 |
| 7 | CONCLUSÕES | 66 |
| 8 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 69 |
| 9 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 71 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 3.1. Fluxograma esquemático da coluna de destilação | 6 |
| Figura 3.2. Exemplo de mistura azeotrópica homogênea: sistema 1,2-dicloroetano (1) e tetracloreto de carbono (2) | 9 |
| Figura 3.3. Exemplo de mistura azeotrópica heterogênea: sistema tetracloreto de carbono (1) e água (2) | 9 |
| Figura 3.4. Diagrama T-xy à pressão constante para um sistema binário exibindo ELLV | 11 |
| Figura 4.1. Principais etapas de produção de monocloreto de vinila | 18 |
| Figura 4.2. Fluxograma esquemático da área de purificação do 1,2-EDC | 19 |
| Figura 4.3. Fluxograma esquemático da coluna de desidratação do 1,2-EDC | 20 |
| Figura 4.4. Dados comparativos dos modelos termodinâmicos: a) Composição da base; b) Composição do topo | 25 |
| Figura 4.5. Diagramas T-xy dos sistemas binários água e: a) 1,2-EDC; b) CCl ₄ ; c) CHCl ₃ | 28 |
| Figura 4.6. Diagrama T-xy esquemático para o binário água(1) e 1,2-EDC | 29 |
| Figura 4.7. Ilustração esquemática de um estágio em equilíbrio numa coluna de destilação azeotrópica heterogênea | 30 |
| Figura 5.1. Fluxograma do modelo estacionário | 36 |
| Figura 5.2. Perfis de composição | 39 |
| Figura 5.3. Perfil de temperatura | 40 |
| Figura 5.4. Efeito da variação da vazão de retirada de leves na composição de topo | 42 |
| Figura 5.5. Efeito da variação da vazão de retirada de leves na composição da base | 42 |
| Figura 5.6. Efeito da variação da vazão de retirada de leves na temperatura | 43 |
| Figura 5.7. Efeito da variação da carga térmica do refeedor na composição do topo | 44 |
| Figura 5.8. Efeito da variação da carga térmica do refeedor na composição da base | 45 |
| Figura 5.9. Efeito da variação da carga térmica do refeedor na temperatura | 45 |
| Figura 5.10. Efeito da variação da vazão de alimentação na composição do base | 46 |
| Figura 5.11. Efeito da variação da vazão de alimentação na composição da topo | 47 |
| Figura 5.12. Efeito da variação da vazão de alimentação na temperatura | 47 |
| Figura 5.13. Efeito do reciclo de água para a coluna. Analisando o comportamento da | |

| | |
|--|----|
| composição de água na base da coluna | 48 |
| Figura 5.14. Efeito do reciclo de água para a coluna. Análise do comportamento da composição de CCl_4 e CHCl_3 no topo da coluna | 49 |
| Figura 5.15. Efeito do reciclo de água para a coluna. Análise do comportamento da composição de CCl_4 e CHCl_3 na base da coluna | 49 |
| Figura 5.16. Efeito do reciclo de água para a coluna no perfil de temperatura. | 50 |
| Figura 6.1. Fluxograma do modelo dinâmico | 52 |
| Figura 6.2. Efeito da perturbação na vazão de alimentação sobre a composição de CCl_4 na base | 53 |
| Figura 6.3. Efeito da perturbação na vazão de alimentação sobre a composição de CHCl_3 na base | 54 |
| Figura 6.4. Efeito da perturbação na vazão de alimentação sobre a composição de CCl_4 no topo | 55 |
| Figura 6.5. Efeito da perturbação na vazão de alimentação sobre a composição de CHCl_3 no topo | 55 |
| Figura 6.6. Efeito da perturbação na vazão de HCU sobre a composição de CCl_4 na base | 57 |
| Figura 6.7. Efeito da perturbação na vazão de HCU sobre a composição de CHCl_3 na base | 57 |
| Figura 6.8. Efeito da perturbação na vazão de HCU sobre a composição de CCl_4 no topo | 58 |
| Figura 6.9. Efeito da perturbação na vazão de HCU sobre a composição de CHCl_3 no topo | 58 |
| Figura 6.10. Efeito da perturbação na carga do refeedor sobre a composição de CCl_4 na base | 60 |
| Figura 6.11. Efeito da perturbação na carga do refeedor sobre a composição de CHCl_3 na base | 60 |
| Figura 6.12. Efeito da perturbação na carga do refeedor sobre a composição de CCl_4 no topo | 61 |
| Figura 6.13. Efeito da perturbação na carga do refeedor sobre a composição de CHCl_3 no topo | 61 |
| Figura 6.14. Perfis de temperatura no estado estacionário antes e ao fim da perturbação de +50% na vazão de retirada de leves | 63 |
| Figura 6.15. Perfis de temperatura no estado estacionário antes e ao fim da perturbação de -50% na vazão de retirada de leves | 63 |

Figura 6.16. Perfis de composição no estado estacionário antes e ao fim da perturbação de +50% na vazão de retirada de leves

64

Figura 6.17. Perfis de composição no estado estacionário antes e ao fim da perturbação de -50% na vazão de retirada de leves

64

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 4.1. Dados de composição usando diferentes modelos termodinâmicos | 24 |
| Tabela 4.2. Comparação dos dados azeotrópicos experimentais e teóricos | 27 |
| Tabela 5.1. Dados operacionais | 38 |
| Tabela 5.2. Dados de composição da alimentação | 38 |
| Tabela 5.3. Comparação dos dados de composição experimental e simulado | 40 |
| Tabela 6.1. Resultados com degrau na vazão de alimentação | 53 |
| Tabela 6.2. Resultados com degrau na vazão de retirada de leves | 56 |
| Tabela 6.3. Resultados com degrau na carga térmica do refeedor | 59 |

1 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

A ocorrência de azeótropos na indústria química é um fato relativamente comum. Como característica principal, a destilação azeotrópica apresenta grande sensibilidade à perturbações, as quais podem resultar em deterioração dos produtos, além de apresentar grande dificuldade para retornar a operação normal.

A coluna estudada faz parte de uma unidade industrial de produção de Monocloreto de vinila (MVC), e tem como principal finalidade a desidratação da corrente efluente do reator de oxicloração. Esta corrente é constituída, principalmente, por 1,2-Dicloroetano (1,2-EDC), Tetracloreto de carbono (CCl_4) e Clorofórmio (CHCl_3).

Além da desidratação, a coluna tem como finalidade a retirada de leves úmidos (HCU – Hidrocarbonetos Úmidos) que são produzidos neste reator. Entretanto, a retirada de leves pode ocasionar também a retirada de alguns componentes pesados, os quais são de importância vital para uma etapa seguinte do processo de produção de MVC: o craqueamento.

Fundamentalmente, a parada da planta é realizada para decoque dos fornos de craqueamento do 1,2-EDC, matéria-prima para o MVC. A presença de CCl_4 na corrente que alimenta os fornos, proveniente do reator de oxicloração, facilita o craqueamento, aumentando o período de operação da planta. Em contrapartida, a variação de CCl_4 nesta corrente provoca picos de conversão de 1,2-EDC e, à medida em que a conversão aumenta, também aumenta a produção de coque. Portanto, o controle de CCl_4 na base da coluna deve ser o mais estável possível, para evitar essa formação de coque indesejada.

O principal objetivo deste trabalho é estudar o comportamento da coluna e gerar um modelo dinâmico, com o intuito de embasar o projeto de um novo sistema de controle do processo visando manter a concentração de CCl_4 em patamares desejáveis. Conforme citado anteriormente, o CCl_4 é produzido na própria unidade através de reações secundárias no reator de oxicloração, o qual tem o 1,2-EDC como produto principal. No entanto, se a quantidade de CCl_4 que alimenta os fornos não é suficiente para cumprir a sua função de agente facilitador do craqueamento, faz-se necessária a adição de CCl_4 externo para suprir esta necessidade. Porém, o CCl_4 é um produto altamente tóxico, cuja produção e comercialização está sendo banida. Daí, a necessidade de se obter informações detalhadas sobre o comportamento da coluna, de modo a obter um controle estável da concentração de CCl_4 na base desta. Vale salientar que este controle apresenta algumas dificuldades, uma vez que estamos lidando com concentrações da ordem de parte por milhão (ppm).

Dentro deste contexto, podemos delinear os seguintes objetivos específicos deste trabalho:

- Reproduzir o comportamento estacionário da coluna industrial em estudo, utilizando como ferramenta o simulador comercial Aspen Plus™ da Aspen Technology, Inc.
- Avaliar a sensibilidade da concentração de CCl_4 no estado estacionário.
- Observar dinamicamente o comportamento da concentração de CCl_4 na base da coluna, através de perturbações em algumas variáveis, utilizando como ferramenta o simulador comercial Aspen Dynamics™, da Aspen Technology, Inc.

2 INTRODUÇÃO

No ano de 2000, o Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba, através do programa de Pós-Graduação, assinou um convênio de cooperação Técnico-Científico com a TRIKEM S.A. O objetivo do convênio era desenvolver trabalhos em nível de Mestrado, com interesses acadêmico e industrial. Neste contexto, aliando interesses da aluna, dos professores e da indústria, surgiu a presente proposta do trabalho de Mestrado.

A destilação é um dos mais antigos e importantes processos de separação utilizado na indústria química e petroquímica. Esta importância deve-se à grande eficiência na separação das mais diferentes misturas. Devido à sua importância no campo da engenharia química, o número de publicações sobre colunas de destilação é cada vez maior. Os artigos abrangem desde a modelagem matemática até o estudo de processos específicos. Entretanto, a maioria dos sistemas estudados é convencional, ou seja, sistemas onde não se observa a presença de azeótropos.

A destilação é o processo de separação mais amplamente utilizado pela indústria de processos químicos. A literatura diante de tal fato se refere à destilação como sendo “o processo de separação em relação ao qual todos os outros devem ser comparados” (Kister, 1997; Kunesh *et al.*, 1995). De acordo com Humphrey (1995), somente nos Estados Unidos existem cerca de 40.000 colunas de destilação em operação, as quais respondem por mais de 90% dos processos de separação e um investimento da ordem de US\$ 8.10⁹.

Este processo de separação baseia-se na diferença de volatilidade dos componentes a serem separados. Porém, a ocorrência de azeótropos (homogêneo ou heterogêneo) adiciona

algumas dificuldades para a separação, pelo fato das fases, líquida e vapor, apresentarem a mesma composição. A separação destas misturas não é possível por meio da destilação convencional e, normalmente, elas são separadas por destilação extrativa ou destilação azeotrópica. Convencionalmente, em ambos os processos citados, a alimentação da coluna representa uma mistura no ponto azeotrópico ou próximo a ele e um componente externo é adicionado de modo a possibilitar a separação.

A destilação azeotrópica é um processo muito conhecido e difundido, tendo o seu início por volta dos anos 20. Tradicionalmente, na destilação azeotrópica é adicionado um componente, chamado de agente de arraste, cuja finalidade é formar um novo azeótropo com um dos componentes inicialmente presentes na mistura. Também é importante que o novo azeótropo formado seja heterogêneo, ou seja, é necessário que, sob determinada condição, haja a formação de duas fases líquidas. Este novo azeótropo formado é removido como produto de topo ou de base, dependendo do tipo do azeótropo (de mínimo ou de máximo), enquanto que o outro componente puro é removido na extremidade oposta. A utilização de uma segunda coluna se faz necessária para proceder com a recuperação do agente de arraste, o qual retorna à coluna azeotrópica.

Conforme a descrição acima, o processo de destilação azeotrópica é caracterizado pela adição de um componente externo, pela formação de novo azeótropo e pela formação de duas fases líquidas. Entretanto, em algumas situações, não se observa a presença de azeótropo na corrente de alimentação, mas sim, uma mistura que tem potencial para formar ponto azeotrópico ao longo da coluna. Neste caso específico, o agente de arraste está presente na própria corrente de alimentação. O presente trabalho apresenta o estudo dos comportamentos estacionário e dinâmico de uma coluna de destilação industrial com esta característica.

Embora o número de trabalhos envolvendo a destilação azeotrópica seja elevado, para nossa surpresa, na pesquisa bibliográfica realizada não foi encontrada nenhuma publicação referente ao tipo de coluna de destilação descrito acima. De acordo com a literatura consultada, o sistema que mais se aproxima do estudado neste trabalho foi apresentado por Ciric *et al.* (2000).

3 FUNDAMENTOS DA DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA

3.1 DESTILAÇÃO

A maior parte do conteúdo sobre os fundamentos da destilação e azeotropia, descritos a seguir, foram obtidos a partir da consulta ao Manual de Engenharia Química (Perry e Chilton, 1980 e Perry *et al.*, 1999). O conteúdo sobre equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV) foi obtido a partir do Van Ness *et al.* (1996).

Os processos de separação atingem os seus objetivos mediante a criação de duas ou mais zonas coexistentes e que têm diferenças na temperatura, na pressão, na composição ou no estado da fase. Cada espécie molecular pertencente à mistura que se quer separar reagirá de maneira singular às diferentes vizinhanças oferecidas por estas zonas. Por isso, quando o sistema evolui para o equilíbrio, cada espécie terá uma concentração diferente em cada zona, e isto leva a uma separação entre elas.

O processo de separação conhecido como *destilação* adota, como zonas coexistentes, as fases vapor e líquido em temperatura e pressão essencialmente iguais. Diversas espécies de dispositivos, denominados pratos, bandejas ou diferentes tipos de recheio, são usadas para provocar o contato íntimo entre as duas fases. Nas colunas que operam com bandejas as mesmas são empilhadas em seqüência e encerradas num casco cilíndrico, formando uma coluna. Na Figura 3.1 aparece esquematicamente uma coluna de destilação típica, mais alguns acessórios externos.

Os componentes contidos na vazão de alimentação – que devem ser separado em frações – entra por um ou mais pontos ao longo do casco da coluna. Em virtude da diferença de densidade entre o vapor e o líquido, este desce pela coluna, cascateando de

bandeja para bandeja, enquanto o vapor sobe na coluna, entrando em contato com o líquido. Ao chegar no fundo da coluna, o líquido é parcialmente vaporizado num refeedor, gerando o vapor do refeedor que retorna à coluna. O restante do líquido no fundo da coluna é drenado como produto de base. O vapor que atinge o topo da coluna é resfriado e condensado a líquido num condensador. Parte do líquido retorna à coluna como refluxo, para formar a contracorrente líquida. O restante do vapor do topo é recolhido como produto ou destilado de topo. Este modelo do fluxo global na coluna de destilação indica a existência de correntes e contracorrentes de vapor e de líquido que entram em contato em todas as bandejas ao longo da coluna. As fases vapor e líquido, em um dado prato, se aproximam do equilíbrio térmico, de pressão e de composição na medida em que o contato entre ambas é eficiente.

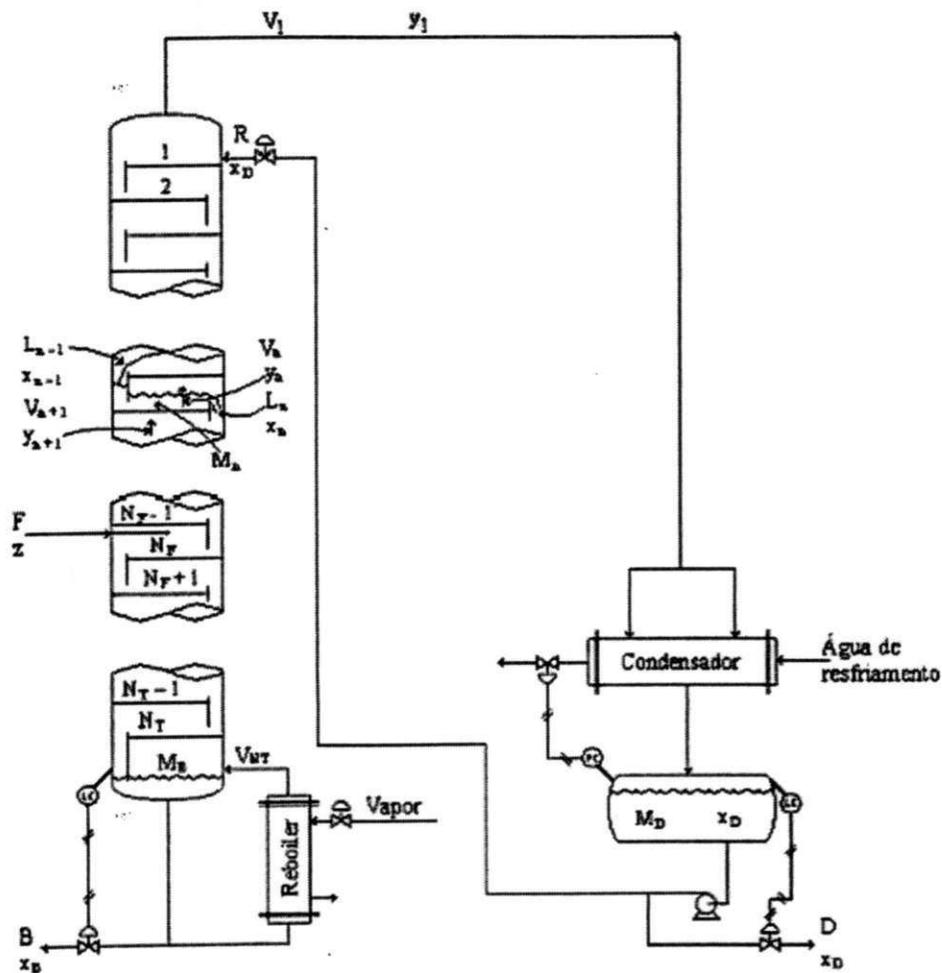


Figura 3.1 – Fluxograma esquemático da coluna de destilação

Os componentes leves (mais voláteis, com ebulição mais baixa) tendem a se concentrar na fase vapor, enquanto os mais pesados (menos voláteis, com ebulição mais alta) tendem para a fase líquida. O resultado destas tendências é uma fase vapor que se torna mais rica nos componentes leves à medida que esta corrente sobe na coluna e uma fase líquida que se torna mais rica nos componentes pesados em consonância com a sua descida pelas bandejas. A separação global que se consegue entre o produto de topo e o produto de base depende principalmente das volatilidades relativas dos componentes, do número de pratos na coluna e da razão entre as taxas de líquido e as taxas de vapor. Quando a alimentação é introduzida num ponto mediano da coluna, esta fica dividida numa seção superior, que é freqüentemente denominada a seção de retificação, e uma seção inferior chamada também de seção de esgotamento. Os termos ficam bastante imprecisos nas colunas de alimentação múltipla ou em colunas em que há retirada de um produto intermediário mediante uma corrente lateral, além da retirada pelas duas correntes dos extremos.

3.2 AZEOTROPIA

Em faixas típicas de pressão (de baixa a moderadas) de muitas aplicações industriais, a composição fundamental entre os relacionamentos das fases vapor e líquido em equilíbrio, podem ser expressas como uma função da pressão total do sistema, da pressão de vapor de cada componente puro e do coeficiente de atividade da fase líquida para cada componente na mistura:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad 3.1$$

A equação 3.1 é conhecida como Lei de Raoult modificada. Para sistemas que exibem comportamento ideal para a fase líquida, os coeficientes de atividade, γ_i , são iguais a unidade e a equação 3.1 é simplesmente chamada de Lei de Raoult. Para o comportamento da fase líquida não ideal, um sistema tem desvios em relação à Lei de Raoult: positivo ou negativo.

Um azeótropo é uma mistura líquida que tem um ponto de ebulição máximo ou mínimo em relação aos pontos de ebulição das misturas com composições nas vizinhanças

da sua. A ocorrência de temperaturas máximas ou mínimas na superfície que representa a temperatura contra a composição é provocada por desvios negativos ou positivos, respectivamente, em face da Lei de Raoult. O desvio positivo implica em ser o coeficiente de atividade maior que 1,0 e o seu logaritmo, por isso, positivo; o desvio negativo significa que o coeficiente de atividade é menor que 1,0.

O desvio em relação à Lei de Raoult não é suficiente para provocar a ocorrência de um azeótropo. Os pontos de ebulição dos componentes puros devem estar suficientemente próximos para que haja a possibilidade de ocorrência de uma temperatura de máximo ou mínimo. Os componentes que têm ebulições próximas, com pequenos desvios em relação à idealidade, podem formar azeótropo, enquanto outros compostos, que formam soluções muito pouco ideais, não podem apresentar azeotropismo em virtude da grande diferença entre seus pontos de ebulição. Os azeótropos são raros com substâncias cujos pontos de ebulição diferem em mais de 30 °C.

3.2.1 MISTURA AZEOTRÓPICA

Sistemas azeotrópicos apresentam pontos de ebulição de mínimo ou de máximo, devido aos desvios em relação à Lei de Raoult serem positivos ou negativos, respectivamente. Se nessas duas condições forma-se apenas uma simples fase líquida em equilíbrio com a fase vapor, a mistura é azeotrópica homogênea. Se o comportamento de múltiplas fases líquidas for exibido na condição azeotrópica, o azeótropo é heterogêneo. Neste caso, a composição da fase vapor é igual a composição global das duas (ou mais) fases líquidas.

Um exemplo do sistema azeotrópico homogêneo binário é 1,2-dicloroetano(1)-tetracloroeto de carbono(2). A Figura 3.2 apresenta os diagramas T-xy e y-x para este sistema. Os dados de T, x e y foram obtidos com o auxílio do simulador Aspen Plus™.

Um exemplo do sistema azeotrópico binário heterogêneo é o sistema tetracloroeto de carbono(1) e água(2). A Figura 3.3 apresenta os diagramas T-xy e y-x. Novamente, os dados de T, x e y foram obtidos a partir de simulações com o Aspen Plus™.

