

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DINÂMICO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA DE ALTA PUREZA

Stephanie Rolim Dantas¹ e Romildo Pereira Brito²

RESUMO

Colunas de destilação representam problemas de controle desafiantes, de modo que o projeto de seus sistemas de controle não é uma tarefa trivial. Neste sentido, o conhecimento do comportamento dinâmico se torna fundamental no desenvolvimento e/ou aperfeiçoamento do sistema de controle. O objetivo deste trabalho é avaliar o comportamento dinâmico de uma coluna de destilação azeotrópica de alta pureza, cujo desempenho do sistema de controle atual está muito abaixo do desejado. A referida coluna está localizada em uma planta comercial de produção de cloreto de vinila (MVC ou C_2H_3Cl). O estudo foi realizado com auxílio do simulador comercial *AspenTM*. O modelo termodinâmico utilizado, NRTL, mostrou-se eficiente na representação do equilíbrio líquido-líquido-vapor. Do ponto de vista do equilíbrio entre as fases observou-se que, ao longo da coluna há uma inversão no comportamento dos principais componentes que estão presentes no sistema. Os resultados também mostraram a grande influência da vazão da corrente de HCU sobre a composição da corrente de base, de modo que é aconselhável manter esta variável em um patamar sempre constante, dentro do possível.

Palavras-chave: destilação azeotrópica, dinâmica e controle

EVALUATION OF DYNAMIC BEHAVIOR OF A HIGH-PURITY AZEOTROPIC DISTILLATION COLUMN

ABSTRACT

Distillation columns represent challenging problems of control, so that the design of their systems of control is not a trivial task. In this sense, knowledge of the dynamic behavior becomes essential in the development and/or improvement of the control system. The objective of this study is to evaluate the dynamic behavior of a high purity azeotropic distillation column, the performance of current control system is far below the desired. The column is located in a commercial plant for production of vinyl chloride (MVC or C_2H_3Cl). The study was conducted using the commercial simulator *AspenTM*. The thermodynamic model used, NRTL, was efficient in the representation of the equilibrium liquid-liquid-vapor. From a balance between the phases showed that along the column there is a reversal in the behavior of the main components that are present in the system. The results also showed the great influence of the flow stream of HCU on the current composition of the base, so it is advisable to keep this variable constant at a level where, within the possible.

Keywords: azeotropic distillation, dynamic and control.

INTRODUÇÃO

A destilação é um método de separação extensamente estudado. A literatura refere-se a tal fato como sendo “o processo de separação em relação ao qual todos os outros devem ser comparados”

¹ Aluna de Curso de Engenharia Química, Depto. de Engenharia Química, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: fanydantas@hotmail.com

² Engenheiro Químico, Prof. Doutor, Depto. de Engenharia Química, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: romildo.brito@deq.ufcg.edu.br

(Kunesh et al., 1995). Quando duas ou mais substâncias formam uma mistura líquida e se tem como objetivo separá-las ou purificá-las, a destilação, que se baseia na diferença de volatilidade entre as substâncias, aparece como método essencial. O uso então da destilação como método de separação disseminou-se pela indústria química moderna. Pode-se encontrá-la em quase todos os processos químicos industriais em fase líquida onde for necessária uma purificação.

Tal processo de separação tem suas limitações. Não se pode separar misturas azeotrópicas por destilação simples. E a ocorrência de azeótropos na indústria química é um fato relativamente comum. Como característica principal, a destilação azeotrópica apresenta grande sensibilidade a perturbações, as quais podem resultar em deterioração dos produtos, além de apresentar grande dificuldade para retornar à operação normal.

Este trabalho tem como objetivo o estudo de uma coluna de destilação de alta pureza que apresenta comportamento azeotrópico, localizada em uma planta comercial de produção de monocloreto de vinila (MVC ou C_2H_3Cl). Colunas de destilação apresentam vários problemas de controle, pois são equipamentos altamente multivariáveis, apresentam restrições e são submetidos a muitos distúrbios. O conhecimento do comportamento dinâmico é então de grande importância para o desenvolvimento e aperfeiçoamento do sistema de controle, o qual não é uma tarefa fácil e este objetivo se torna ainda mais difícil por se tratar de uma coluna azeotrópica de alta pureza. As principais metas deste trabalho são: reproduzir o comportamento estacionário da coluna industrial em estudo e observar dinamicamente o comportamento da concentração de CCl_4 na base da coluna, através de perturbações em algumas variáveis. As simulações estacionárias são realizadas utilizando a rotina *RadFrac*TM do simulador *Aspen Plus*TM, que apresenta um modelo de destilação multicomponente rigoroso. Para as simulações dinâmicas será utilizado o simulador *Aspen Dynamics*TM.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Destilação