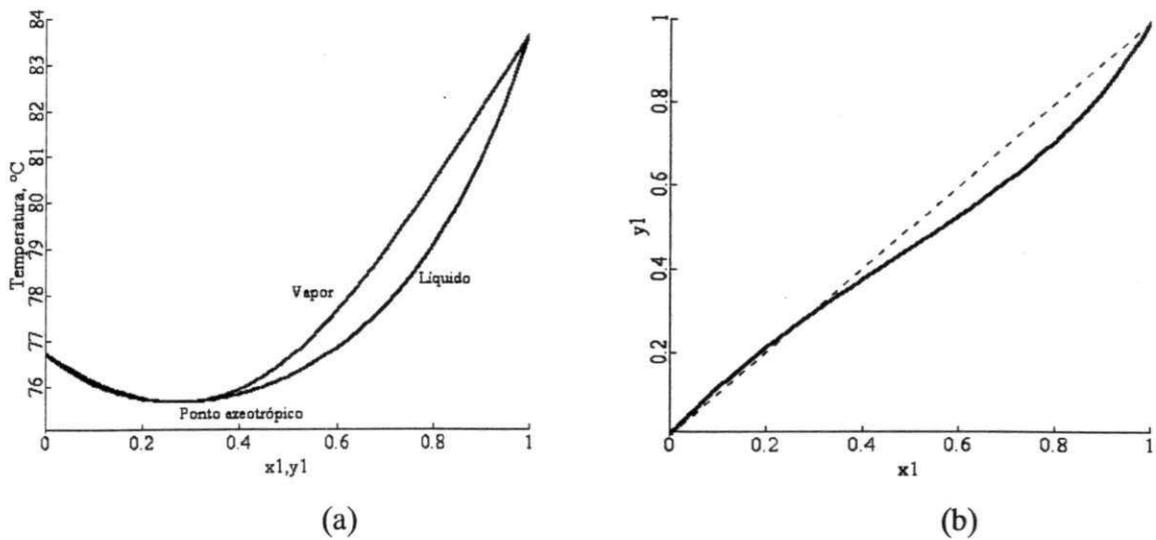


Figura 3.2 – Exemplo de mistura azeotrópica homogênea: sistema 1,2-dicloroetano(1) e tetracloreto de carbono(2). (Aspen Plus™)

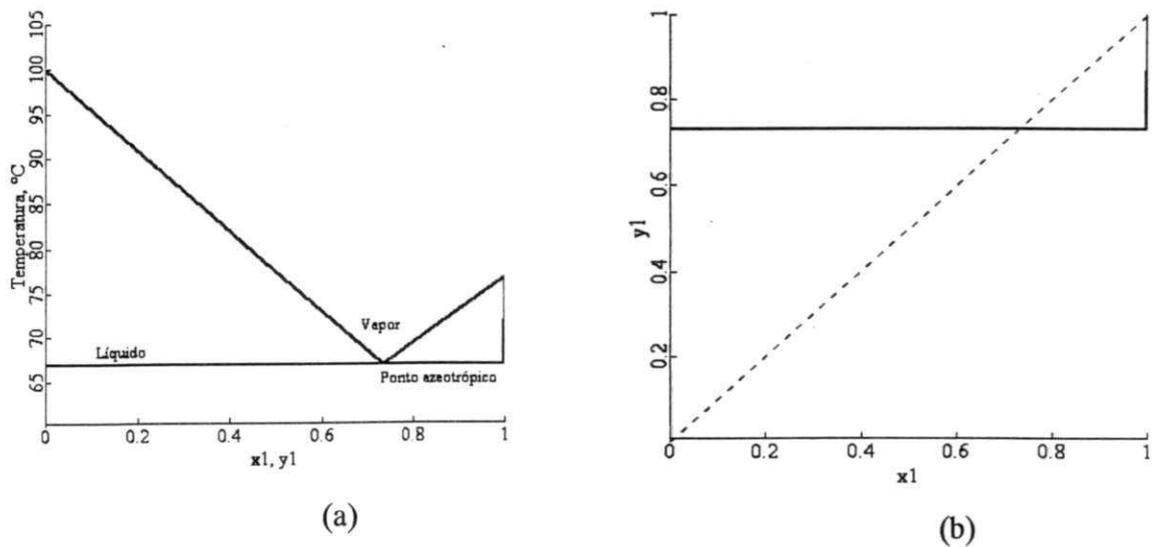


Figura 3.3 – Exemplo de mistura azeotrópica heterogênea: sistema tetracloreto de carbono(1) e água(2). (Aspen Plus™)

3.2.2 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR (ELLV)

Um sistema binário consistindo de duas fases líquidas e uma fase vapor em equilíbrio tem um grau de liberdade, de acordo com a regra de fases. Sendo assim, para uma dada pressão, a temperatura e as composições das três fases são fixas. Em um diagrama temperatura/composição (diagrama T-xy) os pontos representam o estado das três fases em

equilíbrio numa linha horizontal à temperatura T^* . Na Figura 3.4 os pontos C e D representam as duas fases líquidas, e o ponto E representa a fase vapor. Se uma ou outra espécie for adicionada a um sistema cuja composição global se encontre entre os pontos C e D , e se a pressão de equilíbrio das três fases for mantida, a regra de fases irá requerer que a temperatura e as composições das fases sejam inalteradas. Entretanto, as quantidades relativas das fases ajustam-se para refletir a mudança em se tratando de composição global do sistema.

Para as temperaturas acima de T^* na Figura 3.4, o sistema pode ter uma única fase líquida, duas fases (líquida e vapor) ou uma fase vapor. Na região α o sistema é líquido e rico na espécie 2; na região β o sistema também é líquido, porém rico na espécie 1. Na região α - V líquido e vapor estão em equilíbrio. Ao longo das linhas AC e AE . Na região β - V as fases líquida e vapor descritas pelas linhas BD e BE também existem em equilíbrio. Finalmente, na região designada de V o sistema é uma simples fase vapor. Abaixo da temperatura T^* , o sistema é inteiramente líquido (região de equilíbrio líquido-líquido, ELL).

Quando o vapor é resfriado a pressão constante, este segue um caminho representado na Figura 3.4 por uma linha vertical. Partindo do ponto k , o vapor alcança seu ponto de orvalho na linha BE e o seu ponto de bolha na linha BD , onde ocorre a condensação completa para a fase líquida β . Esse é o mesmo processo que ocorre quando as espécies são completamente miscíveis. Se começar no ponto n , a condensação do vapor não ocorre até que a temperatura T^* seja alcançado. Então a condensação ocorre completamente a essa temperatura, produzindo duas fases líquidas representadas pelos pontos C e D . Se começar o resfriamento no ponto intermediário m , o processo é uma combinação dos dois processos descritos anteriormente. Após o ponto de orvalho ser alcançado, o vapor, seguindo um caminho ao longo da linha BE , está em equilíbrio com o líquido seguindo ao longo da linha BD . Entretanto, na temperatura T^* a fase vapor está no ponto E . Toda a condensação restante ocorre conseqüentemente a essa temperatura produzindo dois líquidos nos pontos C e D .

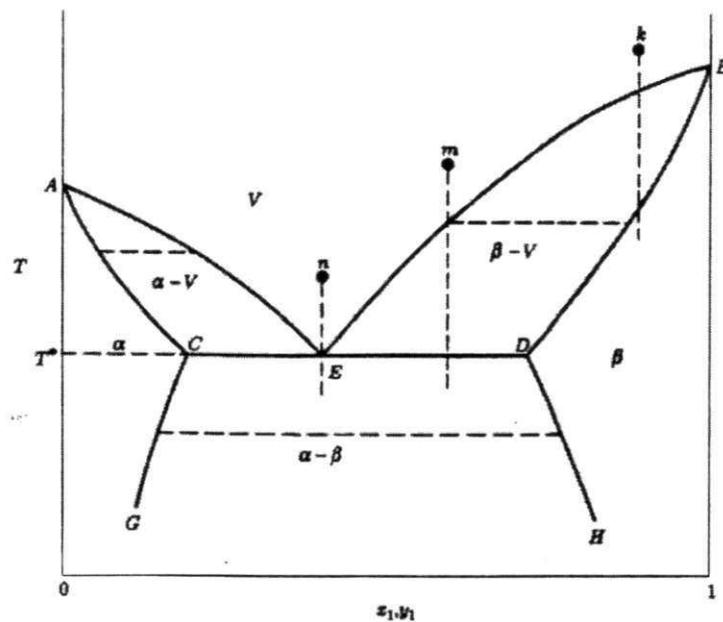


Figura 3.4 – Diagrama T-xy à pressão constante para um sistema binário exibindo ELLV. (Figura retirada do livro: *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. Van Ness *et al.* (1996))

3.3 SEPARAÇÃO DE AZEÓTROPIS

Em operações unitárias de destilação, a separação é resultado da diferença na composição da fase vapor e da fase líquida através de vaporização parcial de uma mistura líquida ou de uma condensação parcial de uma mistura na fase vapor. A fase vapor torna-se rica do componente mais volátil enquanto que a fase líquida torna-se esgotada deste mesmo componente. Entretanto, em muitas situações, a mudança na composição entre as fases vapor e líquida, em equilíbrio, tornam-se pequenas, e um grande número de sucessivas vaporizações parciais e condensações parciais é requerida para alcançar a separação desejada. Alternativamente, as fases vapor e líquida poderão ter composições idênticas, devido à formação de um azeótropo e, a separação por simples destilação torna-se impossível.

Alliet Gaubert *et al.* (2000) mostraram em suas pesquisas que a presença de um azeótropo adiciona algumas dificuldades para a separação de componentes através das diferenças de volatilidade. Por exemplo, na destilação de misturas binárias, o azeótropo é obtido no topo ou na base da coluna e, desta forma, provoca uma barreira intransponível

que impede a separação dos componentes puros com uma única coluna em dadas condições operacionais.

Várias técnicas de separação por destilação têm sido desenvolvidas para sistemas de baixa volatilidade relativa ou para sistemas que têm pontos de ebulições próximos, e para sistemas que exibem comportamento azeotrópico. Todas essas técnicas especiais são baseadas na mesma diferença de composição das fases vapor e líquida, como na destilação ordinária. Porém, essas técnicas contam com alguns mecanismos adicionais que modificam o comportamento do vapor-líquido dos componentes chaves. Essas técnicas aprimoradas são classificadas de acordo com efeito sobre a relação entre as composições das fases líquida e vapor, Perry *et al.* (1999):

- **Destilação Azeotrópica e Destilação por Balanço de Pressão:** São métodos que causam, ou usam, a formação do azeótropo ou comportamento azeotrópico para alterar as características do ponto de ebulição dos componentes e as condições de separação da mistura;
- **Destilação Extrativa e Destilação com Emprego de Sais:** São métodos que, primariamente, modificam o comportamento da fase líquida para alterar a volatilidade relativa dos componentes da mistura;
- **Destilação Reativa:** São métodos que usam a reação química para modificar a composição da mistura ou, alternativamente, usam a existência das diferenças das fases vapor e líquido entre os produtos da reação e os reagentes, para melhorar o desempenho da reação.

A destilação azeotrópica heterogênea é baseada no mesmo princípio que a destilação azeotrópica homogênea, mas o solvente adicionado é parcialmente miscível com um dos componentes. O solvente favorece a formação de duas fases líquidas, para em seguida ser recuperado por meio de um sistema de separação líquido-líquido, seguido de uma destilação convencional.

O comportamento da coluna de destilação em estudo neste trabalho apresenta características de uma coluna de destilação azeotrópica heterogênea, pois há formação das duas fases líquidas e conseqüente separação em um decantador. Porém, não existe a adição de um solvente para modificar a volatilidade relativa dos componentes.

3.4 DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA

O termo destilação azeotrópica é aplicado a uma grande classe de técnicas de destilação baseadas na separação fracionada em que o comportamento azeotrópico específico está sendo explorado para efetuar uma separação. O agente que causa o comportamento azeotrópico específico, freqüentemente chamado de *entrainer*, pode já estar presente na mistura atual da alimentação (uma mistura *self-entraining*) ou pode ser adicionado como um agente de separação de massa. As técnicas de destilação azeotrópica são usadas durante os processos industriais químicos e petroquímicos para a separação de sistemas contendo componentes com pontos de ebulição próximos, comprimidos, ou em sistema com formação de azeótropos nos quais, por simples destilação, é demasiadamente caro (tornando-o economicamente inviável) ou simplesmente impossível. Com uma mistura azeotrópica na alimentação a presença do agente resulta na formação de um padrão azeotrópico mais favorável para propiciar a separação desejada. Para uma mistura de ponto de ebulição próximo, o *entrainer* muda a dimensão do sistema e permite que a separação se realize efetivamente ou com mais facilidade.

Dentro do título geral de técnicas de destilação azeotrópica, diversas aproximações foram realizadas resultando em desenvolvimentos de fluxogramas de destilação azeotrópica, são elas:

1. A escolha de um *entrainer* que forneça regiões específicas de destilação e os pontos de temperaturas.
2. A exploração da mudança na composição azeotrópica com a pressão total do sistema.
3. A exploração da curvatura de limites da região de destilação.
4. A escolha de um *entrainer* que provoque a formação do azeótropo em combinação com a imiscibilidade da fase líquido-líquido.

Os três primeiros itens são aproximações unicamente baseadas no ELV, envolvendo uma série de operações de destilação simples e ciclos. Normalmente, a destilação que emprega um agente de arraste mas não forma duas fases líquidas é chamada de destilação azeotrópica homogênea ou destilação extrativa.

A quarta aproximação também conta com a destilação (ELV), mas também explora outros fenômenos físicos, como a formação de duas fases líquidas (ELLV), para ajudar na recuperação do *entrainer*. Esta aproximação é a mais eficiente e versátil, e frequentemente é chamada de destilação azeotrópica heterogênea.

A escolha do método apropriado de destilação azeotrópica e do fluxograma resultante para a separação de uma mistura particular são funções fortes para o objetivo da separação. Por exemplo, pode ser desejável recuperar todos os constituintes da mistura da alimentação original como componentes puros, ou somente alguns como componentes puros e ainda alguns como misturas azeotrópicas apropriadas para ciclo. Entretanto, nem todos os objetivos podem ser obtidos pela destilação azeotrópica para uma determinada mistura e *portfolio* (lista) de candidatos a *entrainers*.

Apesar de ser atrativa do ponto de vista energético, a destilação azeotrópica heterogênea apresenta alguns inconvenientes relacionados à operação. Magnussen *et al.* (1979) foram os primeiros a relatarem a existência de múltiplos estados estacionários na desidratação do etanol utilizando o benzeno. Prokopakis e Seider (1983), estudando a dinâmica desse processo azeotrópico, perceberam uma alta instabilidade do processo quando submetido a pequenas modificações operacionais. Segundo os autores, a utilização de um sistema de controle altamente eficiente era necessário, o que muitas vezes não evitava a perda de etanol. Rovaglio e Doherty (1990) também observaram o fenômeno de múltiplos estados estacionários, além da instabilidade do processo, quando ocorrem pequenas variações na pressão.

Analisando outros sistemas Bekiaris *et al.* (1994) também observaram o fenômeno de múltiplos estados estacionários em colunas azeotrópicas. Os autores utilizaram mapa de curvas residuais para derivar condições suficientes e necessárias para a existência de múltiplos estados estacionários.

Outro problema relacionado com a destilação azeotrópica é a formação de duas fases líquidas dentro da coluna. De acordo com alguns autores (Kovach, 1986; Kovach e Seider, 1987; Davies *et al.*, 1987) a formação de duas fases líquidas no interior da coluna reduz drasticamente a eficiência dos pratos. Posição que é contestada por outros autores (Ashton *et al.*, 1987; Herron *et al.*, 1988; Davies *et al.*, 1991). As referências acima foram citadas por Widagdo e Seider (1996).

Este processo de separação baseia-se na diferença de volatilidade dos componentes a serem separados. Porém, a ocorrência de azeótropos (homogêneo ou heterogêneo) adiciona algumas dificuldades para a separação pelo fato das fases, líquida e vapor, apresentarem a mesma composição. A separação destas misturas não é possível por meio da destilação convencional e, normalmente, elas são separadas por destilação extrativa ou destilação azeotrópica. Convencionalmente, em ambos os processos citados, a alimentação da coluna representa uma mistura no ponto azeotrópico e um componente externo é adicionado de modo a possibilitar a separação.

Widagdo e Seider (1996) publicaram uma das revisões mais completas sobre o processo de destilação azeotrópica. Nesta publicação, os autores evidenciam o pouco conhecimento da literatura sobre o real entendimento do processo e as dificuldades relativas ao controle.

Alliet-Gaubert *et al.* (2000) afirmam que a dificuldade de validação de resultados obtidos através de simulação pode estar relacionado a três fatores: o processo oscila entre múltiplos estados estacionários, o estado estacionário considerado não representa verdadeiramente o estacionário da coluna ou dificuldades inerentes à hidrodinâmica da coluna.

Na pesquisa bibliográfica realizada não foi encontrada nenhuma publicação referente ao tipo de coluna de destilação estudada neste trabalho. O sistema que mais se aproximou ao tema de estudo, objeto deste trabalho, foi apresentado por Ciric *et al.* (2000). No artigo, os autores apresentam uma coluna de destilação azeotrópica com decantador interno e enfatizam as dificuldades já explicitadas. O objetivo dos autores neste artigo foi de examinar o comportamento da coluna com decantador interno, nos estados estacionário e

dinâmico, verificar a existência de múltiplos estados estacionários, apresentar a sensibilidade a pequenos distúrbios e explorar a resposta dinâmica da coluna equipada com controladores PI. Ainda sobre este artigo, foi usada a rotina RadFrac do Aspen PlusTM, essa rotina foi escolhida por associar o decantador com qualquer prato da coluna e também por verificar a formação ou não de duas fases líquidas ao longo da coluna. A rotina RadFrac considera condição de equilíbrio de fases em cada estágio (no capítulo 4 esse tópico será mais explorado).

4 MODELAGEM DO PROCESSO

O conceito de simulação está intimamente ligado à noção de modelo. O modelo pode ser considerado como sendo o bloco fundamental para se arquitetar qualquer sistema de simulação, do mais simples ao mais complexo.

Segundo Satyro *et al.* (1986), o conceito de modelo pode ser introduzido como sendo qualquer artifício que permita reproduzir a realidade física de um determinado sistema. A dimensão e a complexidade do sistema depende do grau de detalhe com o qual se deseja realizar o estudo, podendo ir desde um simples trocador de calor até um processo completo de unidade industrial. Com base nessa conceituação, serão definidos dois principais tipos:

- Modelo físico: é o modelo que reproduz o sistema fisicamente, ou seja, é uma reprodução do que já existe, ou irá existir, em escala diferente. Nesta categoria encaixam-se os protótipos e as plantas pilotos.
- Modelo matemático: é o modelo que reproduz o sistema abstratamente, ou seja, representa a realidade por meio de equações matemáticas.

Ainda segundo Satyro *et al.* (1986), simular nada mais é do que utilizar os modelos gerados, de maneira que os mesmos reproduzam o comportamento real do sistema e ainda permitam extrapolação válidas desse comportamento.

A simulação, assim como a modelagem, pode ser física ou utilizar computadores. A física consiste em por a prova o modelo físico construído. A simulação por meio de computadores utiliza máquinas e/ou circuitos eletrônicos para avaliar a performance do modelo elaborado.

Com base na definição acima, este trabalho utilizou a modelagem matemática para representação de um sistema real. A simulação foi realizada através de computador, utilizando como ferramenta os simuladores comerciais Aspen PlusTM e DynamicsTM, ambos versão 10.2, da Aspen technology Inc. O motivo da escolha por esses simuladores foi o fato da Trikem S.A. (patrocinador do estudo) possuir a licença destes. Entretanto, é importante lembrar que os dados obtidos via simulação foram comparados com àqueles fornecidos pelo sistema real. Ou seja, foi realizada uma validação do resultado teórico.

4.1 PROCESSO INDUSTRIAL

Industrialmente, misturas azeotrópicas importantes são separadas usando solventes que formam azeótropos heterogêneos com as espécies a serem separadas. Widagdo e Seider (1996) citam, por exemplo, a utilização de benzeno (substituído por ciclohexano) na desidratação de etanol aquoso e a utilização de éter isopropílico para desidratação de misturas aquosas de isopropanol.

Conforme já citado, a coluna em estudo não apresenta necessidade de introdução de um solvente para propiciar a separação dos componentes. Apesar de seu comportamento ser semelhante ao de uma coluna de destilação azeotrópica heterogênea, o seu comportamento é inusitado, pois praticamente toda a alimentação é um *entrainer*, o que a torna diferente das demais colunas e faz com que seu estudo seja mais difícil de ser analisado. Entretanto, antes da apresentação detalhada desta coluna, iremos iniciar com a descrição do processo onde a coluna está inserida.

O processo de produção do MVC usado na TRIKEM S.A. (Unidade de Policloreto de Vinila, UPVC) é o de oxicloração do etileno (C_2H_4) com o ácido clorídrico (HCl). O principal resultado é a formação de 1,2-EDC. A etapa seguinte do processo é a pirólise (craqueamento) do 1,2-EDC para produzir MVC e HCl. A Figura 4.1 apresenta um esquema simplificado das principais etapas para a produção de MVC. De acordo com Kirk-Othmer (1997), quando comparado com o processo de cloração direta, o processo de oxicloração é caracterizado por um maior custo de investimento, maior custo operacional e menor pureza do 1,2-EDC produto. Entretanto, o uso do processo de oxicloração é

reconhecido pela necessidade da recuperação de HCl gerado no craqueamento do 1,2-EDC.

Na etapa de oxicloração, o C_2H_4 reage com o HCl e com o oxigênio do ar, para produzir 1,2-EDC, na presença de um leito catalítico fluidizado. O 1,2-EDC produzido é purificado e segue para a área de craqueamento do 1,2-EDC em MVC e HCl.

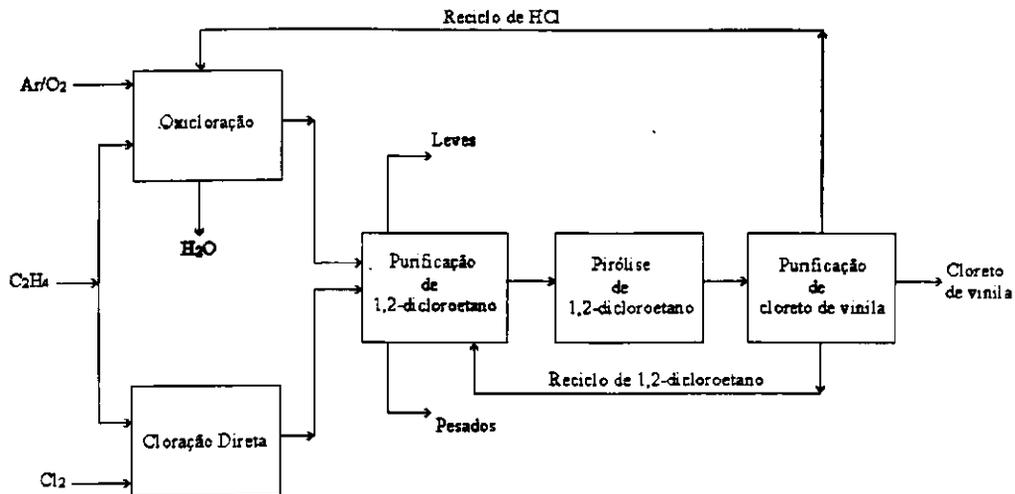


Figura 4.1 – Principais etapas de produção de monocloreto de vinila

A coluna de destilação em estudo nesta dissertação, está localizada na área de purificação de 1,2-EDC, a qual encontra-se em destaque na Figura 4.2. A área de purificação é constituída, basicamente, de três colunas de destilação: a primeira torre recebe 1,2-EDC da área de oxicloração, e sua função é desidratar o 1,2-EDC, bem como eliminar os componentes mais leves; a segunda torre é projetada para remover impurezas de alto ponto de ebulição e produzir o 1,2-EDC adequado para pirólise na área de craqueamento; a terceira torre é projetada para concentrar os hidrocarbonetos clorados pesados e recuperar o 1,2-EDC contido na corrente da base da segunda coluna.

A coluna de destilação, a qual é chamada neste trabalho de coluna de destilação azeotrópica heterogênea não convencional, é uma torre de destilação em aço carbono, contendo um total de 70 bandejas do tipo valvuladas. Conforme já foi citado, esta torre é projetada para remover água e hidrocarbonetos clorados de baixo ponto de ebulição em relação ao 1,2-EDC.

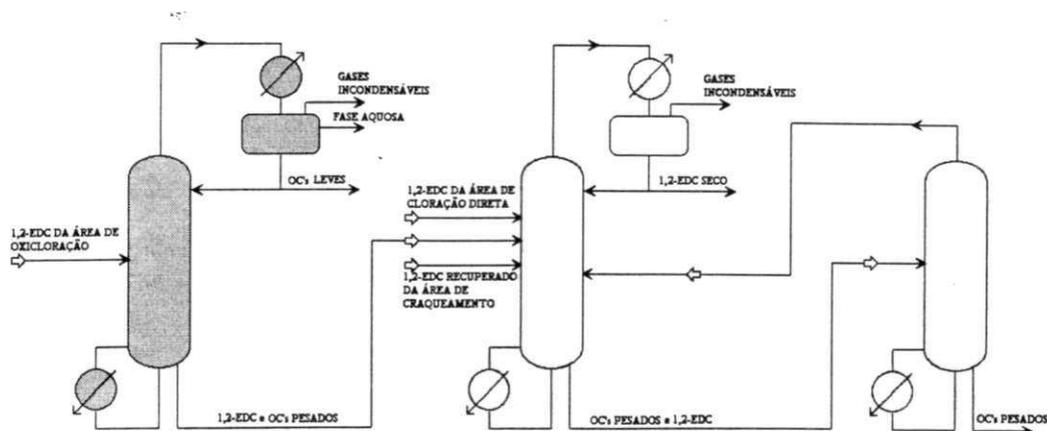


Figura 4.2– Fluxograma esquemático da área de purificação do 1,2-EDC

De acordo com a literatura, a água forma azeótropo de mínimo ponto de ebulição com o 1,2-EDC e outros hidrocarbonetos clorados de baixo ponto de ebulição. No capítulo anterior foram apresentados alguns diagramas T-xy dos binários presentes na coluna que confirmam esta afirmativa. Desta forma, embora o ponto de ebulição da água (100°C), na pressão atmosférica, seja maior que o do 1,2-EDC (83°C), a água é removida juntamente com o produto de topo da coluna, pois esta corrente apresenta comportamento azeotrópico.

Os vapores de topo são condensados e resfriados no condensador, e fluem para o vaso de refluxo da coluna. O vaso de refluxo contém uma chicana interna que é projetada para separar a fase orgânica mais densa da fase aquosa. A fase orgânica é bombeada de volta para a torre sob controle de nível, mantendo uma razão de refluxo (em geral, quando se trata de destilação azeotrópica, a razão de refluxo é a razão entre a vazão de destilado e a vazão de alimentação) constante. A fase aquosa decantada do vaso de refluxo é drenada para tratamento de efluentes, Figura 4.3.

A coluna foi considerada como uma coluna de destilação azeotrópica heterogênea não convencional, porque apesar de exibir um comportamento azeotrópico no interior da coluna, não se faz necessário a adição de um *'entrainer'* para efetuar a separação dos componentes, ou seja, este agente já está presente na alimentação.

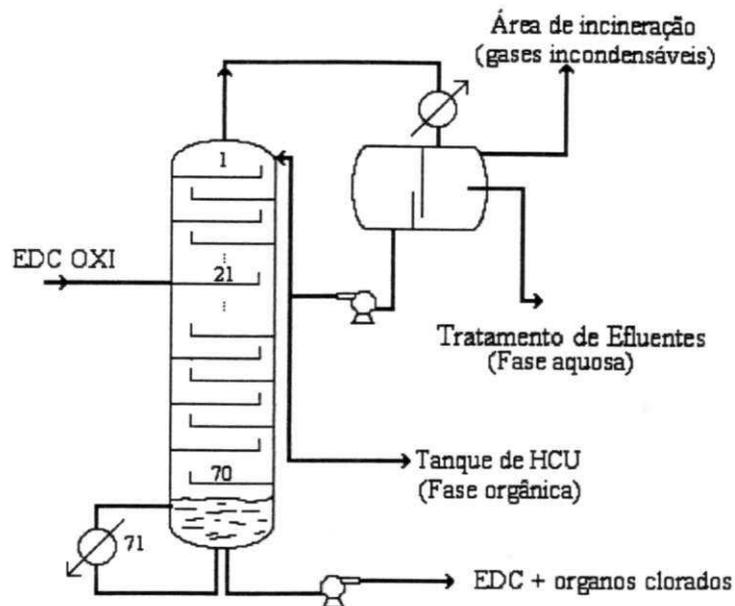


Figura 4.3 – Fluxograma esquemático da coluna de desidratação do 1,2-EDC

4.2. MODELO DE DESTILAÇÃO

Conforme a descrição do processo da coluna de destilação foi escolhido a rotina RadFracTM. Essa rotina é um modelo rigoroso de simulação que engloba todos os tipos operações de múltiplos estágios de frações vapor-líquido. Nessas operações estão incluídas:

- Destilação Ordinária
- Absorção
- *Reboiled Absorption*
- *Stripping*
- *Reboiled Stripping*
- Destilação Extrativa e Azeotrópica

A rotina RadFrac é adequada para:

- Sistemas de duas fases
- Sistemas de três fases
- Sistemas com pontos de ebulição próximos
- Sistemas que exibem fase líquida fortemente não ideal

Essa rotina detecta e reconhece uma fase de água livre ou fase de um segundo líquido em qualquer lugar na coluna. O RadFrac assume estágios de equilíbrio e pode ser especificado eficiências de Murphree ou de Vaporização. Essas eficiências podem ser manipuladas para adaptar-se ao desenvolvimento da planta. Neste trabalho foi usado a eficiência de Murphree, que é definida na equação 4.1.

$$Eff_{i,j}^M = \frac{y_{i,j} - y_{i,j+1}}{K_{k,j}x_{i,j} - y_{i,j+1}} \quad 4.1$$

Onde,

K = Constante de equilíbrio

x = Fração molar líquida

y = Fração molar vapor

$Eff_{i,j}^M$ = Eficiência de Murphree

Devido a dificuldade em representar a coluna real através da rotina RadFracTM usando o sistema *overhead* (condensador e decantador inseridos na rotina), foi usado o modelo *reboiled absorption* acrescentado um condensador (modelo *Heater*TM da Aspen) e um decantador (modelo *Decanter*TM da Aspen).

O modelos *Heater* desenvolve cálculos de uma fase simples ou de multi fases:

- Calcula o ponto de bolha e de orvalho;
- Remove ou adiciona uma quantidade de calor especificada pelo usuário;
- Compara os graus de superaquecimento ou subresfriamento;
- Determina a carga de aquecimento ou resfriamento requerido para alcançar uma certa fração de vapor

E o modelo *Decanter*, simula decantadores, vasos *knock-out* e outros separadores de estágio simples sem uma fase vapor. O *Decanter* pode executar:

- Cálculos de equilíbrio líquido-líquido e
- Cálculos de líquido-água livre

O modelo *Decanter* pode calcular o coeficiente de distribuição líquido-líquido usando:

- Um modelo de coeficiente de atividade
- Uma equação de estado capaz de representar duas fases líquidas
- Uma sub-rotina Fortran especificada pelo usuário
- Uma correlação para coeficientes com especificação do usuário

Por apresentar fase vapor no decantador da coluna em questão foi modelado inicialmente um modelo *Flash3* (que considera a formação de duas fases líquidas e uma vapor). No entanto, durante as simulações no estado estacionário (Aspen PlusTM) não foi detectada fase vapor, sendo assim optou-se por simular o decantador com o modelo *Decanter*. A corrente de vapor na planta tem uma vazão ínfima comparada com as vazões das duas fases líquidas, o que pode ser considerada como um alívio do vaso decantador.

Já o sistema da base da coluna RadFrac não apresentou problemas, nesse sistema o modelo assumiu:

- não há arraste entre as fases;
- e se for escolhido o tipo de refeedor como termosifão, o efeito dinâmico não é modelado, ou seja, é instantâneo.

4.3 MODELO TERMODINÂMICO

Reid *et al.* (1987) apresentam uma discussão sobre qual modelo termodinâmico para cálculo do coeficiente de atividade, γ , é o mais adequado para o equilíbrio líquido-líquido. Renon *et al.* (1971) defenderam a aplicação da equação NRTL para o equilíbrio líquido-líquido; Anderson e Prausnitz (1980) têm defendido a aplicação da equação UNIQUAC; muitos outros artigos fornecem discussões similares. Independente de qual equação seja utilizada, deve-se ter muito cuidado ao determinar os parâmetros a partir dos dados experimentais. Sempre que possível, tais parâmetros devem vir a partir dos dados binários de solubilidade de ambos os componentes.

A partir das simulações estacionárias utilizando-se o simulador comercial Aspen Plus™ observou-se algumas dificuldades na adequada reprodução da concentração de clorofórmio na corrente da base desta coluna. O problema pode ser parcialmente explicado pelas baixíssimas concentrações envolvidas, da ordem de algumas dezenas de ppm. Foram testados vários modelos termodinâmicos disponíveis no Aspen Plus™, no intuito de verificar suas respostas quanto a concentração de tetracloreto de carbono e, especialmente clorofórmio, na corrente da base da coluna em estudo, foram eles:

NRTL: NRTL (Renon) com fase gás ideal e Lei de Henry

NRTL-2: NRTL (Renon) com fase gás ideal e Lei de Henry. Usando um segundo conjunto de parâmetros binários

NRTL-NTH: NRTL (Renon), equação de estado Nothnagel com Lei de Henry

NRTL-HOC: NRTL (Renon), equação de estado Hayden-O'Connell com Lei de Henry

NRTL-RK: NRTL (Renon), equação de estado Redlich-Kwong com Lei de Henry

UNIF-DMD: UNIFAC modificado por Dortmund

UNIF-LBY: UNIFAC modificado por Lyngby

UNIF-HOC: UNIFAC, equação de estado Hayden-O'Connell com Lei de Henry

UNIF-LL: UNIFAC para sistemas líquido-líquido com equação de estado Redlich-Kwong e Lei de Henry

UNIFAC: UNIFAC com equação de estado Redlich-Kwong e Lei de Henry

UNIQ-NTH: UNIQUAC, equação de estado Nothnagel com Lei de Henry

UNIQ-HOC: UNIQUAC, equação de estado Hayden-O'Connell com Lei de Henry

UNIQ-RK: UNIQUAC, equação de estado Redlich-Kwong com Lei de Henry

UNIQUAC: UNIQUAC com fase gás ideal e Lei de Henry

UNIQ-2: UNIQUAC, com fase gás ideal e Lei de Henry. Usando um segundo conjunto de parâmetros binários

A Tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos com a simulação dos diferentes modelos termodinâmicos citados acima.

Os resultados obtidos podem ser analisados da seguinte forma:

- Os modelos UNIF-HOC, UNIF-LL, UNIF-LBY e UNIFAC geraram valores muito baixos de clorofórmio na base da coluna.

- Todos os modelos UNIQUAC mostraram-se bastante incoerentes, apresentando valores de clorofórmio mais altos que os valores de tetracloreto na base e o inverso no topo (exceto para o modelo UNIQ-NTH). Esta situação é oposta à esperada e observada na prática.
- Os modelos NRTL-NTH, NRTL-HOC, NRTL-RK, NRTL, NRTL-2 e UNIF-DMD apresentaram resultados coerentes tanto para clorofórmio quanto para tetracloreto de carbono, para ambos os produtos da coluna.

Tabela 4.1 – Dados de composição usando diferentes modelos termodinâmicos

| MODELOS TERMODINÂMICOS | | BASE (ppm) | | TOPO (%) | |
|---------------------------|-----------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|
| | | CHCl ₃ | CCl ₄ | CHCl ₃ | CCl ₄ |
| NRTL | NRTL | 34,7 | 2074,8 | 59,3 | 34,5 |
| | NRTL-2 | 34,7 | 2074,8 | 59,3 | 34,5 |
| | NRTL-NTH | 93,4 | 2033,8 | 57,7 | 35,6 |
| | NRTL-HOC | 87,4 | 2038,7 | 57,9 | 35,5 |
| | NRTL-RK | | | | |
| UNIFAC | UNIF-DMD | 82,2 | 2052,7 | 57,8 | 34,9 |
| | UNIF-LBY | 8,7 | 2124,7 | 60,27 | 33,1 |
| | UNIF-HOC | 0,0045 | 2157,7 | 60,28 | 32,2 |
| | UNIF-LL | 0,0043 | 2458,6 | 60,24 | 32,3 |
| | UNIFAC | 0,0039 | 2159,4 | 60,25 | 32,2 |
| UNIQUAC | UNIQ-NTH | 6,8 | 3198,0 | 60,08 | 2,7 |
| | UNIQ-RK | 1868,2 | 744,1 | 7,96 | 71,9 |
| | UNIQ-HOC | 1883,2 | 742,8 | 7,55 | 72,1 |
| | UNIQUAC | 1763,9 | 809,0 | 10,91 | 70,2 |
| | UNIQ-2 | 1795,4 | 783,8 | 10,01 | 70,8 |

A Figura 4.4 apresenta uma comparação dos dados obtidos nas simulações (foram plotados apenas os modelos com resultados aparentemente mais consistentes para clorofórmio e para tetracloreto de carbono).

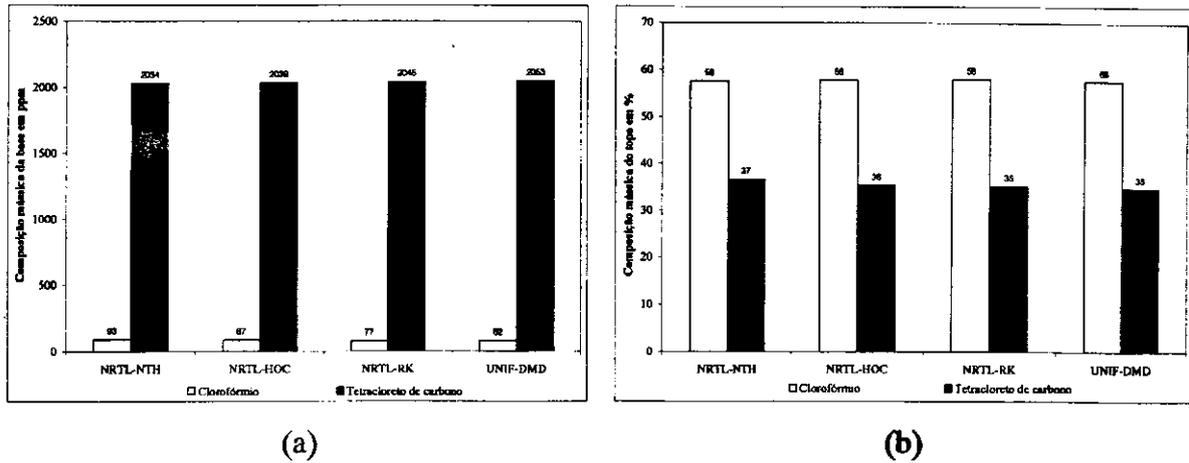


Figura 4.4 – Dados comparativos dos modelos termodinâmicos. a) Composição da base; b) Composição do topo.

O modelo adotado para as simulações foi NRTL-HOC. Portanto, para representação do equilíbrio entre as fases líquido-líquido-vapor (ELLV) utilizou-se uma modelagem do tipo γ - ϕ . O valor do coeficiente de atividade foi determinado a partir da equação NRTL, equação 4.2.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^C (\tau_{ji} G_{ji} x_j)}{\sum_{k=1}^C (G_{ki} x_k)} + \sum_{j=1}^C \left[\frac{(x_j G_{ij})}{\sum_{k=1}^C (G_{kj} x_k)} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^C (x_k \tau_{kj} G_{kj})}{\sum_{k=1}^C (G_{kj} x_k)} \right) \right] \quad 4.2$$

onde,

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

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

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

$$\tau_{ii} = 0$$

$$G_{ii} = 1$$

$$a_{ij} \neq a_{ji}$$

$$b_{ij} \neq b_{ji}$$

$$c_{ij} \neq c_{ji}$$

$$d_{ij} \neq d_{ji}$$

Os parâmetros binários a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} , d_{ij} , e_{ij} e f_{ij} podem ser determinados através de regressão de dados EVL e/ou ELL.

Apesar da coluna trabalhar a baixa pressão, a fase vapor foi considerada não-ideal pelos motivos citados acima. Para cálculo do coeficiente de fugacidade foi usada a equação de estado Hayden-O'Connell, equação 4.3.

$$Z_m = 1 + \frac{B_p}{RT} \quad 4.3$$

onde,

$$B_p = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij}(T)$$

$$B_{ij} = (B_{free-nonpolar})_{ij} + (B_{free-polar})_{ij} + (B_{metastable})_{ij} + (B_{bound})_{ij} + (B_{chem})_{ij}$$

Os coeficientes $B_{free-nonpolar}$, $B_{free-polar}$, $B_{metastable}$, B_{bound} e B_{chem} , são calculados em função da ligação química das espécie e da polaridade da espécie.

Para determinação da pressão de vapor, do calor latente de vaporização e da densidade dos componentes puros, foram utilizadas as equações de Antoine modificada, Watson e Rackett modificada, respectivamente. As propriedades dos componentes puros e parâmetros binários foram obtidos através do banco de dados da Aspen Technology, Inc.

Em relação à termodinâmica, o modelo utilizado resultou em uma reprodução eficiente do ELLV observado na prática. Isto pode ser comprovado pelos valores previsto para o ponto de azeotropia, os quais foram muito próximos dos dados experimentais encontrados na literatura (Azeotropic Data III, 1973). A Tabela 4.2 apresenta os principais azeótropos formados.

A Figura 4.5 apresenta os diagramas T-xy dos principais binários azeotrópicos formados no interior da coluna, a pressão de 1 atm. Nota-se que em todos os gráficos existem uma região larga de miscibilidade com pontos azeotrópicos de mínimo ponto de ebulição.

Tabela 4.2 – Comparação dos dados azeotrópicos experimentais e teóricos

| Sistema Binário água e: | Ponto de Ebulição Azeotrópico ¹ , K | | | H ₂ O (% peso) | | |
|--------------------------|--|--------------------|----------|---------------------------|--------------------|----------|
| | Ref ² | Aspen ³ | Erro (%) | Ref ² | Aspen ³ | Erro (%) |
| 1,2-Dicloroetano | 345 | 347 | 0,5 | 9,2 | 9,6 | 4,0 |
| Tetracloroeto de carbono | 339 | 340 | 0,2 | 4,1 | 4,0 | 2,4 |
| Clorofórmio | 329 | 329 | 0,0 | 2,8 | 2,6 | 7,1 |

¹ Pressão de 1 atm

² Referência: Azeotropic Data - III, Advances in Chemistry Series 116, American Chemical Society, 1973

³ Simulador ASPEN PLUS (Advanced System for Process Engineering; Aspen Technology, Inc.)

A Figura 4.6 apresenta um esquema do caminho percorrido pelas correntes líquida e de vapor ao longo da coluna. Através desta Figura será descrito o comportamento azeotrópico da coluna de destilação em estudo. É interessante lembrar que o ponto azeotrópico heterogêneo é caracterizado por ter uma única fase vapor em equilíbrio com duas fases líquidas e, que esta fase vapor tem a mesma composição que a fase líquida média.

A corrente de alimentação, representada pelo ponto A e na temperatura T_{FEED} , é uma mistura de 1,2-EDC saturado com água e outros orgânicos clorados. Esta corrente entra na coluna, cujo prato de alimentação está representado pelo ponto B. A composição do líquido tende para B' à medida que se aproxima do fundo da coluna, enquanto a composição do vapor, C, tende à composição do azeótropo à medida que sobe pela coluna (em direção a C').

Observou-se, durante as simulações, que o vapor de topo não alcança o ponto azeotrópico (V_{AZ}). Devido ao fato de que a concentração de H₂O na corrente que alimenta a coluna é muito menor que a concentração necessária para atingir o ponto azeotrópico com os orgânicos clorados contidos nessa corrente, o mesmo ocorre no interior da coluna. Então, como explicar a retirada da água como produto de topo e separação de duas fases líquidas no decantador? O vapor de topo (C'), mesmo não apresentando composição azeotrópica, quando resfriado à temperatura T_{COND} , até o ponto D, é separado em duas fases líquidas, representadas por E (fase orgânica) e F (fase aquosa), no decantador.

Do total da fase orgânica, 99,5% retorna para a coluna como refluxo, enquanto que a fase aquosa é totalmente descartada. O descarte de H₂O é suficiente por manter baixa a concentração deste componente ao longo da coluna, além de impedir o aparecimento de fase aquosa nos pratos.

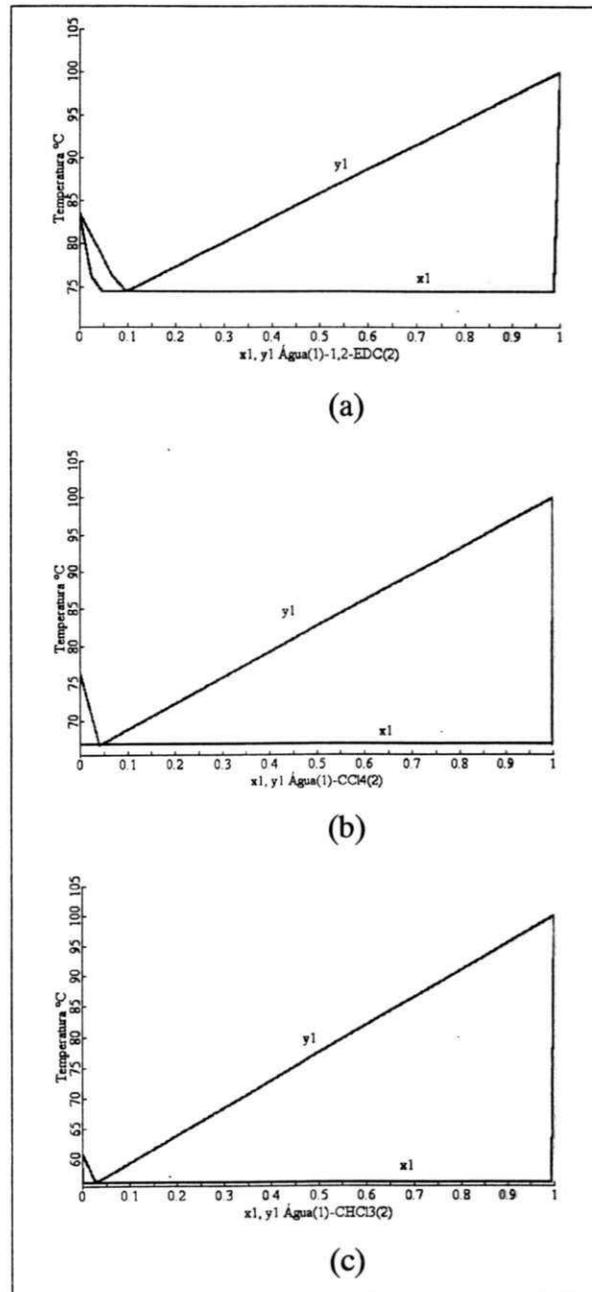


Figura 4.5 – Diagramas T-xy dos sistemas binários água e: a) 1,2-EDC; b) CCl₄; c) CHCl₃

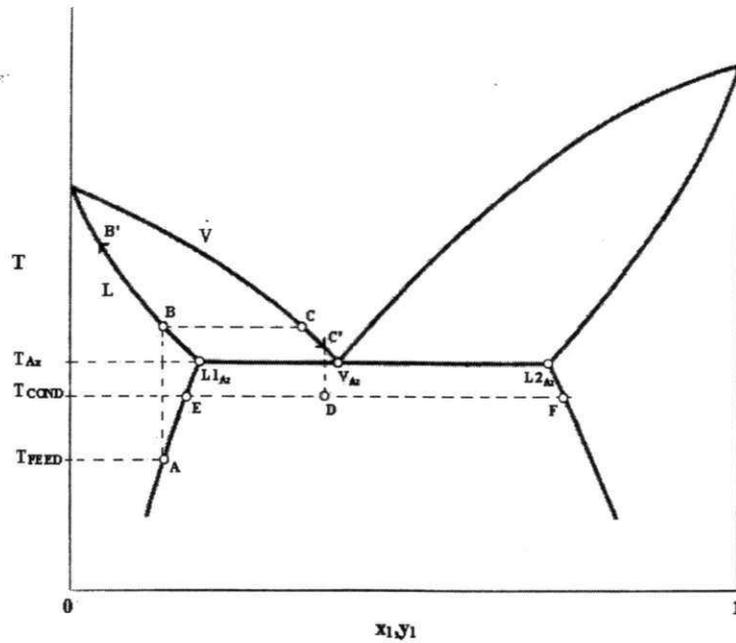


Figura 4.6 – Diagrama T-xy esquemático para o binário água(1) e 1,2-EDC

4.4 MODELO MATEMÁTICO

De acordo com Skogestad (1997), o comportamento estacionário e dinâmico de uma coluna de destilação real pode ser modelado usando um bom modelo de estágio de equilíbrio. Entretanto, bem antes desta afirmação, os modelos já eram representados por um estágio de equilíbrio genérico, apresentado na Figura 4.7. Normalmente, os estágios são numerados do topo para a base da coluna. O estágio 1 é a do prato superior da coluna e o estágio N (71) é o do refeedor. As equações MESH são definidas como:

M - Balanço de Massa (C equações para cada estágio)

$$\frac{d\bar{M}_j}{dt} = \bar{L}_{j-1} - \bar{L}_j - V_j + V_{j+1} + F_j$$

$$\frac{d(\bar{M}_j \bar{x}_{i,j})}{dt} = \bar{L}_{j-1} \bar{x}_{i,j-1} - (\bar{L}_j + \bar{K}_{i,j} V_j) \bar{x}_{i,j} + \bar{K}_{i,j+1} V_{j+1} \bar{x}_{i,j+1} + F_j z_{i,j}$$

E - Relação de Equilíbrio (C equações para cada estágio)

$$\bar{E}_{i,j} = y_{i,j} - \bar{K}_{i,j} \bar{x}_{i,j}$$

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

$$\sum_{i=1}^C y_{i,j} = 1 \quad \sum_{i=1}^C \bar{x}_{i,j} = 1$$

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

$$\frac{d(\bar{M}_j \bar{H}_j)}{dt} = \bar{L}_{j-1} \bar{H}_{j-1}^L - \bar{L}_j \bar{H}_j^L - V_j H_j^V + V_{j+1} H_{j+1}^V + F_j H_j^F + Q_j$$

Em geral, $\bar{K}_{i,j} = \bar{K}_{i,j}(T_j, P_j, \bar{x}_j, y_j)$, $H_j^V = H_j^V(T_j, P_j, y_j)$ e $\bar{H}_j^L = \bar{H}_j^L(T_j, P_j, \bar{x}_j)$. Se essas relações não forem contadas como equações e as suas propriedades não forem contadas como variáveis, cada estágio de equilíbrio é definido somente por $2C+3$ equações MESH. Se N , F_j , $z_{i,j}$, T_j^F , P_j^F e Q forem especificadas, o modelo é representado por $N(2C+3)$ equações algébricas simultâneas e $N(2C+3)$ variáveis de saída desconhecidas, e $\bar{x}_{i,j}$, $y_{i,j}$, \bar{L}_j , V_j e T_j são variáveis a ser calculada, onde as equações M, E e H são equações não-lineares.