Os processos de separação são aplicados desde muitos séculos atrás, buscando obter produtos úteis e necessários para a vida do homem. No século 11, a destilação era utilizada na Itália para produzir bebidas alcoólicas (Henley e Seader, 1998). A separação por destilação dos constituintes de uma mistura líquida está baseada nas diferenças de volatilidades, em que volatilidade é uma grandeza que está relacionada à facilidade de uma substância passar da fase líquida à fase vapor.

Uma destilação simples consiste em apenas uma etapa de vaporização e condensação. A vaporização se dá pelo aumento rápido da temperatura ou pela redução de pressão onde a mistura está inicialmente. O vapor gerado é imediatamente resfriado no condensador. O líquido condensado, também chamado destilado, é armazenado por fim no receptor. Os destilados obtidos dessa forma não estão 100 % puros, apenas mais concentrados do que a mistura original. Para obter graus de pureza cada vez maiores, pode-se fazer sucessivas destilações do destilado. Como este processo é demorado e trabalhoso, utiliza-se em seu lugar a destilação fracionada.

Na destilação fracionada, a coluna é peça-chave. A mistura a ser purificada é aquecida, surgindo então a fase vapor, que sobe pela coluna, mas que vai se resfriando ao longo dela e acaba por condensar-se. Forma-se então um líquido que escorre para baixo, em direção à fonte de calor. Vapores sobem continuamente pela coluna e acabam por encontrar-se com o líquido que escorria; parte do líquido rouba o calor do vapor ascendente e torna a vaporizar-se. A uma certa altura, um pouco acima da condensação anterior, o vapor torna a condensar-se e escorrer para baixo. Este ciclo de vaporização e condensação ocorre repetidas vezes ao longo de todo o comprimento da coluna. Os vários obstáculos instalados na coluna forçam o contato entre o vapor quente ascendente e o líquido condensado descendente. A intenção desses obstáculos é promover várias etapas de vaporização e condensação. Isto nada mais é do que uma simulação de sucessivas destilações simples. Quanto maior a quantidade de estágios e quanto maior a área de contato entre o líquido e o vapor no interior da coluna, mais completa é a separação. O efeito final é o aumento da concentração do componente mais volátil no vapor e do componente menos volátil no líquido.

Apesar do desenvolvimento de processos inovadores de separação de misturas líquidas, a destilação continua sendo o processo dominante nas indústrias químicas e petroquímicas, principalmente devido à separação em larga escala de misturas não-ideais (Widagdo e Seider, 1996).

Uma coluna de destilação consiste em uma série de pratos ou bandejas, comumente chamados estágios, em seu topo tem-se um condensador total ou parcial e na base, um refeedor onde o líquido é parcialmente vaporizado. A Figura 1 mostra um esquema de uma coluna de destilação, onde uma alimentação é separada em produto de topo (destilado) e produto de base (resíduo).

Como já dito, a destilação tem suas limitações. Não se pode separar, por exemplo, misturas azeotrópicas por destilação convencional. Logo, alguns métodos de destilação são empregados para resolver problemas de volatilidade próximas e separação de azeótropos. Um desses métodos trata-se da destilação azeotrópica

Destilação Azeotrópica

O conhecimento da composição e da temperatura (ou da pressão) dos pontos azeotrópicos binários e multicomponentes de uma mistura é de fundamental importância para o projeto de colunas de destilação, visto que estes pontos fornecem restrições adicionais quanto ao grau de separação que pode ser obtida por meio dessa operação unitária. Misturas comuns não têm ponto de ebulição constante, mas sim uma faixa de temperaturas na qual ocorre a mudança de fase e, nesse sentido, o azeótropo é diferente, pois seu ponto de ebulição é fixo.