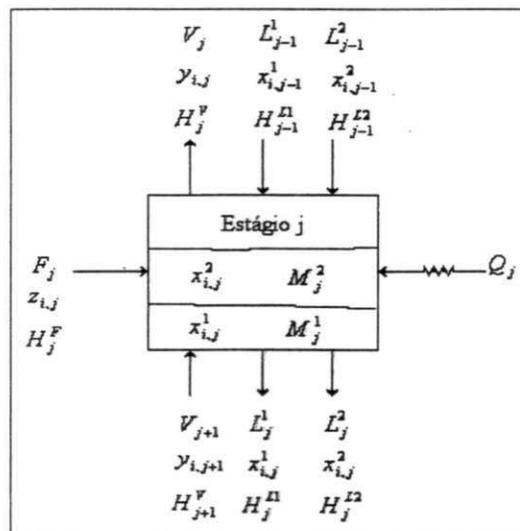


Figura 4.7 – Ilustração esquemática de um estágio em equilíbrio numa coluna de destilação azeotrópica heterogênea

4.4.1 MODELO PARA O ESTADO ESTACIONÁRIO

Para o estado estacionário, a taxa de variação (ou acúmulo) de massa e energia é igualada a zero. Diversos algoritmos para resolução das equações MESH têm sido

propostos pela literatura. Widagdo e Seider (1996) citam os trabalhos de Block e Hegner (1976), Ross e Seider (1980), Ferraris e Morbidelli (1981), Kovach e Seider (1987a e 1987b), Swartz e Stewart (1987), Baden e Michelsen (1987), Cairns e Furzer (1990a e 1990b) como sendo os principais.

Muitos desses algoritmos resolveram simultaneamente as equações MESH, usando o método de Newton modificado. As exceções são os trabalhos de Kovach e Seider (1987b) e Swartz e Stewart (1987). O primeiro trabalho usou o método *homotopy-continuation* e o segundo usou um método chamado de método *collocation*, citados em Widagdo e Seider (1996).

Neste trabalho foi usado o método de Wegstein, Aspen Technology, Inc. (2000), com dois laços aninhados de iteração (algoritmo denominado de *Inside-Out*). Os modelos de valores de K (razão de equilíbrio entre fases) e de entalpia são avaliados no laço externo, enquanto no laço interno são descritas as equações MESH. Através dessas equações, são obtidos os perfis de temperatura e composição da coluna.

De acordo com Perry *et al.* (1999), o método *inside-out* funciona da seguinte maneira. As equações MESH são resolvidas em um laço interno usando equações simplificadas e aproximadas para valores de K e de entalpias. As constantes destas equações são determinadas e atualizadas a partir de equações rigorosas, através de um laço externo, usando as composições e as temperaturas calculadas no laço interno. A frequência de atualização é determinada pela convergência do laço interno. Assim, o método é referenciado como método *inside-out*. As variáveis da iteração do laço externo são as constantes das equações aproximadas através dos dados das propriedades termodinâmicas do laço interno. As variáveis da iteração para o laço interno são relacionadas aos fatores de *stripping* do estágio j, $\frac{K_{i,j}V_j}{L_j}$, para os i componentes, que empregam parâmetros de volatilidade e de energia.

De forma geral, os cálculos do laço interno utilizam características computacionais semelhantes àsquelas utilizadas pelos métodos do ponto de bolha (BP), sum-rates (SR) e

correção simultânea (SC), para computar temperaturas do estágio, composições e vazões. A descrição completa destes três métodos pode ser encontrada em Henley e Seader (1981). O método *inside-out* tira proveito das seguintes características:

- as volatilidades relativas variam de iteração à iteração muito menos do que os valores de K ;
- a entalpia de vaporização varia de iteração à iteração muito menos do que entalpias das fases;
- e os fatores de *stripping* do componente combinam efeitos da temperatura e dos fluxos de líquido e vapor em cada estágio.

O método de Wegstein é usado para soluções de equações da forma: $x_{k+1} = g(x_k)$. No método de Wegstein limitado, um parâmetro de aceleração q é calculado para cada variável através da equação 4.4.

$$q = \frac{s}{s-1} \quad 4.4$$

onde,

$$s = \frac{G(x_k) - G(x_{k-1})}{x_k - x_{k-1}}$$

x = variável estimada

$G(x)$ = resultado calculado do valor da variável

k = número de iteração

A nova estimativa é calculada por Wegstein através da equação 4.5.

$$x_{k+1} = qx_k + (1-q)G(x_k) \quad 4.5$$

O efeito de q na convergência é:

| q | Convergência |
|-------------|---------------------|
| $q < 0$ | Aceleração |
| $q = 0$ | Substituição Direta |
| $0 < q < 1$ | Amortecimento |

4.4.2 MODELO DINÂMICO

No modelo dinâmico as equações MESH não são igualadas a zero, ou seja, são considerados os acúmulos de massa e energia em cada prato. Diversos algoritmos tem sido desenvolvidos para realização de simulações dinâmicas (Rovaglio e Doherty, 1990; Wong *et al.*, 1991). Boston *et al.* (1980), citado em Ranzi *et al.* (1988), sugeriram uma variação do algoritmo *inside-out* previamente aplicada para a solução do problema no estado estacionário. Seguindo esse caminho, é possível distinguir entre variáveis do laço externo (equações diferenciais) e as variáveis do laço interno (equações algébricas). Entretanto, Gani *et al.* (1986), resolveu simultaneamente, todo o sistema de equações diferenciais ordinárias, enquanto, os subconjuntos de equações algébricas foram resolvidos separadamente.

A simulação desenvolvida neste trabalho foi realizada com auxílio do simulador Aspen DynamicsTM. Para a simulação, foi desprezado o *holdup* da fase vapor, devido ao fato da coluna operar com pressão baixa. A equação de Francis (equação 4.6) foi usada para obtenção da relação entre o *holdup* líquido do prato e a vazão de líquido que deixa este prato.

$$Q_L = K_w L_w h_c^{1.5} \quad 4.6$$

onde,

Q_L = fluxo volumétrico líquido do estágio

K_w = Constante do vertedouro

L_w = Comprimento total do vertedouro

h_c = Altura do transbordo do líquido no vertedouro

A altura do transbordamento (h_c), equação 4.7, é a diferença entre a altura do líquido no prato (h_i) e a altura do vertedouro (h_w). A altura do líquido, equação 4.8, é a razão do *holdup* volumétrico líquido (M_v) pela área ativa do prato (A).

$$h_c = h_i - h_w \quad 4.7$$

$$h_i = \frac{M_v}{A} \quad 4.8$$

O método de integração usado foi o de Euler implícito, com passo variável, o qual combina a vantagem de velocidade do Euler implícito e a robustez de integradores de passos variáveis como GEAR. O método usado pela Aspen Technology Inc. apresenta as seguintes vantagens:

- Pode variar tamanho de passos durante a simulação;
- Mantém a exatidão de acordo com a estratégia do controle de erro;
- Para diversas simulações dinâmicas, consome menos tempo computacional do que com a opção de passo fixo;
- Para muitas simulações dinâmicas, fornece resultados mais exatos durante condições altamente transientes do que a opção de passo fixo.

A equação usada pelo método de Euler implícito é apresentada na equação 4.9.

$$y(t+h) = y(t) + h \cdot \frac{d}{dt} y(t+h) \quad 4.9$$

Onde,

h = incremento do passo de integração

$y(t)$ = valor da variável de estado no tempo t

$y(t+h)$ = valor da variável de estado no tempo $t+h$

$\frac{d}{dt} y(t+h)$ = derivada da variável de estado no tempo $t+h$

5 SIMULAÇÃO ESTACIONÁRIA

De acordo com Skogestad (1997), a base para entender a dinâmica e controlar as especificações de uma coluna de destilação é ter conhecimento detalhado do seu comportamento no estado estacionário. Além disso, para iniciar o estudo do comportamento dinâmico de qualquer equipamento, é necessário dispor das condições iniciais, as quais são obtidas a partir de simulações no estado estacionário. Desta forma, este item apresenta os resultados obtidos para o estado estacionário.

Conforme citado, as simulações no estado estacionário foram realizadas utilizando o simulador Aspen PlusTM versão 10.2. Em função das características da coluna, utilizou-se a rotina RadFracTM, pelo fato da mesma apresentar um modelo de destilação multicomponente rigoroso. Além disto, foi exigido que a rotina realizasse o teste de verificação de duas fases líquidas em cada prato da coluna.

5.1 VALIDAÇÃO DO MODELO

Conforme citado nos itens anteriores, a condensação dos vapores de topo da coluna dá origem a duas fases líquidas, as quais são separadas no decantador. Desta forma, para uma representação mais próxima da realidade optou-se por utilizar dois blocos em separado: a coluna e o decantador. A Figura 5.1 mostra o esquema utilizado pelo Aspen PlusTM.

Para satisfazer à condição de dois blocos em separado, a coluna foi modelada como um bloco *Reboiled Absortion*. Neste caso, a liberdade do modelo (equações MESH) é reduzida a unidade. A Figura 5.1 apresenta as condições utilizadas para a simulação do caso base e, conforme pode ser observado, o único grau de liberdade da coluna foi

eliminado pela fixação da carga térmica do refeedor. Convencionou-se de caso base aquele utilizado para validação dos resultados obtidos via simulação (comparação com os dados reais). Para todas as simulações realizadas, os resultados obtidos mostraram que não há a formação de duas fases líquidas em nenhum dos pratos da coluna.

A coluna simulada possui 70 estágios, numerados de cima para baixo, mais o refeedor. Ou seja, o estágio 71 é o refeedor da torre. Alimentação é realizada no prato 21.

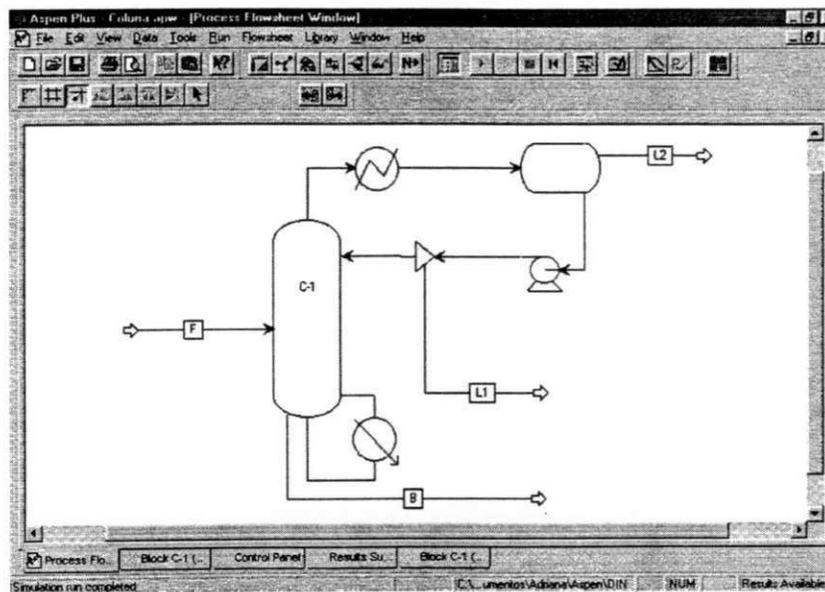


Figura 5.1 – Fluxograma do modelo estacionário

Para determinar a eficiência dos pratos o mesmo sistema foi simulado utilizando um modelo de estágio de não-equilíbrio, o qual está implementado através da rotina RateFrac™ do Aspen Plus™. O valor encontrado para eficiência dos pratos foi aproximadamente 85 % na zona de esgotamento e 80 % na zona de retificação. Considerando que a coluna real apresenta problemas de corrosão nos primeiros pratos acima do prato de alimentação, adotou-se uma eficiência de 70 % na parte crítica da coluna, que vai do estágio 1 até o estágio 24, e uma eficiência de 85 % nos demais estágios. Através de várias simulações variando o valor da eficiência, verificou-se que as mudanças eram muito discretas, o que não era relevante no sentido da validação dos resultados. Os perfis de temperatura e de composição praticamente não apresentaram

mudanças significativas. Vale salientar que os mesmos dados da coluna real foram utilizados nas simulações.

Na planta, a alimentação é composta basicamente por 17 componentes: 1,1-dicloro etano, 1,2-dicloro etano, 2-cloro butadieno, 2-cloro etanol, água, benzeno, tetracloreto de carbono, CIS-1,2-dicloro etileno, cloral, cloreto de etila, clorofórmio, monocloreto de vinila, 1,1,1,2-tetracloroetano, tetracloroetileno, TRANS-1,2-dicloro etileno, 1,1,2-tricloroetano, tricloroetileno. A análise é realizada no laboratório da Trikem S.A. por cromatografia. Porém, para as simulações, tanto estacionária como dinâmica, foram considerados apenas 4 componentes. Este procedimento foi adotado com objetivo de diminuir os problemas de convergência (tempo muito longo ou divergência) observados no início das simulações, pois além do modelo matemático da coluna ser altamente não linear, o teor de alguns componentes neste problema eram muito reduzido.

Os componentes escolhidos para participarem das simulações foram: 1,2-EDC, H₂O, CCl₄ e o CHCl₃. A escolha do 1,2-EDC é plenamente justificada pelo fato da alimentação ser constituída, em média, por 98 % deste componente, o que caracteriza operação com coluna de alta pureza. Isto significa que os demais componentes estão em pequenas concentrações; porém, alguns destes componentes, mesmo em pequenas concentrações, são muito importantes para o processo. Por exemplo, a H₂O também deve ser considerada um dos principais componentes, pois é este componente que dá origem às características azeotrópicas ao processo.

O CCl₄, além de ser o principal componente em estudo, está entre os que têm maiores concentrações na corrente de alimentação. Por sua vez, o CHCl₃ também apresenta concentração considerável na corrente de alimentação, mas sua importância se deve ao fato de que este componente é indesejável em concentrações maiores que 400 ppm na base da coluna, sem mencionar que a maior parte da composição do produto de topo é composta por este componente.

Sendo assim, esses componentes foram escolhidos por terem maior representatividade na composição, ou seja, cada componente escolhido tem uma importância específica no comportamento da coluna. A Tabela 5.2 apresenta a composição

de cada componente na alimentação, para as condições operacionais mostradas na Tabela 5.1. A Figura 5.2 apresenta o perfil de composição para cada um dos 4 componentes, para as condições operacionais descritas nas Tabelas 5.1 e 5.2. Observando a Figura 5.2 como um todo, percebe-se que a região de maior transferência de massa localiza-se acima do prato de alimentação.

Tabela 5.1 – Dados operacionais

| DESCRIÇÃO | UNIDADE | VALOR |
|---------------------------------|-----------|------------------|
| Vazão de Alimentação | Kg/h | 19.680 |
| Temperatura de Alimentação | °C | 30 |
| Pressão de Alimentação | Atm (abs) | 2 |
| Carga do Refervedor | Kcal/h | $2,1 \cdot 10^6$ |
| Pressão no topo da coluna | Atm (abs) | 1 |
| Pressão na base da coluna | Atm (abs) | 1,35 |
| Vazão de retirada de leves (L1) | Kg/h | 69 |

Tabela 5.2 – Dados de composição da alimentação

| COMPONENTE | EXPERIMENTAL | SIMULADO ¹ |
|-------------------|--------------------|-----------------------|
| 1,2-EDC | 0,9812 | 0,9906 |
| CCl ₄ | 0,003239 | 0,003270 |
| CHCl ₃ | 0,002115 | 0,002135 |
| H ₂ O | 0,004 ² | 0,004038 |
| Somatório | 0,990554 | 1 |

¹ Os valores iniciais da composição da alimentação simulado foram os mesmos experimentais, porém, o simulador normaliza para a unidade.

² Não é realizada na rotina de análises da empresa a análise de umidade, desta forma foi estimada a concentração de água na corrente de alimentação, com uma margem de segurança, baseada na solubilidade deste no 1,2-EDC. Uma vez que esta corrente é saturada com água na faixa de 0,025%.

Analisando o perfil de concentração do CCl₄, Figura 5.2, percebe-se claramente que este é o componente intermediário, pela inversão característica de concentração na zona de retificação. Outra observação é quanto ao grau de pureza do 1,2-EDC no prato de alimentação (prato 21), aproximadamente 97 %, o que caracteriza a coluna como uma coluna de alta pureza. Ou seja, a coluna utiliza 71 estágios para elevar a pureza da alimentação em aproximadamente 3 %, que é a concentração de 1,2-EDC na base da coluna. Já o comportamento do CHCl₃ é caracterizado pela curva monotônica da concentração, apresentando como local de maior concentração o topo da coluna. A H₂O encontra-se em pequenas concentrações ao longo da coluna, aproximando-se de zero nos

últimos estágios, o que confirma o comportamento azeotrópico que envolve a água e os demais componentes referidos anteriormente. Entretanto, na Figura 5.2 a concentração da H_2O foi prejudicada pela escala única utilizada para todos os componentes.

A Figura 5.2 não pode ser utilizada para validação dos resultados obtidos via simulação, uma vez que não se dispõe destes dados na planta. Desta forma, para dar início ao estudo do comportamento da coluna foi necessário validar o modelo através de outros procedimentos. Neste trabalho, foram utilizados dois parâmetros para validação do modelo: perfil de temperatura ao longo da coluna e composição da corrente dos extremos da coluna.

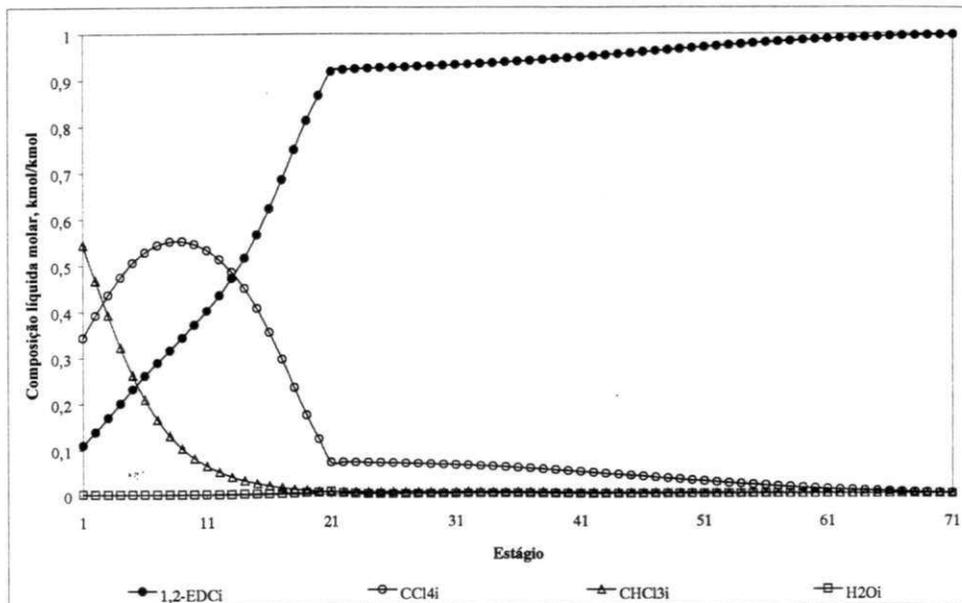


Figura 5.2 – Perfis de composição

A Figura 5.3 mostra a comparação entre os valores de temperatura encontrados via simulação e os dados apresentados pela planta (condições operacionais mostradas nas Tabelas 5.1 e 5.2). Infelizmente, a coluna não dispõe de muitos pontos de coleta do valor da temperatura. De qualquer forma, a Figura 5.3 mostra uma boa concordância entre estes pontos obtidos via simulação e àqueles fornecidos pela planta.

A Tabela 5.3 mostra a comparação para a composição das correntes dos extremos. Vale salientar que a corrente do topo, à qual a Tabela 5.3 se refere, é a corrente de HCU. A

comparação também mostra que existe uma concordância razoável entre os dados simulados e os dados reais (condições operacionais mostradas nas Tabelas 5.1 e 5.2). Para efeito de validação, considerou-se que o nível de concordância era satisfatório, de modo a permitir a continuação da análise do comportamento da coluna.

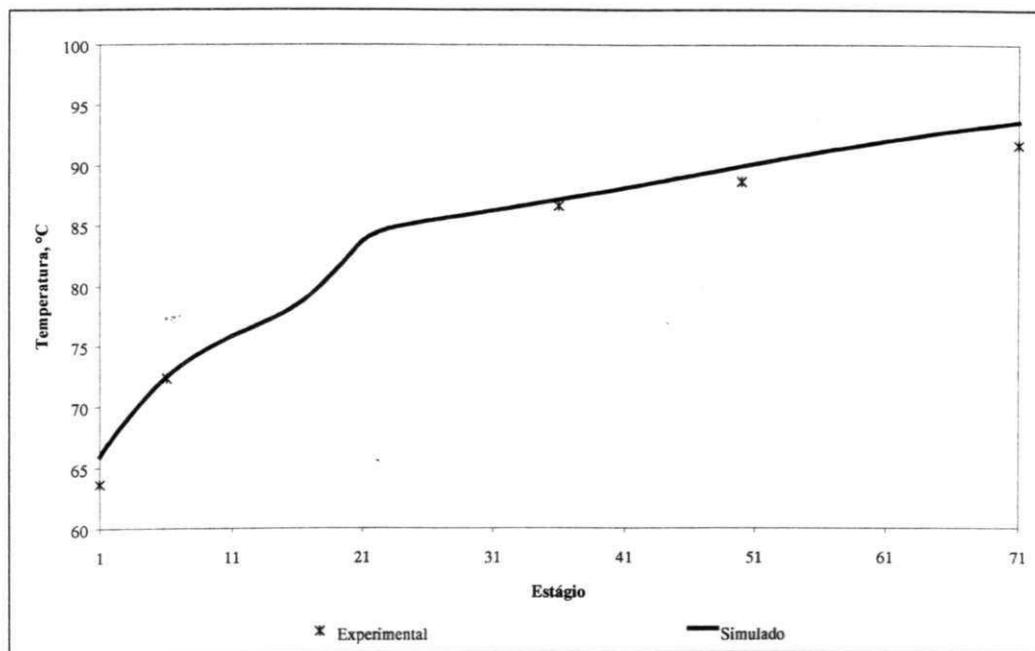


Figura 5.3 – Perfil de temperatura

Tabela 5.3 – Comparação dos dados de composição experimental e simulado

| LOCAL | COMPONENTE | EXPERIMENTAL* | SIMULADO |
|-----------|-------------------|---------------|----------|
| Base | 1,2-EDC | 0,9976 | 0,9979 |
| | CCl ₄ | 0,002067 | 0,002039 |
| | CHCl ₃ | 0,000276 | 0,000087 |
| Topo (L1) | 1,2-EDC | 0,13 | 0,07 |
| | CCl ₄ | 0,33 | 0,36 |
| | CHCl ₃ | 0,54 | 0,58 |

* Dados normalizados

Os dados utilizados na validação do modelo foram obtidos através de dados operacionais e analíticos de um dia de operação, no qual as correntes de alimentação e de vapor para o refeedor estavam constantes por 24 h. Ainda que a vazão de retirada de leves não estivesse constante, os resultados apresentados na Tabela 5.3 mostram que qualitativamente o comportamento da coluna é satisfatório, uma vez que a coluna real apresenta sérios problemas hidráulicos como: falta de bandejas e bandejas sem

borbulhadores. Portanto, não foi possível validar o modelo através de um plano de teste mais elaborado onde todas as variáveis manipuladas e de distúrbio estivessem constantes.

5.2 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Praticamente toda fase aquosa é separada no vaso decantador, de forma que no estado estacionário as variáveis manipuladas mais relevantes são: carga do refeedor e vazão de retirada de leves (L1). As variáveis de distúrbio são: carga de alimentação e composição de alimentação. Estas últimas são variáveis relevantes na planta, uma vez que têm influência significativa nos perfis da coluna. Considerando que a composição da alimentação é composta basicamente de 1,2-EDC, excluiu-se a composição do estudo através de uma análise de sensibilidade.

Portanto, o estudo estacionário através da análise de sensibilidade foi feito modificando as variáveis: vazão de retirada de leves, vazão de alimentação e carga térmica. Durante as simulações, apenas uma das variáveis foi modificada, enquanto as demais permaneceram constantes.

5.2.1 VAZÃO DE RETIRADA DE LEVES

A oscilação da concentração de CCl_4 na base da coluna é uma preocupação constante da unidade. Para controle de CCl_4 , hoje é realizada uma manipulação na vazão de retirada de leves e na carga térmica do refeedor da coluna. Sendo assim, é essencial conhecer as conseqüências dessas manipulações. As Figura 5.4 e Figura 5.5 mostram o efeito da variação da vazão de retirada de leves sob a composição de topo (HCU) e da base da coluna.

De acordo com a Figura 5.4, com o aumento da retirada de leves, há um aumento significativo na concentração do componente intermediário, CCl_4 , no topo da coluna, em detrimento da redução da concentração do componente mais volátil, CHCl_3 . A concentração de 1,2-EDC também aumenta, mas de modo menos representativo.

O aumento na concentração de CCl_4 e CHCl_3 observado na Figura 5.4 indica que a maior parte destes componentes está sendo retirada pelo topo, e não pela base, observação

esta confirmada pela Figura 5.5. No caso do CHCl_3 isto seria bem-vindo; por outro lado, a redução da concentração de CCl_4 também acontece, e de forma mais acentuada. Este comportamento é explicado pelo fato destes 2 componentes possuírem pontos de ebulição bem próximos.

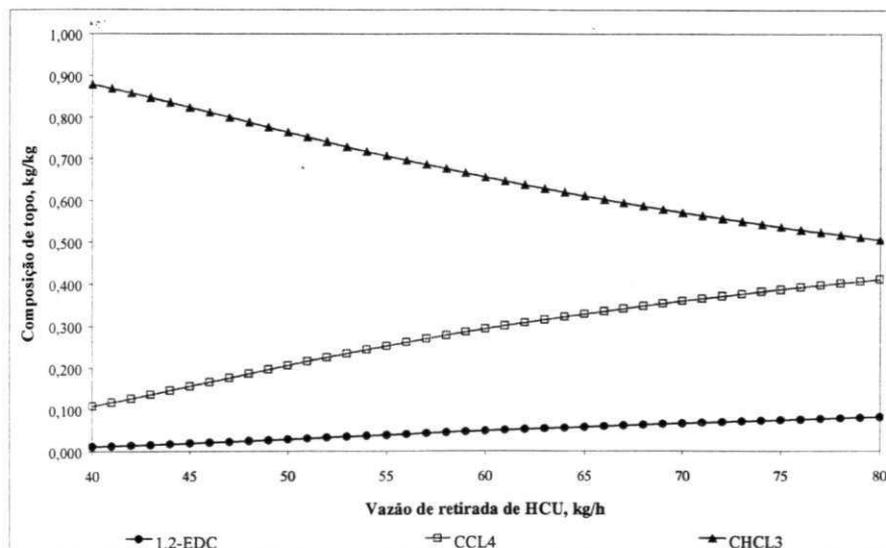


Figura 5.4 – Efeito da variação da vazão de retirada de leves sobre a composição de topo

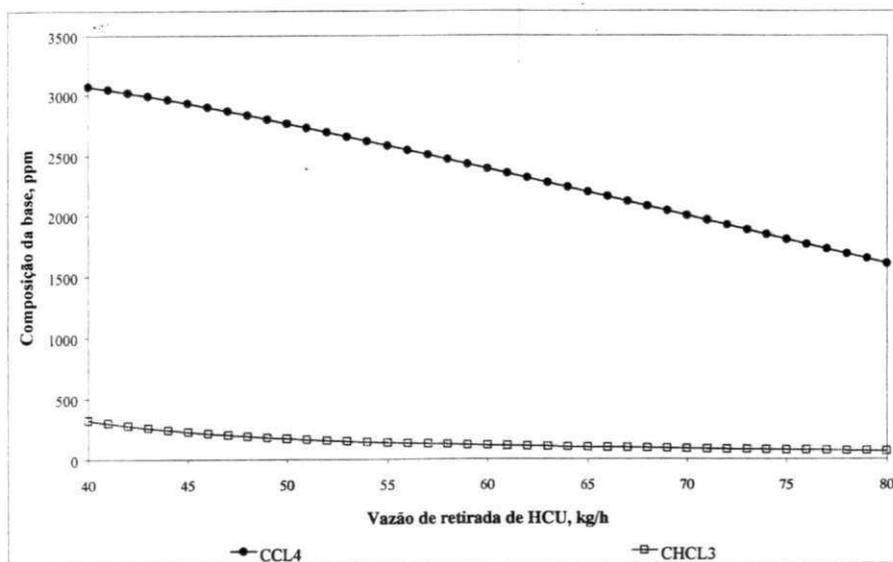


Figura 5.5 – Efeito da variação da vazão de retirada de leves sobre a composição da base

Uma análise mais detalhada da Figura 5.4 mostra o quanto esta coluna apresenta comportamento atípico. Se lembrarmos que o refluxo apresenta a mesma composição da

Figura 5.4, ficaremos assustados! A vazão de refluxo é extremamente alta, da ordem de dezenas de toneladas, quando comparada com a quantidade de CCl_4 e CHCl_3 , da ordem de centenas de quilos, que entra na coluna. Se com o aumento da retirada de topo, a composição desta corrente é constituída de CCl_4 e CHCl_3 a coluna deve apresentar um período transiente extremamente elevado, o que será confirmado no capítulo seguinte.

A Figura 5.6 mostra o comportamento da temperatura ao longo da coluna com a variação da retirada de HCU. Percebe-se que, na região inferior, a temperatura praticamente não muda, o que representa coerência em relação aos resultados da Figura 5.2, a qual apresenta como região de maior transferência de massa, exatamente a região superior. Por outro lado, a variação no valor da temperatura para os pratos da região superior ocorre em função do aumento da concentração do componente intermediário, CCl_4 ; entretanto, a modificação somente é percebida após a vazão de retirada de HCU alcançar um certo valor. Na Figura 5.6, e em todas referentes a temperatura, os estágios 1, 6, 36, 50 e 71 foram escolhidos para análise por serem pontos de indicação de temperatura da coluna real.

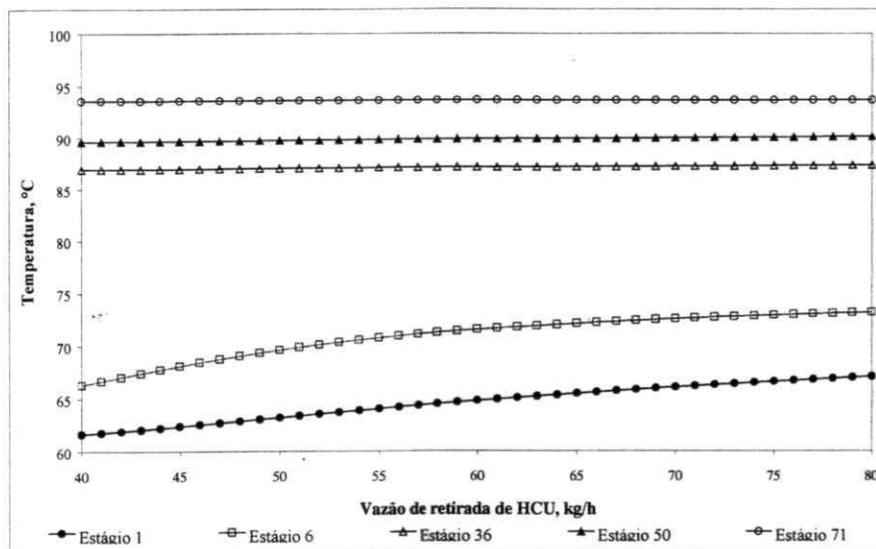


Figura 5.6 – Efeito da variação da vazão de retirada de leves na temperatura.

5.2.2 CARGA TÉRMICA DO REFERVEDOR

Uma vez que a retirada da H_2O ocorre de forma quase que automática, isto é, basicamente toda H_2O que chega ao topo da coluna é retirada como fase aquosa, a variação

da vazão de vapor de topo é realizada diretamente através da manipulação da carga térmica do refeedor. Um aumento na carga térmica implicará diretamente no aumento da vazão de refluxo.

As Figuras 5.7 e 5.8 mostram as composições de topo e base da coluna para modificações na carga térmica do refeedor. Na Figura 5.7 percebe-se que o aumento da carga térmica (aumento do refluxo) faz com que a coluna responda exatamente conforme o esperado: aumento da concentração de leves (CHCl_3) e redução da concentração de pesados (CCl_4 e 1,2-EDC). O inverso ocorre na base da coluna, conforme mostra a Figura 5.8. Nas duas regiões da coluna, a influência da carga térmica (vazão de refluxo) sobre a composição foi maior para o CHCl_3 . Por outro lado, a influência desta variável sobre a temperatura foi muito tímida, de acordo com o que apresenta a Figura 5.9.

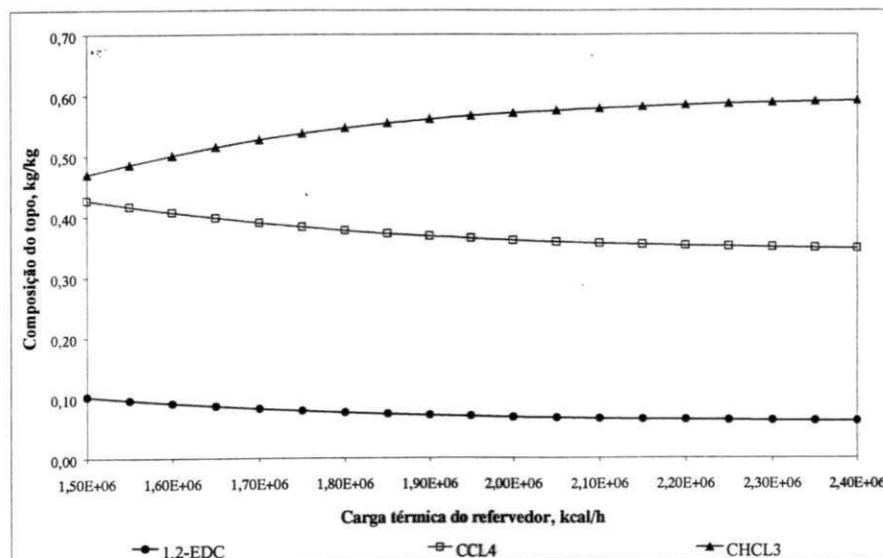


Figura 5.7 – Efeito da variação da carga térmica do refeedor na composição do topo.

Diante dos resultados apresentados nas Figuras 5.5, 5.7 e 5.8, para um controle efetivo da concentração de CCl_4 na base da coluna, é preferível manipular a vazão de retirada de leves do que a carga térmica do refeedor. Até porque, para aumentar a concentração de CCl_4 na base da coluna através do aumento do refluxo, é necessário aumentar a carga térmica, o que se torna menos viável economicamente do que reduzir a vazão de retirada de leves. Por outro lado, dependendo do aumento da concentração de CHCl_3 , próximo do

limite especificado para a base (< 400 ppm), a opção de redução da vazão de retirada de leves se torna impraticável.

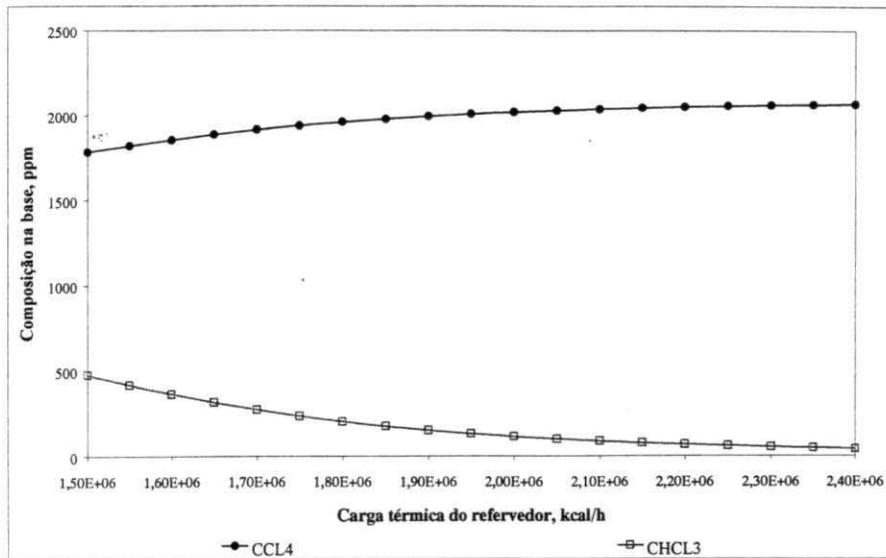


Figura 5.8 – Efeito da variação da carga térmica do refeedor na composição da base.

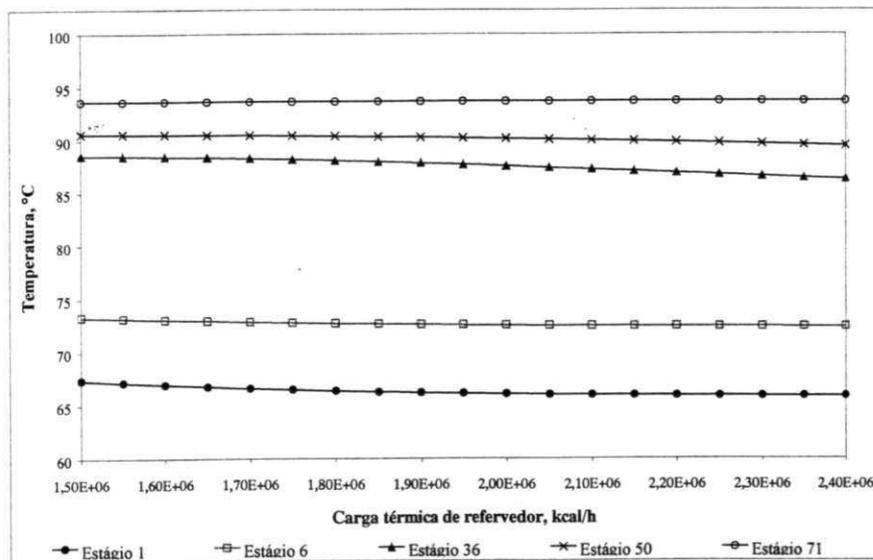


Figura 5.9 – Efeito da variação da carga térmica do refeedor na temperatura

5.2.3 VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO

Ao contrário da vazão de retirada de leves e da vazão de vapor de topo, a vazão de alimentação é uma variável de distúrbio da planta, bem como a composição da corrente de alimentação. A vazão da alimentação é uma variável que normalmente é modificada em

função das necessidades operacionais (produção). Por sua vez, a composição não sofre nenhuma interferência da operação, a não ser em condições extremas.

Desta forma, dependendo da demanda do produto principal ou de matéria-prima, se faz necessário aumentar ou reduzir vazão de alimentação, e isso provoca uma perturbação na coluna. Diante disso, foram feitas análises de sensibilidade variando vazão de alimentação, mantendo-se fixas as demais variáveis.

Os resultados obtidos com modificações no valor da corrente de alimentação confirmam o comportamento mostrado nos gráficos anteriores (variação de retirada de levas e vazão de vapor de topo). A vazão da corrente de alimentação foi aumentada até 25 t/h e o resultado na base da coluna é mostrado na Figura 5.10. Percebe-se que esta modificação resultou em aumento na concentração de CCl_4 e CHCl_3 , o que é resultado direto do fato da carga térmica ter se tornado insuficiente para vaporizar a quantidade de líquido a mais que desce para a base.

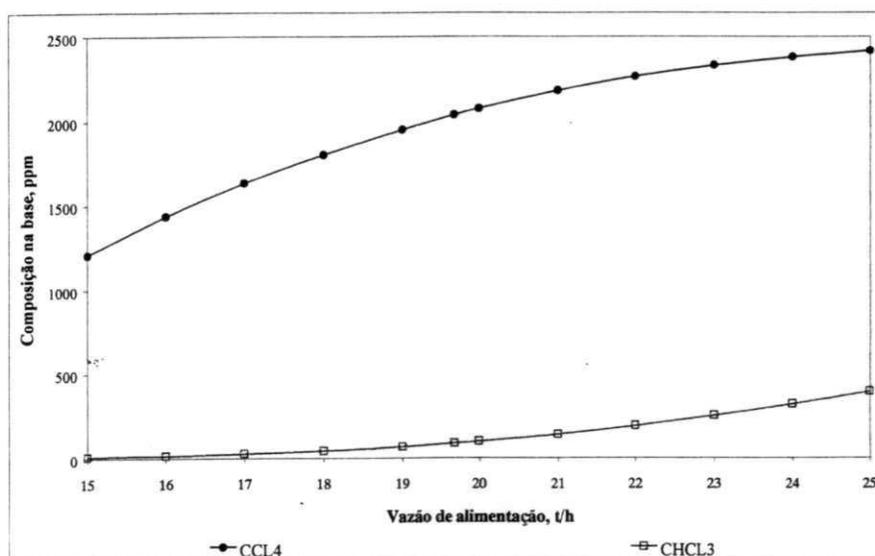


Figura 5.10 – Efeito da variação da vazão de alimentação na composição da base.

Por outro lado, uma redução na vazão da alimentação (de 19,68 t/h para 15 t/h) resulta no aumento da concentração do componente mais volátil e diminuição do componente intermediário, no topo da coluna, conforme mostra a Figura 5.11.

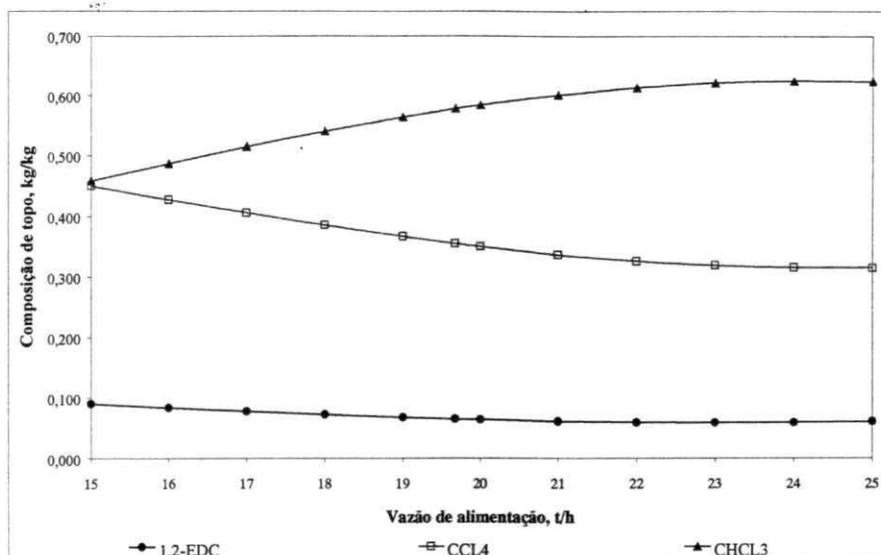


Figura 5.11 – Efeito da variação da vazão de alimentação na composição do topo.

Ao reduzir a vazão da corrente de alimentação, a concentração de leves na base da coluna diminui, enquanto no topo há um decréscimo na concentração do componente mais volátil em função do aparecimento dos intermediários pesados. Isso reflete no perfil de temperatura da coluna, conforme mostra a Figura 5.12. Entretanto, mais uma vez, a sensibilidade da temperatura às modificações é muito pequena.

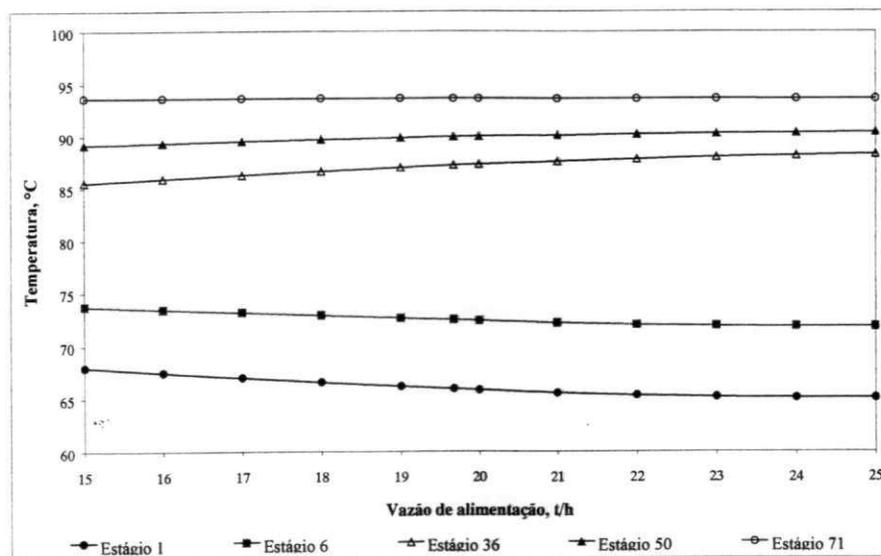


Figura 5.12 – Efeito da variação da vazão de alimentação na temperatura.