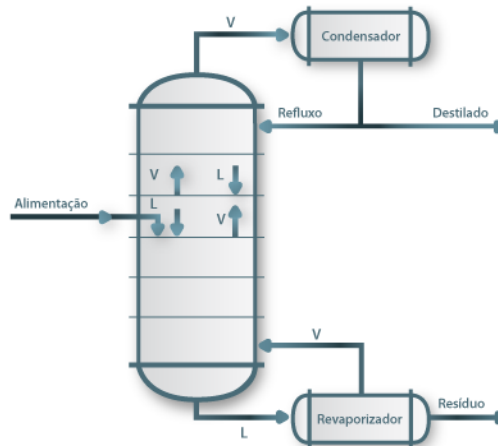


Figura 1 – Esquema de uma coluna de destilação.

Em misturas binárias que exibem comportamento azeotrópico existe um ponto em que a composição da fase líquida é igual à composição da fase vapor, como pode ser observado na Figura 2.

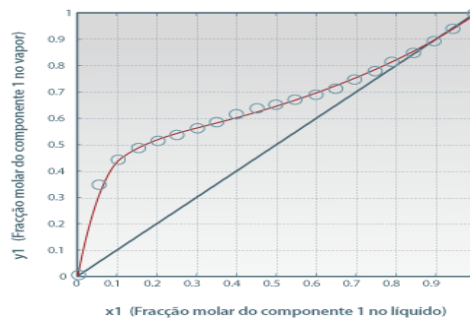


Figura 2 – Diagrama X-Y de uma mistura azeotrópica.

A mistura líquido-vapor apresenta comportamento de uma substância pura, vaporizando-se e condensando-se com composição, temperatura e pressão constantes. A base termodinâmica para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor em sistemas a pressões próximas à atmosférica é fornecida pela Equação 1.

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{SAT} \quad 1$$

A Equação 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 à unidade e a Equação 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. 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.

Um azeótropo pode entrar em ebulição a uma temperatura inferior, intermediária ou superior às temperaturas de ebulição dos componentes da mistura quando puros. Quando é inferior, chama-se azeótropo de mínimo ponto de ebulição ou azeótropo negativo. Quando é superior, azeótropo de máximo ponto de ebulição ou azeótropo positivo.

Um exemplo comum de azeótropo é a mistura de álcool etílico a 95 % e água. A água pura ferve a 100 °C e o álcool etílico ferve a 78,4 °C, enquanto que o ponto de ebulição desse azeótropo é de 78,2 °C. Pode-se dizer então que a mistura de álcool etílico a 95 % e água é um azeótropo de mínimo. Na Figura 3, existem diagramas T-xy de três misturas binárias. O gráfico à esquerda é de uma mistura ideal de A e B,

sem formação de azeótropo, com as linhas de líquido e vapor saturados variando desde a temperatura de ebulição de A, a mais baixa, até a de B, a mais alta. O gráfico central é de uma mistura binária de C e D que forma um azeótropo de mínimo. Observa-se que a temperatura no azeótropo é menor do que a as temperaturas de ebulição de C e D quando puros. O gráfico à direita é uma mistura binária E e F que forma um azeótropo de máximo. A temperatura no azeótropo é maior do que as temperaturas de ebulição E e F quando puros.

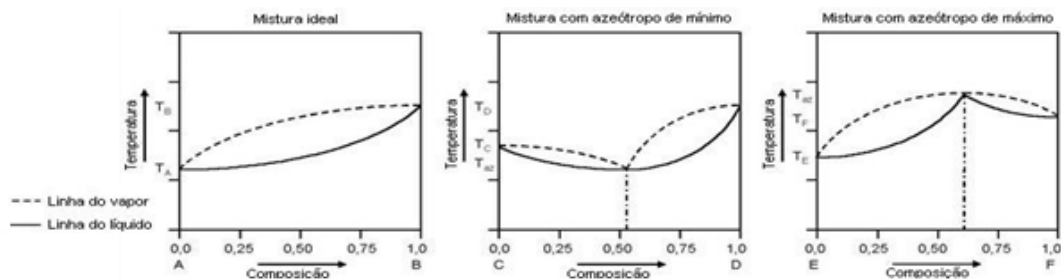


Figura 3 – Diagramas T-xy de misturas azeotrópicas.

Se nas condições de um azeótropo forma-se apenas uma fase líquida em equilíbrio com a fase vapor, a mistura é azeotrópica homogênea (Figura 3). Se o comportamento de múltiplas fases líquidas for exibido na condição azeotrópica, o azeótropo é heterogêneo (Figura 4). Neste caso, a composição da fase vapor é igual à composição global das duas (ou mais) fases líquidas (Van Ness et al., 1996).