5.2.4 RECICLO DA FASE AQUOSA

Na planta, a análise da composição da corrente de base indica presença de umidade, algo em torno de 50 ppm. Este resultado é questionado dentro da própria fábrica e as simulações não indicaram a presença de água nesta corrente. A explicação mais convincente é a de que a água apresenta comportamento azeotrópico de mínimo ponto de ebulição com quase todos os componentes presentes na corrente de alimentação, inclusive com os compostos considerados neste trabalho. Portanto, realmente era de se esperar que não deveria haver presença de água na base da coluna.

Entretanto, resolveu-se realizar um estudo de sensibilidade com reciclo da fase aquosa, considerando a seguinte hipótese. Se a separação no vaso decantador não está ocorrendo a contento, então teríamos boa quantidade de H_2O voltando (junto com o refluxo) para a coluna. A partir dessa hipótese foi verificado o comportamento da composição da corrente de base, em termos de H_2O . Os resultados são apresentados nas Figuras 5.13, 5.14 e 5.15.

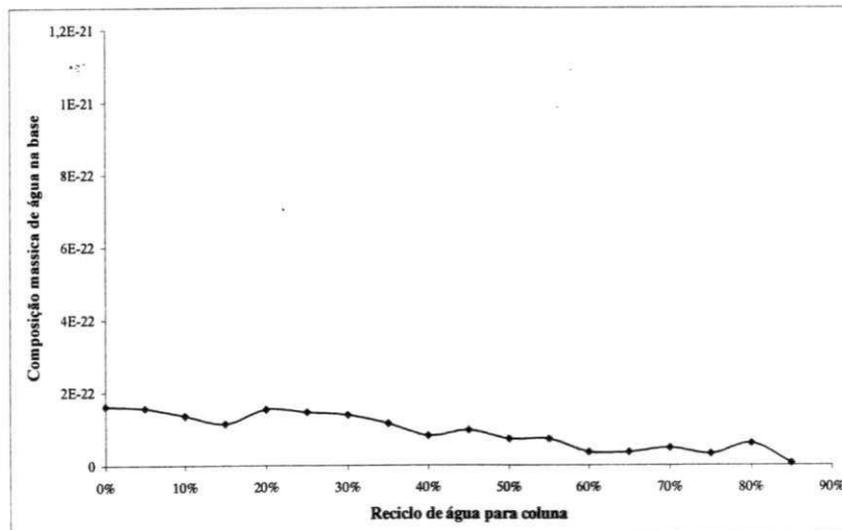


Figura 5.13 – Efeito do reciclo de água para a coluna. Analisando o comportamento da composição de água na base da coluna.

Conforme mostra a Figura 5.13, percebe-se que apenas traços de H_2O aparecem na base da coluna, independentemente da fração de água que retorne para a mesma. Na realidade, este valor é zero, e as oscilações são muito mais numéricas do que qualquer outra coisa.

As Figuras 5.14 e 5.15 apresentam o comportamento das composições de CCl_4 e CHCl_3 , respectivamente, no topo e na base da coluna. Como pode ser observado, mesmo num extremo de reciclo de água, de 85%, não há variação significativa dos componentes nessas correntes. Isso reforça a afirmação de que a água não vai para base da coluna, nem influencia nos perfis de composições de topo e base, com o retorno desta para a coluna.

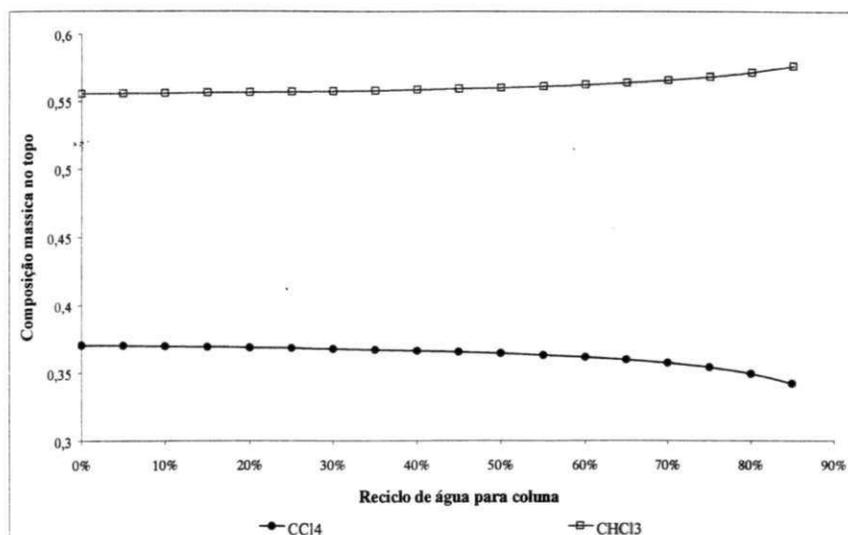


Figura 5.14 – Efeito do reciclo de água para a coluna. Análise do comportamento da composição de CCl_4 e CHCl_3 no topo da coluna

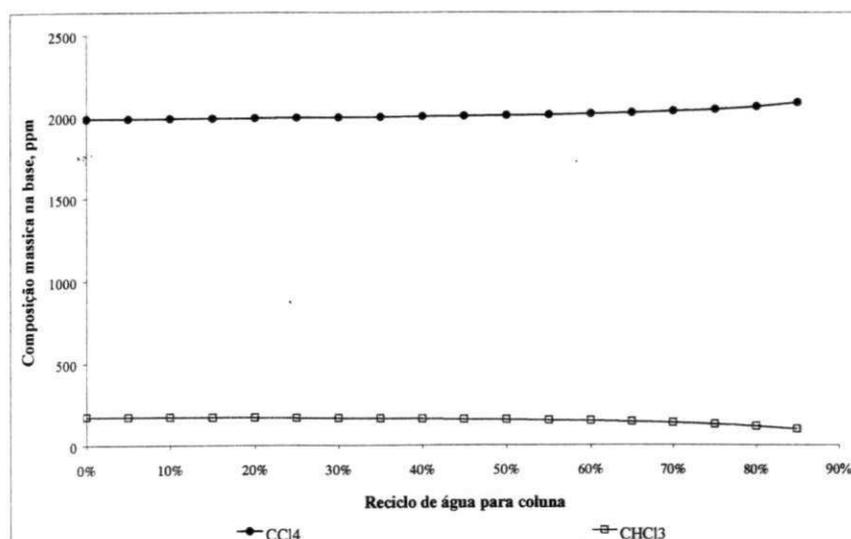


Figura 5.15 – Efeito do reciclo de água para a coluna. Análise do comportamento da composição de CCl_4 e CHCl_3 na base da coluna

A Figura 5.16 apresenta o comportamento de alguns pontos de temperatura durante a análise de sensibilidade variando o reciclo de água. A temperatura no primeiro estágio apresenta uma redução, o que apenas mostra a presença em maior concentração de compostos com comportamento azeotrópico de mínimo ponto de ebulição no topo da coluna.

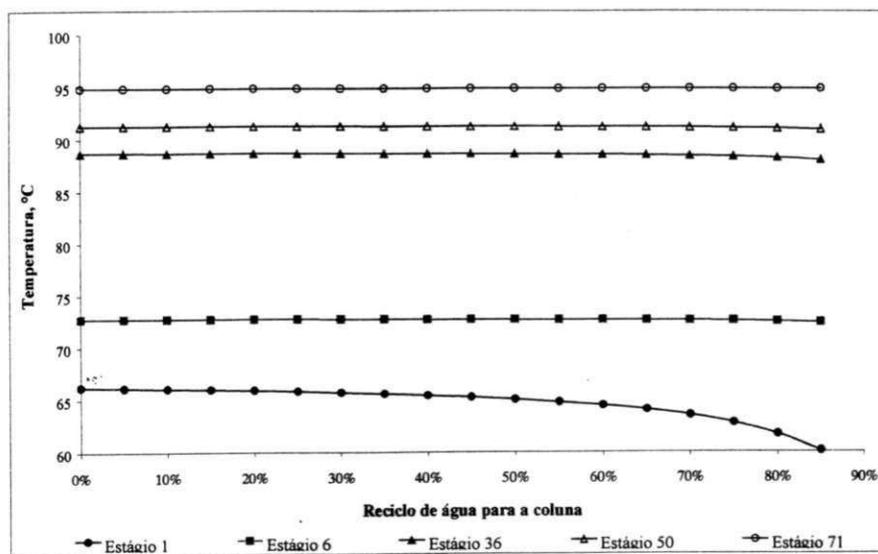


Figura 5.16 – Efeito do reciclo de água para a coluna no perfil de temperatura.

6 SIMULAÇÃO DINÂMICA

As simulações dinâmicas foram realizadas com o auxílio do simulador Aspen Dynamics™ versão 10.2, mediante perturbações realizadas na vazão de retirada de HCU e na carga térmica do refeedor. As condições iniciais para cada simulação foram aquelas obtidas no estado estacionário. A escolha destas variáveis deve-se ao fato das mesmas serem as mais utilizadas (ou modificadas) na planta.

A base da simulação no estado estacionário, incluindo as informações termodinâmicas e hidráulicas, foi exportada do Aspen Plus™ para o Aspen Dynamics™. Por ocasião da exportação, o sistema de controle da coluna é adicionado automaticamente. Entretanto, as simulações consideraram apenas controle de nível no decantador, na base e controle da pressão de topo. A Figura 6.1 apresenta o fluxograma do modelo dinâmico implementado no Aspen Dynamics™.

Foram simuladas perturbações em degrau de aproximadamente 5%, para mais e para menos, em relação ao valor inicial da vazão de alimentação e de carga térmica do refeedor. No caso da vazão de retirada de leves a perturbação foi mais acentuada. As perturbações foram realizadas depois de 2 horas de simulação dinâmica e tiveram uma duração de 100 horas. A intenção de estabelecer um tempo de simulação longo foi observar quando o novo estado estacionário seria alcançado. Porém, como será apresentado em seguida, para algumas situações o novo estado estacionário não foi alcançado.

Antes de iniciar com as simulações dinâmicas, foram realizadas simulações no estado estacionário com o mesmo degrau a ser utilizado para as perturbações dinâmicas. O

objetivo de tal procedimento foi observar em que patamar o novo estado estacionário seria alcançado.

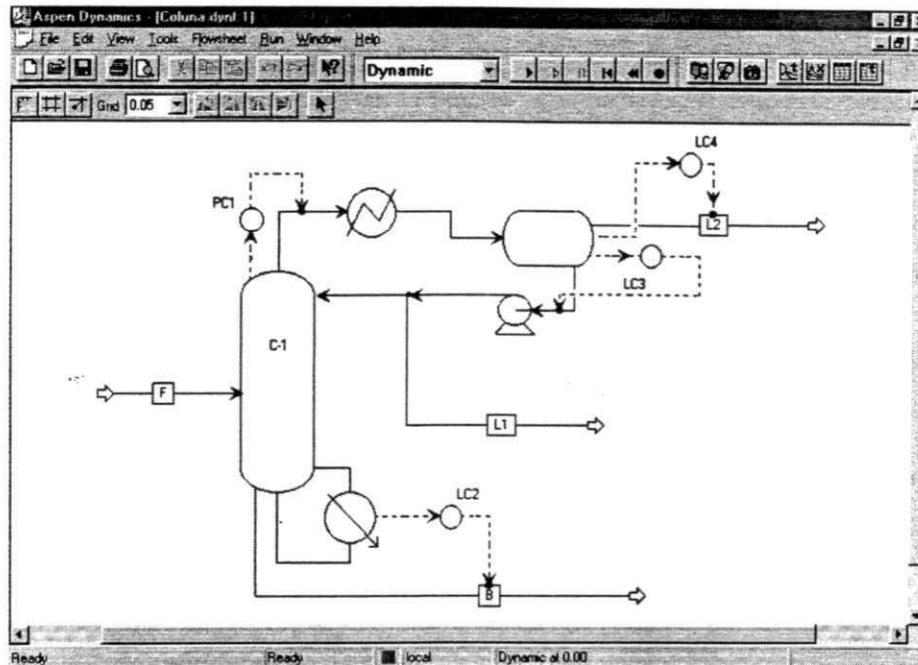


Figura 6.1 – Fluxograma do modelo dinâmico.

6.1 PERTURBAÇÃO NA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO

A vazão de alimentação somente é manipulada durante o processo quando existe alguma situação anormal (ou na partida da planta) e, quando isto acontece o distúrbio geralmente é pequeno. Devido a este histórico, a simulação dinâmica foi realizada com perturbação de apenas 5 %, para mais e para menos, em relação ao valor inicial.

A Tabela 6.1 apresenta os resultados obtidos através das simulações estacionárias com modificações de $\pm 5\%$ na vazão de alimentação. A terceira coluna traz os valores obtidos através da simulação estacionária, que são os valores esperados para a simulação dinâmica, os quais estão dispostos na quarta coluna.

As Figura 6.2 e 6.3 apresentam o comportamento das concentrações de CCl_4 e de CHCl_3 na corrente de base da coluna. Dinamicamente, observa-se que a resposta das duas composições é relativamente rápida, ou seja, logo após a perturbação a variável muda de

valor. Entretanto, as duas variáveis apresentam inversão no comportamento, isto é, inicialmente seguem uma direção e depois invertem o caminho. Este tipo de comportamento representa uma dificuldade em termos de controle do processo, pois o operador pode concluir que a composição vai para uma direção e tomar uma decisão baseada naquela observação. Quando ocorre a inversão, a providência tomada pelo operador estará completamente equivocada. O período transiente dura em torno de 15 h.

Tabela 6.1 – Resultados com degrau na vazão de alimentação

| PERTURBAÇÃO | VARIÁVEL | COMPOSIÇÃO MÁSSICA (KG/KG) | | |
|---|----------|----------------------------|----------|----------|
| | | ESPERADA | OBTIDA | |
| + 5% na vazão de alimentação F = 20.664 kg/h | Base | CCl ₄ | 0,002147 | 0,002148 |
| | | CHCl ₃ | 0,000124 | 0,000123 |
| | Topo | CCl ₄ | 0,3406 | 0,3446 |
| | | CHCl ₃ | 0,5965 | 0,5915 |
| - 5% na vazão de alimentação F = 18.696 kg/h | Base | CCl ₄ | 0,001910 | 0,001909 |
| | | CHCl ₃ | 0,000059 | 0,000060 |
| | Topo | CCl ₄ | 0,3723 | 0,3675 |
| | | CHCl ₃ | 0,5576 | 0,5638 |

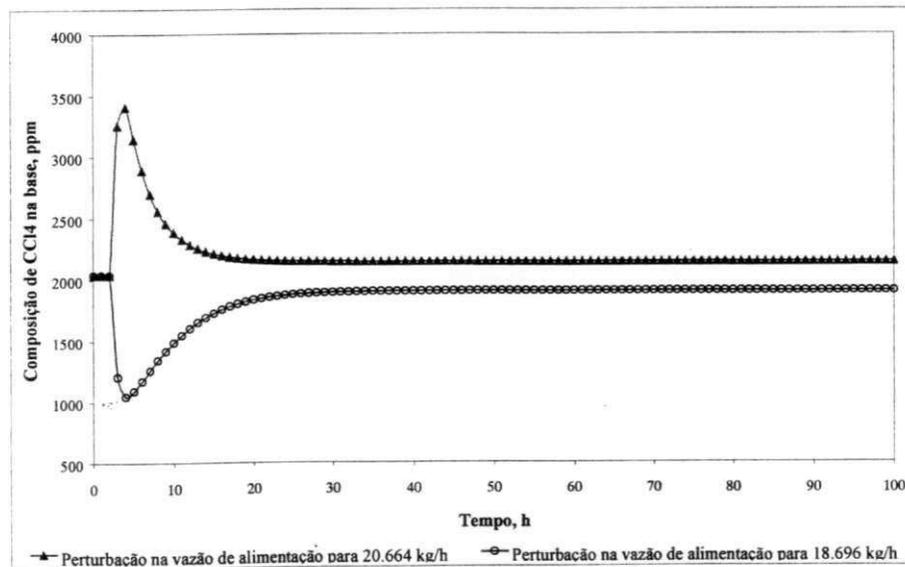


Figura 6.2 – Efeito da perturbação na vazão de alimentação sobre a composição de CCl₄ na base.

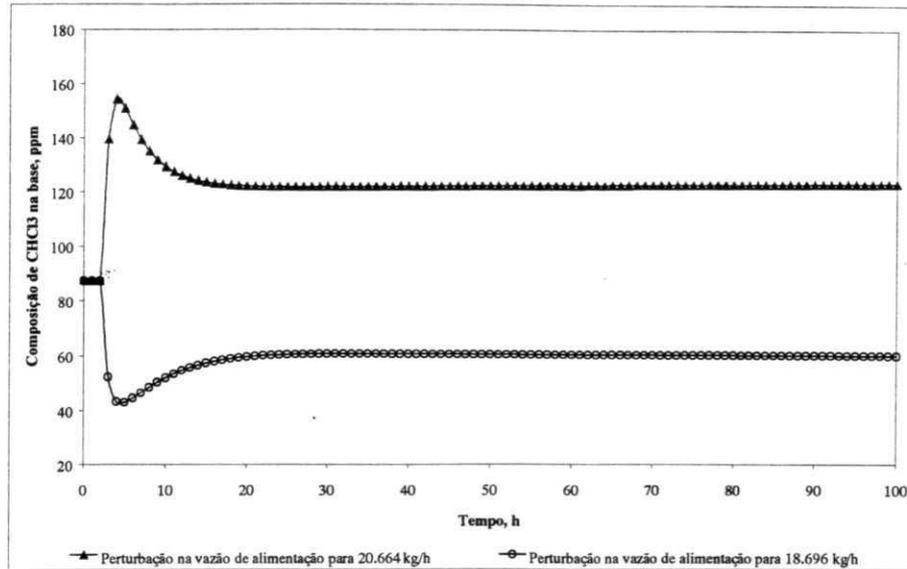


Figura 6.3 – Efeito da perturbação na vazão de alimentação sobre a composição de CHCl_3 na base.

Tomando como base a redução na vazão da corrente de alimentação, a inversão apresentada pelas Figura 6.2 e 6.3 pode ser explicada da seguinte forma. A redução na vazão de alimentação aumenta a vazão de refluxo devido à redução do delta de calor sensível entre a alimentação e a base (porém, muito pouco). As respostas rápidas são advindas dos efeitos mecânicos (hidráulicos) e as respostas lentas (alta constante de tempo) são resultados de processos de transferência de massa. Portanto, no início tem-se uma redução na concentração do CCl_4 na corrente da base, Figura 6.2, em função do aumento na carga térmica. Como todas as outras variáveis estão fixas, este aumento na carga térmica resultará em aumento da vazão de refluxo, o que fará com que a concentração do CCl_4 aumente com o passar do tempo na base da coluna, no entanto, estabiliza abaixo do valor inicial. Para a perturbação no sentido de aumentar a vazão da corrente de alimentação a explicação é exatamente o contrário.

As Figura 6.4 e 6.5 apresentam a composição do CCl_4 e CHCl_3 no topo da coluna, para as mesmas perturbações das Figuras 6.2 e 6.3. Do ponto de vista dinâmico, observa-se que a composição dos 2 componentes respondem com a mesma rapidez, entretanto em nenhuma das situações o novo estado estacionário é alcançado.

Comparando as Figuras 6.2, 6.3, 6.4 e 6.5 fica difícil aceitar tal resultado. Enquanto a base da coluna é rápida e estabiliza em um período de aproximadamente 15 h, o topo é rápido mas não estabiliza nem depois de 98 h após a perturbação. Aparentemente, parece ser tudo devido à constante de tempo do processo. Outro fato que deve ser levado em consideração é a quantidade muito pequena de CHCl_3 e CCl_4 que alimenta a coluna. Também deve ser observado que em virtude da escala do gráfico, não é possível ver a variação nas duas concentrações (em torno de ppm).

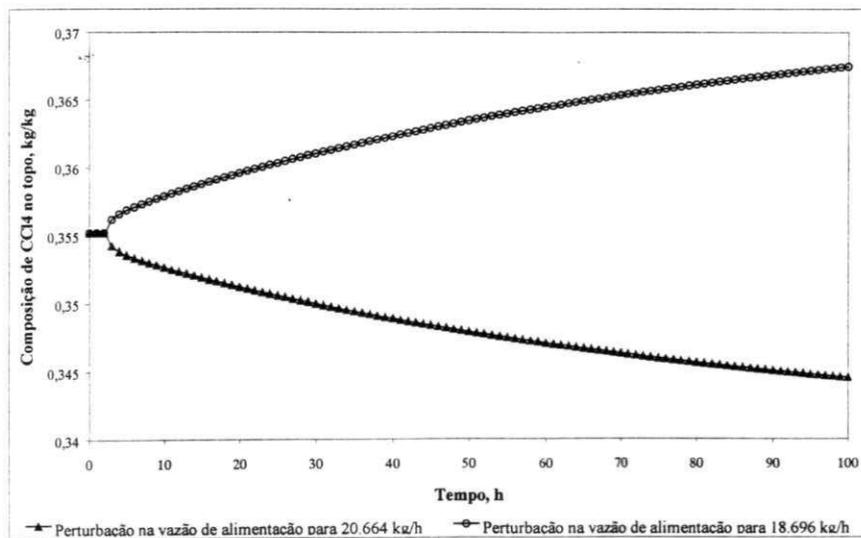


Figura 6.4 – Efeito da perturbação na vazão de alimentação sobre a composição de CCl_4 no topo.

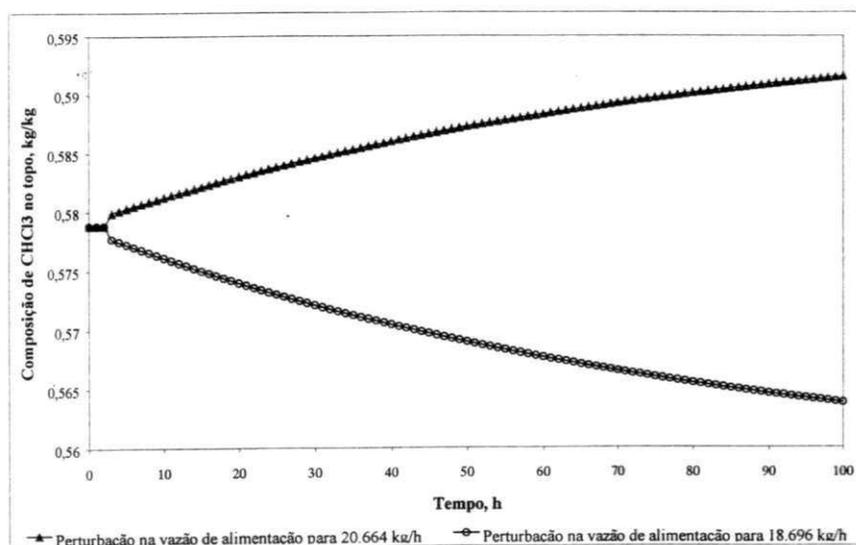


Figura 6.5 – Efeito da perturbação na vazão de alimentação sobre a composição de CHCl_3 no topo.

6.2 PERTURBAÇÃO NA VAZÃO DE RETIRADA DE LEVES

A vazão de retirada de leves (ou HCU), é uma variável manipulada com muita frequência pela operação, com objetivo de especificar a quantidade (CHCl_3) de leves na base e, manter a concentração de CCl_4 na base da coluna em níveis aceitáveis. Desta forma foi adotada uma condição para a perturbação na simulação dinâmica de acordo com a manipulação feita na planta real. Essa perturbação foi de 50%, reduzindo e aumentando retirada de leves. A Tabela 6.2 apresenta os resultados obtidos através das simulações estacionárias com degraus de $\pm 50\%$ na vazão de retirada de HCU.

Tabela 6.2 – Resultados com degrau na vazão de retirada de leves.

| PERTURBAÇÃO | VARIÁVEL | COMPOSIÇÃO MÁSSICA (KG/KG) | |
|---|-----------------|----------------------------|----------|
| | | ESPERADA | OBTIDA |
| + 50% na vazão de retirada de HCU F = 103,5 kg/h | Base | | |
| | CCl_4 | 0,000685 | 0,000683 |
| | CHCl_3 | 0,000033 | 0,000034 |
| | Topo | | |
| | CCl_4 | 0,4924 | 0,4701 |
| | CHCl_3 | 0,3972 | 0,4271 |
| - 50% na vazão de retirada de HCU F = 34,5 kg/h | Base | | |
| | CCl_4 | 0,003167 | 0,003385 |
| | CHCl_3 | 0,000489 | 0,000217 |
| | Topo | | |
| | CCl_4 | 0,0689 | 0,1815 |
| | CHCl_3 | 0,9242 | 0,7942 |

A comparação entre o comportamento do topo e o comportamento da base da coluna deve ser realizada de maneira cuidadosa, uma vez que na base da coluna estamos preocupados com concentrações da ordem de ppm. As Figura 6.6 e 6.7 mostram o comportamento da composição na base da coluna. Já as Figuras 6.8 e 6.9 mostram a variação da composição no topo da coluna com o tempo.

Analisando a Figura 6.6, observa-se que para ambas as perturbações a resposta é muito rápida; entretanto, o aumento na vazão de HCU causa um período transiente maior (em torno de 25 h) do que aquele causado pela redução (aproximadamente 10 h). Do ponto de vista estacionário, o aumento e a redução na concentração de CCl_4 , causado,

respectivamente, pela redução e pelo aumento na vazão de HCU, já era esperado e foi explicado no capítulo anterior.

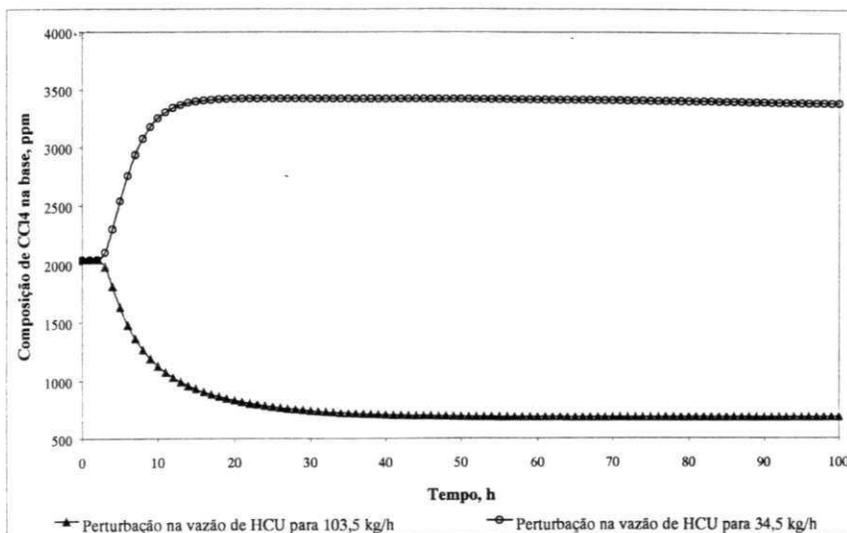


Figura 6.6 – Efeito da perturbação na vazão de HCU sobre a composição de CCL_4 na base.

A Figura 6.7 mostra que, qualitativamente, o CHCl_3 se comporta da mesma maneira que o CCl_4 . Entretanto, a resposta à redução na vazão de HCU resultou em um período transiente muito longo. Aparentemente, por ser o componente mais leve, o CHCl_3 apresenta maior dificuldade para chegar até a base da coluna, o que torna o período transiente excessivamente longo.

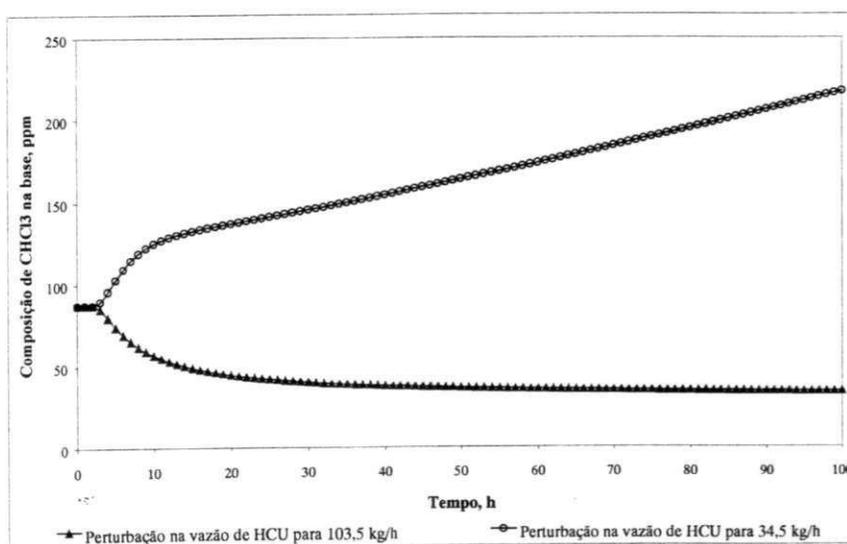


Figura 6.7 – Efeito da perturbação na vazão de HCU sobre a composição de CHCl_3 na base.

As Figura 6.8 e 6.9 confirmam o que foi dito acima. Com o aumento da retirada de leves, a concentração destes (CHCl_3) no topo diminui e a concentração de intermediários (CCl_4) aumenta. Esses resultados estão de acordo com àqueles obtidos no estado estacionário.

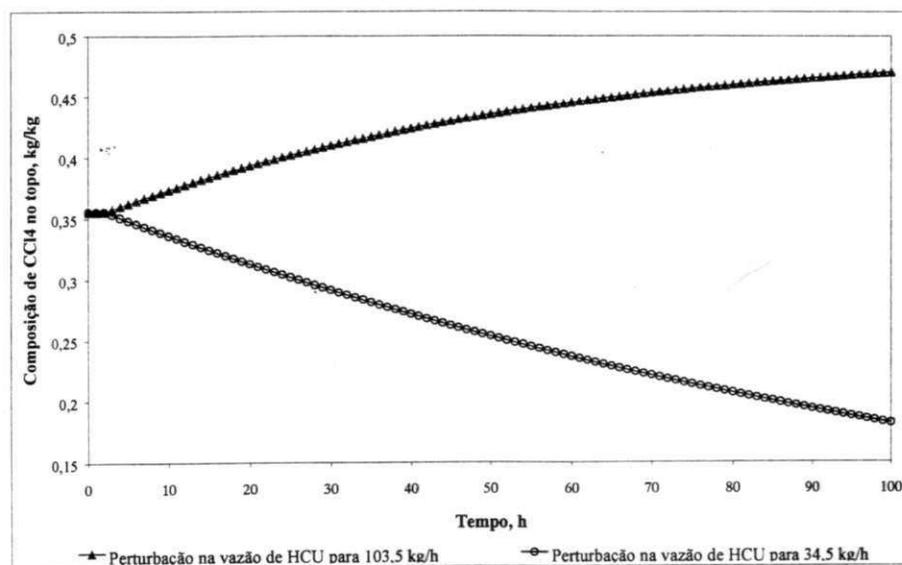


Figura 6.8 – Efeito da perturbação na vazão de HCU sobre a composição de CCL_4 no topo.

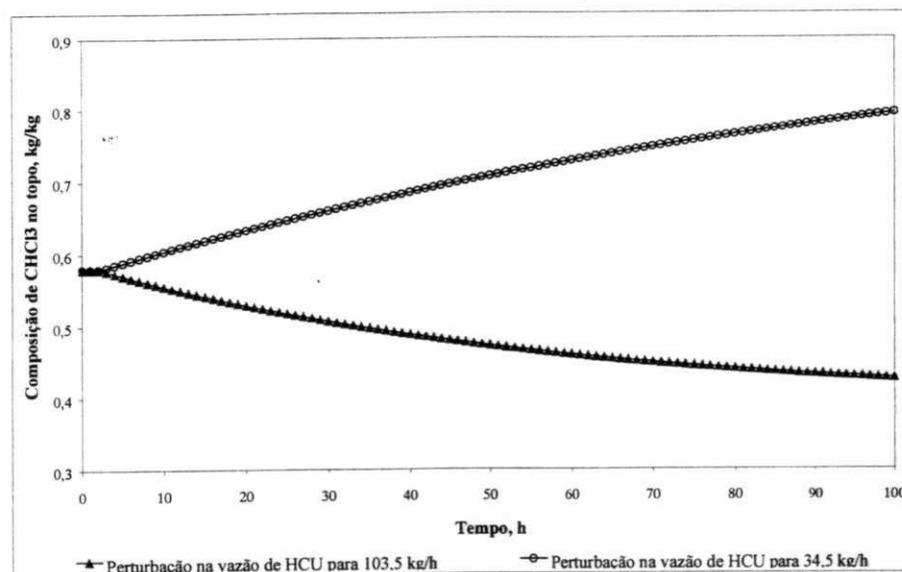


Figura 6.9 – Efeito da perturbação na vazão de HCU sobre a composição de CHCl_3 no topo.

6.3 PERTURBAÇÃO NA CARGA TÉRMICA DO REFERVEDOR

Outra variável manipulada bastante usada para controle de leves na base, é carga térmica do refeedor, em situação real manipulada através da vazão de vapor no refeedor. A Tabela 6.3 apresenta os resultados obtidos através das simulações no estado estacionário com degraus de $\pm 5\%$ na carga térmica do refeedor, em relação ao inicial.

Tabela 6.3 – Resultados com degrau na carga térmica do refeedor.

| PERTURBAÇÃO | VARIÁVEL | COMPOSIÇÃO MÁSSICA (KG/KG) | |
|---|---|----------------------------|----------|
| | | ESPERADA | OBTIDA |
| + 5% na carga térmica do refeedor Qreb = $2,205 \cdot 10^6$ kcal/h | Base CCl ₄ CHCl ₃ | 0,002053 | 0,002054 |
| | | 0,000067 | 0,000066 |
| | Topo CCl ₄ CHCl ₃ | 0,3513 | 0,3534 |
| | | 0,5845 | 0,5819 |
| - 5% na carga térmica do refeedor Qreb = $1,995 \cdot 10^6$ kcal/h | Base CCl ₄ CHCl ₃ | 0,002019 | 0,002018 |
| | | 0,000116 | 0,000116 |
| | Topo CCl ₄ CHCl ₃ | 0,3605 | 0,3582 |
| | | 0,5708 | 0,5740 |

As Figuras 6.10 e 6.11 apresentam o comportamento da concentração de CCl₄ e de CHCl₃ na corrente de base da coluna, para a perturbação na carga térmica do refeedor. Observa-se que o comportamento é semelhante àquele observado para modificações na vazão da corrente de alimentação. Desta forma, a explicação para o comportamento apresentado pelas Figuras 6.10 e 6.11 é a mesma que foi encontrada para as Figuras 6.2 e 6.3. Ou seja, considerando o aumento na carga térmica do refeedor, o primeiro efeito é devido ao efeito hidráulico (imediate), aumenta a vazão interna de vapor causando aumento na vazão de refluxo, isto aumenta o ΔP e, portanto, o holdup nos pratos (inventário líquido dos pratos). Em curto prazo, menos leves conseguem descer, o que equivale a deslocar as curvas da Figura 5.2 para esquerda: no topo o teor de CCl₄ sobe, Figura 6.12, e CHCl₃ cai, Figura 6.13; na base da coluna ambos caem, Figuras 6.10 e 6.11. O segundo efeito é o efeito de transferência de massa (lento), este efeito começa logo depois que o holdup foi estabilizado. Lembrando, que a retirada de leves (HCU) está constante, mas devido à mudança na sua composição, aumenta a retirada de CCl₄ e reduz a

retirada de CHCl_3 . Isto causará, lentamente, a queda do teor de CCl_4 , Figura 6.12, e a subida do teor de CHCl_3 no topo, Figura 6.13. A longo prazo, a retirada de CCl_4 pelo topo será menor que no estado estacionário inicial, portanto o teor de CCl_4 na base aumentará, Figura 6.10. O inverso acontece com o CHCl_3 , Figura 6.11.

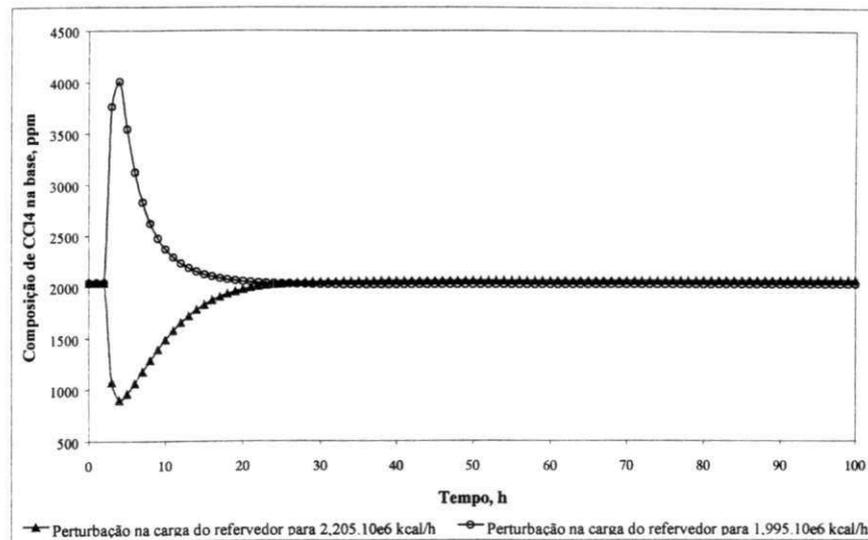


Figura 6.10 – Efeito da perturbação na carga do refeedor sobre a composição de CCl_4 na base.

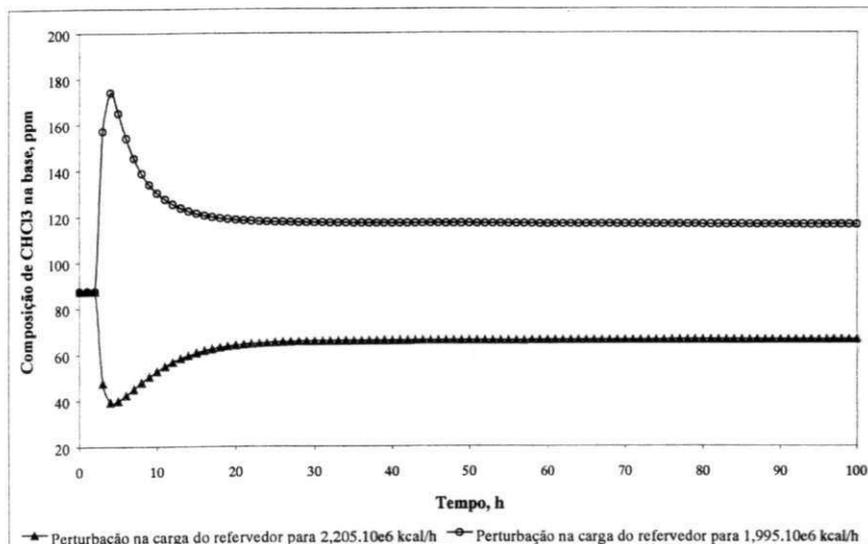


Figura 6.11 – Efeito da perturbação na carga do refeedor sobre a composição de CHCl_3 na base.

As Figuras 6.12 e 6.13 mostram a composição de CCl_4 e CHCl_3 no topo da coluna e nelas observa-se que a variação das composições é bem reduzida (notar a escala utilizada).

Inicialmente, as Figuras apresentam as mesmas características das Figuras 6.10 e 6.11, porém, observa-se que o processo não atinge o novo estado estacionário para o tempo de simulação estabelecido. Esses gráficos confirmam o comportamento obtido através da análise de sensibilidade realizada para o estado estacionário.

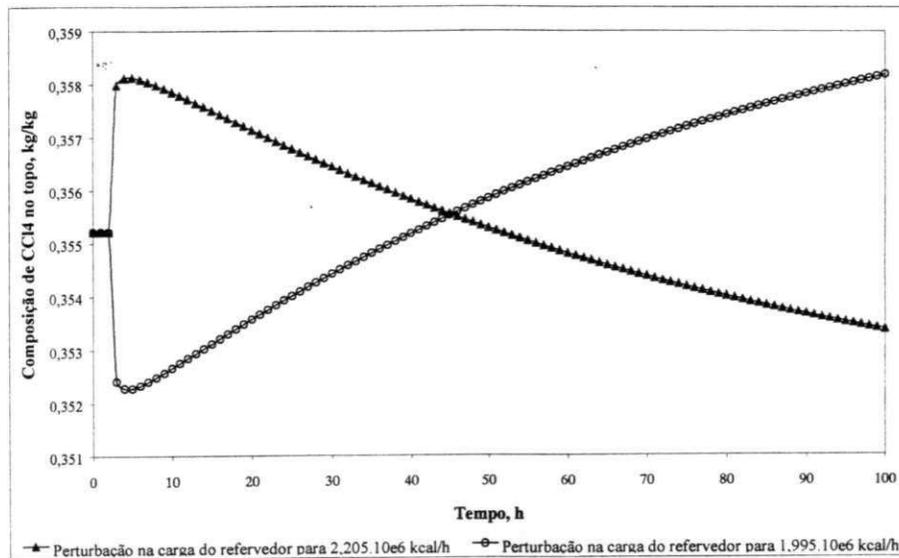


Figura 6.12 – Efeito da perturbação na carga do refeedor sobre a composição de CCl₄ no topo.

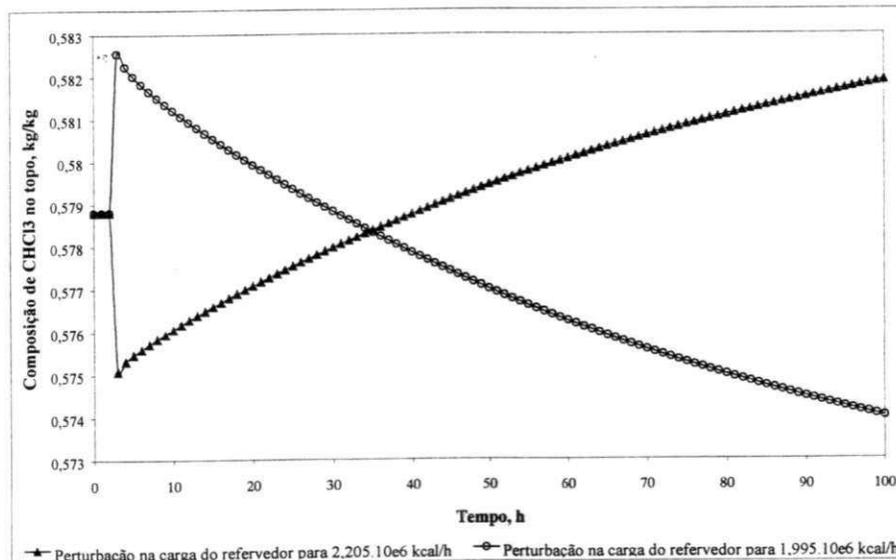


Figura 6.13 – Efeito da perturbação na carga do refeedor sobre a composição de CHCl₃ no topo.

Mais uma vez, observa-se que mesmo para uma perturbação pequena na carga térmica do refeedor o período dinâmico apresentado é de quase 20 horas, ou seja, em torno de um dia de operação. Este período transiente longo é conhecido dos operadores da planta.

6.4 ANÁLISE DOS PERFIS NO ESTADO ESTACIONÁRIO

Para o caso da perturbação na vazão da corrente de alimentação, os perfis de temperatura e composição ao longo da coluna, obtidos depois de 98 horas de simulação dinâmica, não apresentaram mudanças significativas quando comparados com os perfis da simulação no estado estacionário inicial. O mesmo resultado foi obtido para a perturbação na carga térmica do refeedor.

Por outro lado, os perfis de temperatura e composição obtidos 98 h depois da perturbação na vazão de retirada de HCU mostraram pouca diferença em relação aos perfis iniciais, fato este mostrado pelas Figuras 6.14, 6.15, 6.16 e 6.17.

A Figura 6.14 mostra os perfis de temperatura inicial e final. Observa-se que a temperatura dos pratos superiores aumenta com o incremento da retirada de leves, o que indica a presença de componentes pesados no topo, conforme dito anteriormente. De acordo com a Figura 6.15, ocorre exatamente o contrário quando a vazão de retirada de leves é reduzida.

A Figura 6.16 apresenta o perfil de composição ao final de 98 horas de simulação, comparado com o perfil de composição no estado estacionário inicial. Observa-se, nesta figura, a comprovação da afirmação feita no parágrafo anterior, sobre a presença de pesados no topo da coluna, como o 1,2-EDC e o CCl_4 , que é o componente intermediário.

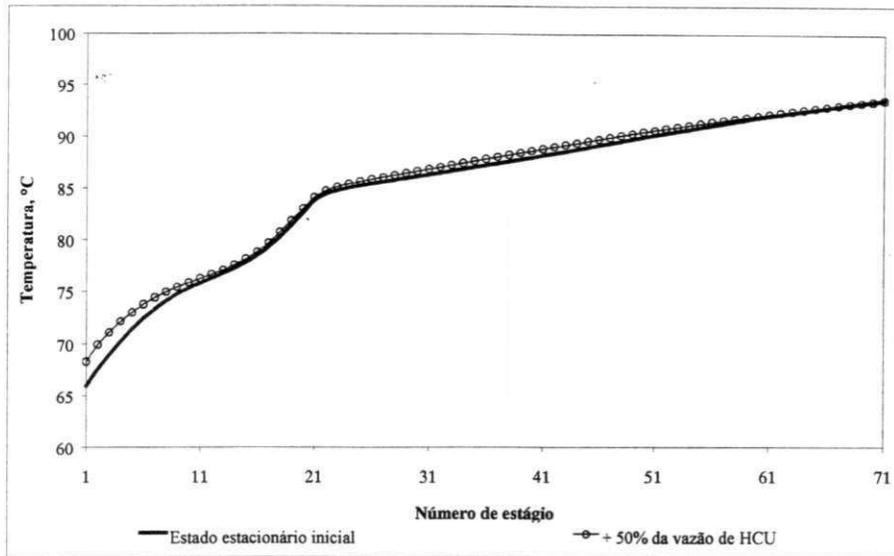


Figura 6.14 – Perfis de temperatura no estado estacionário antes e ao fim da perturbação de +50% na vazão de retirada de leves.

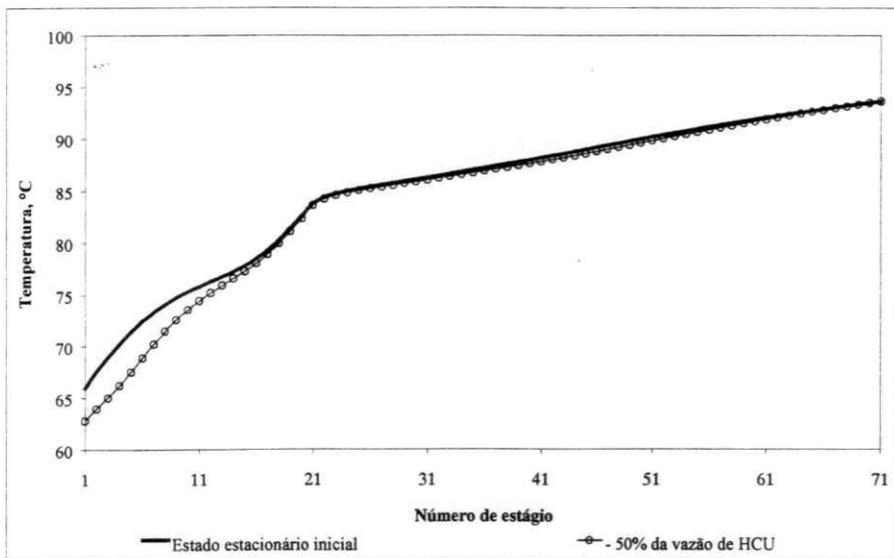


Figura 6.15 – Perfis de temperatura no estado estacionário antes e ao fim da perturbação de -50% na vazão de retirada de leves.