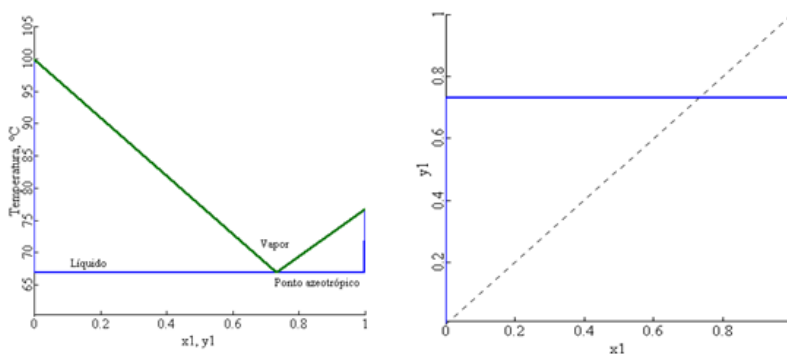


Figura 4 – Exemplo de mistura azeotrópica heterogênea.

Na Figura 4, o diagrama xy e T-xy do sistema da mistura binária EDC-água mostra que a mistura é heterogênea, isto é, há a formação de duas fases líquidas e que o ponto azeotrópico é alcançado quando a fração molar de EDC é de 0,67 e a de água é de 0,33. Pode-se observar que, com uma alimentação depois do ponto azeotrópico, a fase rica em EDC passa a ser a fase líquida e não mais a fase vapor como acontece antes do ponto azeotrópico. Assim, apesar de ser menos volátil, a água sai pelo topo da coluna devido a inversão na volatilidade relativa, principalmente.

Com a formação de azeótropos, separar uma mistura pelo processo de destilação convencional é impossível. Em um dos processos de destilação azeotrópica, um componente chamado de componente de arraste é adicionado à mistura original, formando um novo azeótropo que deve ser do tipo heterogêneo, ou seja, deve ocorrer a formação de duas fases líquidas. O novo azeótropo formado é retirado no topo (azeótropo de mínimo) ou no fundo (azeótropo de máximo) da coluna de destilação, enquanto que um dos componentes da mistura original é obtido puro na outra extremidade da coluna. Uma segunda coluna deve ser utilizada para realizar a separação do componente de arraste. Mas a primeira alternativa a ser investigada é a separação através de variação de pressão dentro da coluna, que consiste na quebra do azeótropo, baseando-se no fato que a composição deste depende da pressão na qual é feita a destilação.

DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

Este trabalho tem como objeto de estudo uma coluna de destilação azeotrópica que faz parte de um trem de destilação (Figura 5), localizado em uma planta comercial de produção de cloreto de vinila (MVC ou C_2H_3Cl). Os processos industriais de produção de MVC incluem a produção de um intermediário (1,2-EDC), através de uma reação de oxi-cloração, seguido de um craqueamento.

Antes de alimentar os fornos de craqueamento, o 1,2-EDC deve ser purificado. Esse processo é necessário devido às várias reações secundárias que ocorrem no reator de oxi-cloração, formando, além do 1,2-EDC, dezenas de outras substâncias, sendo as mais importantes para esse estudo o clorofórmio

(CHCl_3) e o tetracloreto de carbono (CCl_4). A purificação consiste então na remoção de água e compostos orgânicos de alto e baixo ponto de ebulição (em relação ao dicloroetano).

Devido ao seu efeito catalítico no processo de craqueamento, a presença do CCl_4 numa determinada concentração, quando bem controlada, é desejável. Mas a presença do CHCl_3 não é, pois pode ser um inibidor do craqueamento do 1,2-EDC. O controle da concentração do CCl_4 na alimentação dos fornos estabiliza a conversão do 1,2-EDC e reduz a formação de coque que leva à parada antecipada da planta.