A Figura 6.17 apresenta um comportamento esperado, ou seja, contrário ao comportamento exibido para o caso do aumento da retirada de leves, neste caso o que pretende é diminuir a concentração de leves, e principalmente de CHCl_3 , na base da coluna.

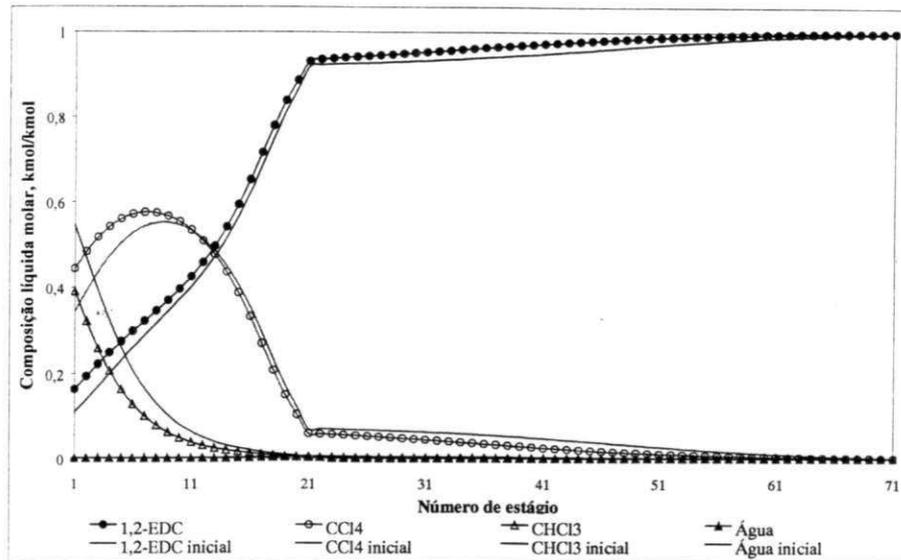


Figura 6.16 - Perfis de composição no estado estacionário antes e ao fim da perturbação de +50% na vazão de retirada de leves.

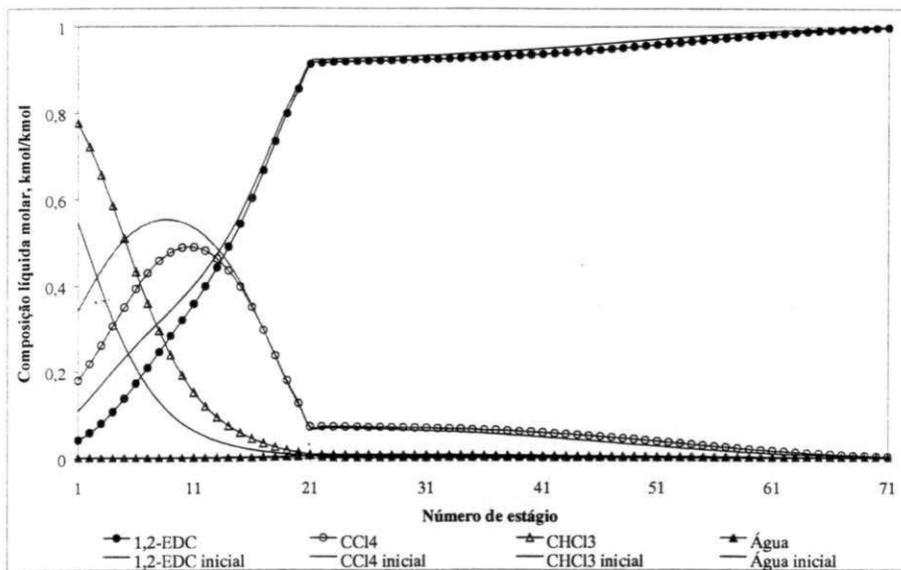


Figura 6.17- Perfis de composição no estado estacionário antes e ao fim da perturbação de -50% na vazão de retirada de leves.

6.5 MULTIPLICIDADE DE ESTADOS ESTACIONÁRIOS

O fenômeno de múltiplos estados estacionários, é bastante difícil de entender e de acreditar em sua existência. Porém, este fenômeno já foi demonstrado experimentalmente em laboratório. Müller e Marquardt (1997), citado em Esbjerg *et al.* (1998), relataram a

verificação experimental de múltiplos estados estacionários em destilação azeotrópica heterogênea.

Segundo Luyben (1990), o que pode conduzir ao fenômeno de múltiplos estados estacionários é, principalmente, a não-linearidade do processo. Segundo Esbjerg *et al.* (1998), vários tipos de estados estacionários têm sido relatados na literatura. O termo multiplicidade refere-se a múltiplas soluções para uma dada condição operacional e pode ser subdividida em *entradas, saídas e multiplicidade de estado*. Estão definidas da seguinte forma:

- Multiplicidade de entradas: ocorre quando múltiplos valores de entradas são dados para um mesmo conjunto de saída;
- Multiplicidade de saídas: ocorre quando múltiplos valores de saídas são dados para um mesmo conjunto de entrada;
- Multiplicidade de estado: ocorre quando múltiplos valores internos são dados para um mesmo conjunto de entrada e saída.

Não era objetivo do trabalho avaliar e/ou obter múltiplos estados estacionários para o sistema em questão. Entretanto, um teste bem simples foi realizado para observar se nós poderíamos chegar a novas conclusões.

O teste consistiu em perturbar alguma variável do sistema, por exemplo a carga térmica, com um degrau e deixar prosseguir com a integração até um tempo pré-determinado. Quando o período de tempo pré-determinado foi alcançado, modificamos novamente o valor da variável para o patamar original. A dúvida era observar se o sistema apresentaria os mesmos valores para as variáveis de saída, antes da primeira perturbação. De fato, os resultados foram exatamente os mesmos.

Diante dos resultados obtidos nos demos por satisfeito de que a coluna, aparentemente, não apresentava multiplicidade de estados estacionários. Porém, é bom salientar que este estudo foi feito considerando as condições operacionais típicas. Não foi simulada uma situação atípica, mesmo porque este não faz parte do escopo deste trabalho.

7 CONCLUSÕES

O modelo termodinâmico utilizado, no caso a equação NRTL, mostrou-se eficiente na representação do equilíbrio líquido-líquido-vapor, visto que os pontos azeotrópicos previstos pela simulação e aqueles encontrados na literatura apresentaram excelente grau de concordância. Vale salientar que a coluna opera numa condição próxima do ponto azeotrópico; porém, não chega a alcançá-lo. Conforme apresentado no capítulo 4, essa observação está fundamentada nos dados de azeotropia e no perfil de composição ao longo da coluna, o qual mostra claramente que em operação normal não há formação de azeótropo na coluna.

O resultado do equilíbrio líquido-líquido-vapor obtido através da equação NRTL também nos forneceu subsídio suficiente para concluir que não há formação de 2 fases líquidas ao longo da coluna. A importância dessa informação se deve ao fato de a coluna atual sofrer processo de corrosão na região superior, o que inicialmente era atribuído à formação de duas fases líquidas. Essa corrosão poderia ser atribuída a decomposição dos hidrocarbonetos clorados em HCl, que em presença de água livre dá origem ao processo corrosivo.

O algoritmo *inside-out* utilizado para resolução do modelo matemático no estado estacionário mostrou-se eficiente, mesmo em se tratando de um sistema altamente não-linear. Esse método resolve as equações MESH apresentando dois laços de iteração, de acordo com o que foi descrito no capítulo 4, e exige menos esforço computacional do que os métodos BP, SR e SC. Em se tratando de esforço computacional, o fato que mais contribuiu para o seu incremento foi a utilização de 2 blocos em separado (*reboiled absorption* e *decanter*). Neste caso, havia a necessidade de convergir (fechamento dos

balanços de massa e energia) cada um dos blocos em separado, além da convergência global. Vale salientar que estávamos utilizando uma tolerância igual a 10^{-8} , com objetivo de assegurar representatividade dos valores das composições na corrente da base, uma vez que se trata de valores extremamente pequenos.

A utilização do Método de Euler, completamente implícito e de passo variável, na solução do modelo matemático transiente (equações diferenciais e algébricas) mostrou-se robusto e eficiente do ponto de vista de esforço computacional. Entretanto, existem métodos mais apropriados para resolução de sistemas *stiff*, como é o caso. Por exemplo, seria interessante testar o Método de Gear, o qual também está disponível no simulador utilizado.

Era do nosso conhecimento que a validação dos resultados seria fundamental para o desenvolvimento deste trabalho. Entretanto, em função de dificuldades operacionais, não foi possível realizar um plano de teste mais elaborado, de modo que a validação somente pode ser realizada com dados de um curto período de operação. De qualquer maneira, os resultados obtidos pelo modelo do sistema no estado estacionário mostraram-se consistente e representativos para todas as composições, com exceção da H_2O na base da coluna. Ao contrário do que acontece na prática, não foi observada a presença de H_2O nesta corrente, em nenhuma das simulações realizadas. Essa inconsistência, foi atribuída ao erro cometido durante a coleta e a análise. Porém, esse problema não interferiu no resultado final, pois o escopo do trabalho era, principalmente, observar a concentração de CCl_4 na base.

Os resultados obtidos a partir das análises de sensibilidade permitiram obter maiores detalhes sobre a operação da coluna. Entretanto, a conclusão mais importante é com relação à grande influência da vazão da corrente de HCU sobre a composição das correntes de base e de topo, de modo que é aconselhável manter esta variável em um patamar sempre constante, dentro do possível. Outro ponto relevante da simulação no estado estacionário é o fato de que esta serve como suporte para as simulações dinâmicas.

Dinamicamente, os resultados mostram que a coluna apresenta um grande período transiente. Exemplificando, se a coluna é alimentada com aproximadamente 20.000 kg/h, enquanto a soma das vazões de H_2O , CCl_4 e $CHCl_3$ não chega a 100 kg/h. Desta forma,

qualquer que seja a modificação, o período transiente será grande, mesmo não existindo tempo morto. Para algumas perturbações o novo estado estacionário não foi alcançado, o que confirma uma dinâmica muito lenta.

A dinâmica lenta do sistema implica na dificuldade de controle do sistema. Porém, mais interessante foi observar que a composição de CCl_4 e CHCl_3 na corrente da base da coluna apresentava inversão no comportamento.

Para finalizar, podemos concluir que o objetivo deste trabalho foi plenamente alcançado, visto que a representação do que acontece na prática foi obtida via simulação, além de ter contribuído para aumentar o nível de conhecimento sobre a operação da coluna. A prova maior do êxito deste trabalho é o fato dos dados obtidos já estarem sendo utilizados para o projeto de um novo sistema de controle para a coluna; trabalho este que também está sendo desenvolvido em nível de Mestrado.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho apresentou os resultados estacionário e dinâmico da coluna visando controle de concentração de CCl_4 na base desta. No entanto, é interessante analisar o comportamento da coluna sob outros aspectos, os quais poderão permitir um conhecimento mais amplo do processo. A seguir, apresentamos algumas sugestões para trabalhos futuros:

- **Corrosão na coluna** – Esse problema foi o responsável pela redução da vida útil da coluna e, conseqüentemente, pelo investimento para fabricação da nova coluna, com um material mais resistente. A princípio, a conseqüência foi sanada pela troca de material, porém, a causa ainda é uma incógnita. Neste caso, faz-se necessário um estudo aprofundado e detalhado sobre este assunto.
- **Múltiplos Estados Estacionários** – O estudo sobre múltiplos estados estacionários não foi devidamente aprofundado, até porque não era escopo deste trabalho. No entanto, esse estudo dará uma visão ampla do comportamento da coluna e sob quais aspectos estes poderão ocorrer. Além disto, possibilitará conhecer se existe vantagem em operar a coluna em um determinado estado.
- **Otimização do prato de alimentação** – Avaliar o impacto causado pela mudança da localização do prato de alimentação, visando reduzir o consumo de vapor para refeedor, sem redução da eficiência de separação.
- **Otimização da perda de 1,2-EDC** – Outro estudo a ser realizado é com relação à perda de 1,2-EDC pelo topo da coluna (HCU). O que é mais vantajoso,

economizar vapor pela redução do refluxo ou economizar tratamento (e a perda) da corrente de HCU?

- Além é claro, da avaliação do **novo sistema de controle**.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLIET-GAUBERT, M.A., GERBAUD, V., JOULIA, X., SERE PEYRIGAIN, P. e PONS, M. (2000). *Simulation Analysis of an Industrial Heterogeneous Azeotropic Distillation Column for Control, using operating paths*. Ind. Eng. Chem. Res.
- ANDERSON, T.A., PRAUSNITZ, J.M., GRENS, E.A., ECKERT, C.A., HSIEH, R. e O'CONNELL, J.P. (1980). *Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria*. Prentice-Hall. In REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M. e POLING, B.E. (1987). *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill Book Company, quarta edição. New York.
- ASHTON, N.A., ARROWSMITH, A. e YU, C.J. (1987). *Distillation Hydraulics with Immiscible Liquids*. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser., N° 104, B113, in WIDAGDO, S. e SEIDER, W.D. (1996). *Azeotropic Distillation*. AIChE Journal, **42**, **1**, 96-130.
- ASPEN TECHNOLOGY, INC. (2000). *Aspen Plus 10.2 Physical Property Methods and Models*. Cambridge, MA.
- AZEOTROPIC DATA III. (1973). *Advances in Chemistry Series 116*. American Chemical Society.
- BADEN, N. e MICHELSEN, M.L. (1987). *Computer Methods for Steady-State Simulation of Distillation Columns*. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser., N° 104, B113, in WIDAGDO, S. e SEIDER, W.D. (1996). *Azeotropic Distillation*. AIChE Journal, **42**, **1**, 96-130.
- BEKIARIS, N., MESKI, G.A., RADU, C.M. e MORARI, M. (1994). *Design and Control of Homogeneous Azeotropic Distillation*. Comput. Chem. Engng, **18**, S15, in WIDAGDO, S. e SEIDER, W.D. (1996). *Azeotropic Distillation*. AIChE Journal, **42**, **1**, 96-130.

- BLOCK, U. e HEGNER, B. (1976). *Development and Application of a Simulation Model for Three-Phase Distillation*. AICHE Journal, **22**, 582, in WIDAGDO, S. e SEIDER, W.D. (1996). *Azeotropic Distillation*. AICHE Journal, **42**, **1**, 96-130.
- BOSTON, J.F., BRITT, H.I., JIRAPONGPHAN, S. e SHAB, V.B. (1980). *An Advanced System for the Simulation of Batch Distillation Operations*. Foundation of Computer Aided Chemical Process Design, **2**, 203-237, in RANZI, E., ROVAGLIO, M. e BIARDI, G. (1988). *Role of Energy Balances in Dynamic Simulation of Multicomponent Distillation Columns*. Comput. chem. Engng, **12**, **8**.
- CAIRNS, B.P. e FURZER, I.A. (1990a). *Multicomponent Three-Phase Azeotropic Distillation. 1. Extensive Experimental Data and Simulation Results*. Ind. Eng. Chem. Res., **29**, 1349, in WIDAGDO, S. e SEIDER, W.D. (1996). *Azeotropic Distillation*. AICHE Journal, **42**, **1**, 96-130.
- CAIRNS, B.P. e FURZER, I.A. (1990b). *Multicomponent Three-Phase Azeotropic Distillation. 2. Phase-Stability and Phase-Splitting Algorithms*. Ind. Eng. Chem. Res., **29**, 1364, in WIDAGDO, S. e SEIDER, W.D. (1996). *Azeotropic Distillation*. AICHE Journal, **42**, **1**, 96-130.
- CIRIC, A.R., MUMTAZ, H.S., CORBETT, G., REAGAN, M., SEIDER, W.D., FABIANO, L.A., KOLESAR, D.M. e WIDAGDO, S. (2000). *Azeotropic Distillation with an Internal Decanter*. Comput. Chem. Engng, **24**, 2435-2446.
- DARTON (Ed.), R. (1997). *Distillation and Absorption*, Vol 1 of IChemical Symposium Series No 142, IChemE, Rugby, UK.
- DAVIES, B., ALI, Z. e PORTER, K.E (1991). *Spray-to-Bubbly Transition for Distillation Systems Containing Two Liquid Phases*. AICHE Journal, **37**, **4**, 597, in WIDAGDO, S. e SEIDER, W.D. (1996). *Azeotropic Distillation*. AICHE Journal, **42**, **1**, 96-130.
- DAVIES, B., ALI, Z. e PORTER, K.E. (1987). *Distillation of Systems Containing Two Liquid Phases*. AICHE Journal, **33**, 161, in WIDAGDO, S. e SEIDER, W.D. (1996). *Azeotropic Distillation*. AICHE Journal, **42**, **1**, 96-130.
- ESBJERG, K., ANDERSEN, T.R., MÜLLER, D., MARQUARDT, W. e JORGENSEN, St. B. (1998). *Multiple Steady States in Heterogeneous Azeotropic Distillation Sequences*. Ind. Eng. Chem. Res., **37**, **11**, 4434-4452.
- FERRARIS, G.B. e MORBIDELLI, M. (1981). *Mathematical Modeling of Multistaged Separators with Mixtures Whose Components Have Largely Different Volatilities*.

- Comput. Chem. Engng*, **6**, **4**, in WIDAGDO, S. e SEIDER, W.D. (1996). *Azeotropic Distillation*. *AIChE Journal*, **42**, **1**, 96-130.
- GANI, R., RUIZ, C.A. e CAMERON, I.T. (1986). *A Generalized Model for Distillation Columns – I. Model description and applications*. *Comput. Chem. Engng*, **10**, **3**, 181-198.
- HENLEY, E.J. e SEADER, J.D. (1981). *Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering*. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- HERRON, Jr., C.C., KRUELSKIE, B.K. e FAIR, J.R. (1988). *Hydrodynamics and Mass Transfer on Three-Phase Distillation Trays*. *AIChE Journal*, **34**, 1267, in WIDAGDO, S. e SEIDER, W.D. (1996). *Azeotropic Distillation*. *AIChE Journal*, **42**, **1**, 96-130.
- HUMPHREY, J. (1995). *Separation Processes: Playing a Critical Role*, *Chem.Eng. Progr.*, **91**, **10**.
- KIRK-OTHMER. (1997). *Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, Inc., quarta edição, **24**, 851-882.
- KISTER, H. *Column Malfunctions Becoming Extinct or Will They Persist in 21st Century?*, in: DARTON (Ed.), R. (1997). *Distillation and Absorption*, Vol 1 of IChemical Symposium Series No 142, IChemE, Rugby, UK.
- KOVACH, J.W., III e SEIDER, W.D. (1987a). *Heterogeneous Azeotropic Distillation: Experimental and Simulation Results*. *AIChE Journal*, **33**, **8**, 1300, in WIDAGDO, S. e SEIDER, W.D. (1996). *Azeotropic Distillation*. *AIChE Journal*, **42**, **1**, 96-130.
- KOVACH, J.W., III e SEIDER, W.D. (1987b). *Heterogeneous Azeotropic Distillation: Homotopy-Continuation Methods*. *Comput. Chem. Engng*, **11**, **6**, 593, in WIDAGDO, S. e SEIDER, W.D. (1996). *Azeotropic Distillation*. *AIChE Journal*, **42**, **1**, 96-130.
- KOVACH, J.W., III. (1986). *Heterogeneous Azeotropic Distillation – An Experimental and Theoretical Study*. PhD Thesis, Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, in WIDAGDO, S. e SEIDER, W.D. (1996). *Azeotropic Distillation*. *AIChE Journal*, **42**, **1**, 96-130.
- KUNESH, J., KISTER, H., LOCKETT, M. e FAIR, J. (1995). *Distillation: Still Towering Over Other Options*. *Chem. Eng. Progr.*, **91**, **10**.
- LUYBEN, W. L. (1990). *Process Modeling, Simulation and Control for Chemical Engineers*. McGraw Hill, New York.
- MAGNUSSEN, T.; MICHELSEN, M.L. and FREDENSLUND, A. (1979), *Azeotropic Distillation Using UNIFAC*. *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, **56**, Intl. Symp. On Distillation,

- Rubby, England, in WIDAGDO, S. and SEIDER, W.D. (1996). *Azeotropic Distillation*. AICHE Journal, **42**, 1, 96-130.
- MÜLLER, D. e MARQUARDT, W. (1997). *Experimental Verification of Multiple Steady States in Heterogeneous Azeotropic Distillation*. Ind. Eng. Chem. Res., **36**, 5410-5418, in ESBJERG, K., ANDERSEN, T.R., MÜLLER, D., MARQUARDT, W. e JORGENSEN, St. B. (1998). *Multiple Steady States in Heterogeneous Azeotropic Distillation Sequences*. Ind. Eng. Chem. Res., **37**, 11, 4434-4452.
- PERRY, R. H. and CHILTON, C. H. (1980). *Manual de Engenharia Química*, Editora Guanabara Dois, quinta edição, Rio de Janeiro.
- PERRY, R.H., GREEN, D.W. e MALONEY, J.O. (1999). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill, sétima edição, New York.
- PROKOPAKIS, G.J. e SEIDER, W.D. (1983). *Dynamic Simulation of Azeotropic Distillation Towers*. AICHE Journal, **29**, 6, 1017-1029.
- RANZI, E., ROVAGLIO, M. e BIARDI, G. (1988). *Role of Energy Balances in Dynamic Simulation of Multicomponent Distillation Columns*. Comput. Chem. Engng, **12**, 8.
- REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M. e POLING, B.E. (1987). *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill Book Company, quarta edição. New York.
- RENON, H., ASSELINEU, L., COHEN, G. e RAIMBAULT, C. (1971). *Calcul sur Ordinateur des Équilibres Liquid-Vapeur et Liquide-Liquide*. Edição Technip, Paris. In REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M. e POLING, B.E. (1987). *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill Book Company, quarta edição. New York.
- ROSS B. A. e SEIDER, W. D. (1980). *Simulation of Three-Phase Distillation Towers*. Comput. Chem. Engng, 5(7), in WIDAGDO, S. e SEIDER, W.D. (1996). *Azeotropic Distillation*. AICHE Journal, **42**, 1, 96-130.
- ROVAGLIO, M. e DOHERTY, M.F. (1990). *Dynamics of Heterogeneous Azeotropic Distillation Columns*. AICHE Journal, **36**, 1, 39-52.
- SATYRO, M.A.; PICCOLI FILHO, D.E. and ALVES, P.M. (1986). *Modelagem e Simulação de Processos: Conceituação Geral*, REBEQ, 3-7.
- SKOGESTAD, S. (1997). *Dynamics and Control of Distillation Columns. A tutorial introduction*. Trans. IChemE, **75**, Part A.
- SWARTZ, C.L. e STEWART, W.E. (1987). *Finite-Element Steady State Simulation of Multiphase Distillation*. AICHE Journal, **33**, in WIDAGDO, S. e SEIDER, W.D. (1996). *Azeotropic Distillation*. AICHE Journal, **42**, 1, 96-130.

- VAN NESS, H.C., SMITH, J.M. e ABBOTT, M.M. (1996). *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. McGraw-Hill International Editions, quinta edição. New York.
- WIDAGDO, S. e SEIDER, W.D. (1996). *Azeotropic Distillation*. AIChE Journal, **42**, **1**, 96-130.
- WONG, D.S.H., JANG, S.S. e CHANG, C.F. (1991). *Simulation of Dynamics and Phase Pattern Changes for an Azeotropic Distillation Column*. Comput. Chem. Engng, **15**, **5**, 325-333.