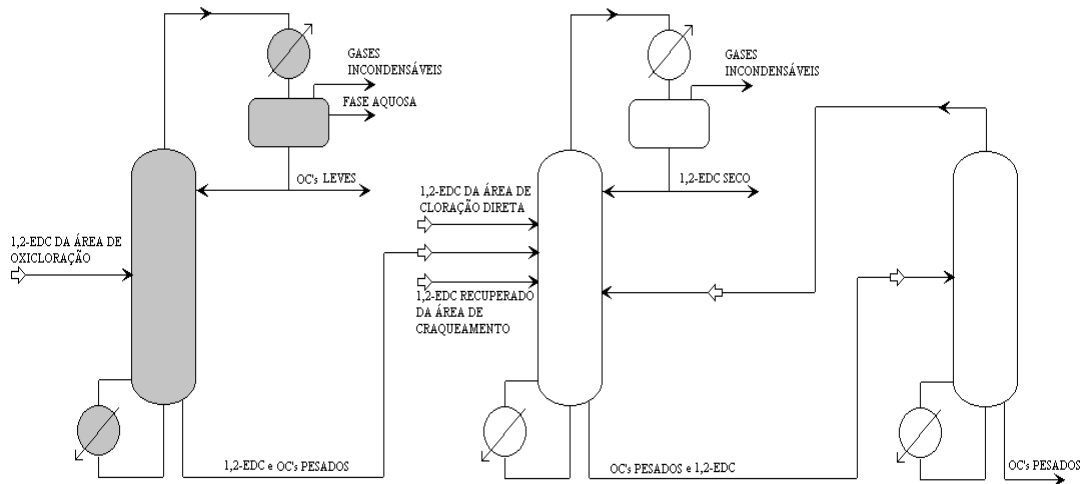


Figura 5 - Fluxograma da área de purificação do 1,2-EDC.

A coluna em questão possui 70 pratos, um refeedor, um condensador total e um tambor de decantação como vaso de refluxo. Após o condensador de topo, no vaso de refluxo, surgem duas fases líquidas: uma orgânica saturada em água e uma aquosa saturada em orgânicos. A fase orgânica que é composta basicamente por CHCl_3 , CCl_4 e 1,2-EDC faz o refluxo da coluna, enquanto que a fase aquosa é descartada. A corrente de base da coluna segue para a segunda coluna de destilação, cuja corrente de topo irá alimentar os fornos de craqueamento.

MODELAGEM DO PROBLEMA

Uma coluna de destilação pode ser descrita por um conjunto de unidades flash acopladas, considerando que o líquido e o vapor que saem de cada unidade estão em equilíbrio e estabelecendo os balanços mássicos e energéticos a cada unidade. Este esquema constitui o modelo MESH – balanços de massa (M), equações de equilíbrio líquido-vapor (E), somatório das frações molares igual a 1 (S) e balanços de entalpia (H). Cada uma dessas unidades é um andar (estágio) em equilíbrio. Na Figura 6, apresenta-se o esquema genérico de um andar em equilíbrio, com as suas correntes de entrada e saída.

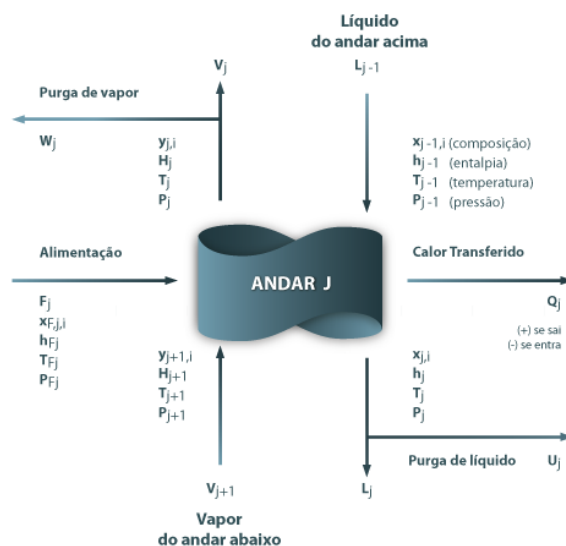


Figura 6 - Esquema de um andar utilizado na modelagem matemática da coluna.

Com base na Figura 6, as equações de balanço são:

- Balanço de massa para o componente i no estágio j

$$M_{i,j} = L_{j-1} \cdot x_{i,j-1} + V_{j+1} \cdot y_{i,j+1} + F_j \cdot z_{i,j} - (L_j + U_j) x_{i,j} - (V_j + W_j) y_{i,j} = 0 \quad 2$$

- Equações de equilíbrio líquido-vapor

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j} \cdot x_{i,j} = 0 \quad 3$$

- Somatório das frações

$$(S_y)_j = \sum_{i=1}^c y_{i,j} - 1.0 = 0 \quad 4$$

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^c x_{i,j} - 1.0 = 0 \quad 5$$

- Balanço de energia no estágio j

$$H_j = L_{j-1} \cdot H_{L,j-1} + V_{j+1} \cdot H_{V,j+1} + F_j \cdot H_{F,j} - (L_j + U_j) \cdot H_{L,j} - (V_j + W_j) \cdot H_{V,j} = 0 \quad 6$$

A determinação do número de graus de liberdade do sistema em questão é realizada considerando-se o esquema apresentado na Figura 7. As equações MESH aplicam-se a cada um dos N andares de equilíbrio de uma coluna de destilação representada na Figura 7, ou seja, para $j = 1, N$. O condensador (total ou parcial) é o andar 1 e o refeedor parcial é o andar N . O líquido L_N é a corrente de resíduo e, para condensador total, $V_1 = 0$ e a sangria U_1 é o destilado.

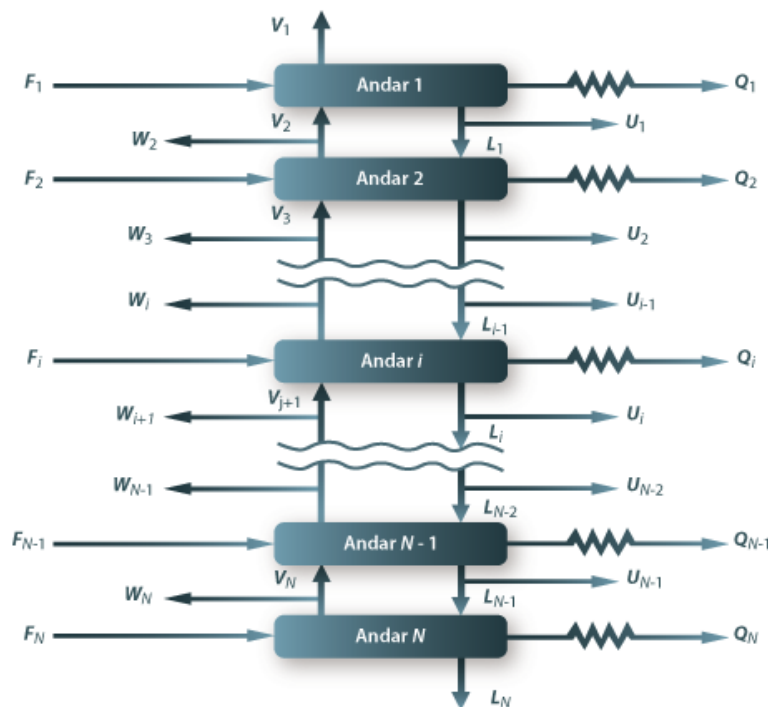


Figura 7 - Esquema de uma cascata de separação por estágios.

Neste trabalho, utiliza-se o modelo NRTL-RK como modelo termodinâmico. As razões de equilíbrio $k_{j,i}$ são calculadas a partir de um modelo de equilíbrio líquido-vapor. Para o caso de um modelo com coeficientes de atividade na fase líquida e coeficientes de fugacidade na fase gasosa, tem-se:

$$k_{j,i} = \frac{\gamma_{j,i}(x_j, T_j) p^*_{j,i}(T_j)}{\varphi_{j,i}(y_j, T_j, p_j) p_j} \quad 7$$

Onde γ designa o coeficiente de atividade no líquido, p^* a pressão de vapor do componente puro e φ a razão entre o coeficiente de fugacidade na mistura gasosa e o coeficiente de fugacidade do componente puro saturado.

A equação do modelo NRTL (“non-random two liquid”) possui parâmetros ajustáveis $(a_{i,j}, b_{i,j}, c_{i,j}, d_{i,j}, e_{i,j}, f_{i,j}, \alpha_{i,j})$, sendo alguns desses parâmetros dependentes da temperatura.

Este modelo pode aplicar-se a sistemas multicomponentes líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor. Seus parâmetros são ajustados a coeficientes de atividade que foram derivados de dados determinados experimentalmente do equilíbrio entre as fases (vapor-líquido, líquido-líquido, líquido-líquido-vapor, sólido-líquido). No caso do equilíbrio entre as fases líquido-líquido-vapor, é necessário saber qual a pressão de saturação de vapor dos componentes puros e quais os coeficientes de fugacidade do gás. É essencial saber que os valores exatos de pressão de saturação de vapor são importantes na determinação ou descrição de um azeótropo. Os coeficientes de fugacidade do gás são igualados à unidade, refletindo uma fase de gás ideal. No entanto, para sistemas em pressões altas, uma equação de estado é necessária.

Apesar de a coluna trabalhar a baixa pressão, a fase vapor foi considerada não-ideal e o coeficiente de fugacidade é calculado pela equação de estado de Redlich-Kwong:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^c (\tau_{ji} G_{ji} x_j)}{\sum_{k=1}^c (G_{ki} x_k)} + \sum_{j=1}^c \left[\frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^c (G_{ki} x_k)} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{j=1}^c (\tau_{kj} G_{kj} x_k)}{\sum_{j=1}^c (G_{kj} x_k)} \right) \right] \quad 8$$

Sabe-se que no estado estacionário, o termo relacionado ao acúmulo de massa e energia nos balanços é igualado a zero. O método padrão adotado pelo *Aspen Plus*TM para a resolução de equações MESH é o método de Wegstein, Aspen Technology, Inc (2001). Este método constitui-se de uma extrapolação da iteração direta por substituição e as iterações entre variáveis são ignoradas.

No modelo dinâmico as equações MESH não são igualadas a zero, ou seja, são considerados os acúmulos de massa e energia em cada prato. A simulação no estado transiente foi realizada com auxílio do simulador *Aspen Dynamics*TM. A equação de Francis (Equação 9) foi usada para obtenção da relação entre o *holdup* líquido do prato e a vazão de líquido que deixa este prato.

$$Q_L = K_w L_w h_c^{1,5} \quad 9$$

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 10) é a diferença entre a altura do líquido no prato (h_t) e a altura do vertedouro (h_w). A altura do líquido (Equação 11) é a razão do *holdup* volumétrico líquido (M_v) pela área ativa do prato (A).

$$h_c = h_t - h_w \quad 10$$

$$h_t = \frac{M_v}{A} \quad 11$$

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. A equação usada pelo método de Euler implícito é apresentada na Equação 12.

$$y(t+h) = y(t) + h \frac{d}{dt} y(t+h) \quad 12$$

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 $t+h$

ANÁLISE DOS RESULTADOS

Simulação no Regime Estacionário

Um sistema sob simulação é considerado estar em estado estacionário se o seu comportamento é independente das condições iniciais e imutável com o tempo, ou seja, se um sistema está em regime permanente (estado estacionário), o comportamento recentemente observado continuará no futuro. Já um sistema é dito estar no estado transiente quando uma variável de processo é mudada e o estado estacionário ainda não é alcançado. No estado transiente, variáveis como temperatura, concentração e composição mudam com o tempo, logo, as equações que as relacionam são equações diferenciais resolvidas a partir de valores iniciais conhecidos. Dessa forma, o ponto de partida para uma avaliação do comportamento dinâmico de uma coluna de destilação consiste em dispor do seu comportamento em estado estacionário como uma estimativa inicial.

As simulações no estado estacionário foram realizadas utilizando o simulador *Aspen Plus™*. A rotina *RadFrac™* foi utilizada pelo fato da coluna apresentar um modelo de destilação multicomponente rigoroso. Além disso, foi exigido que a rotina realizasse o teste de verificação de duas fases líquidas em cada prato da coluna.

A Figura 8 mostra o esquema utilizado no *Aspen Plus™*. Para uma representação mais próxima da realidade, optou-se por utilizar dois blocos em separados: um decantador antes da alimentação da coluna e a coluna. O bloco representado pelo decantador mistura os componentes presentes em duas correntes que compõem a alimentação da coluna: uma corrente composta por orgânicos clorados saturados em água e a outra composta por água saturada em orgânicos clorados. A mistura produz então a corrente de alimentação formada por 98 a 99% de 1,2-EDC saturado em água (H_2O).

O modelo da coluna selecionado possui um condensador, um refeedor e um decantador como vaso de refluxo. A coluna simulada possui 70 estágios, numerados de cima para baixo. A alimentação é realizada no prato 21.

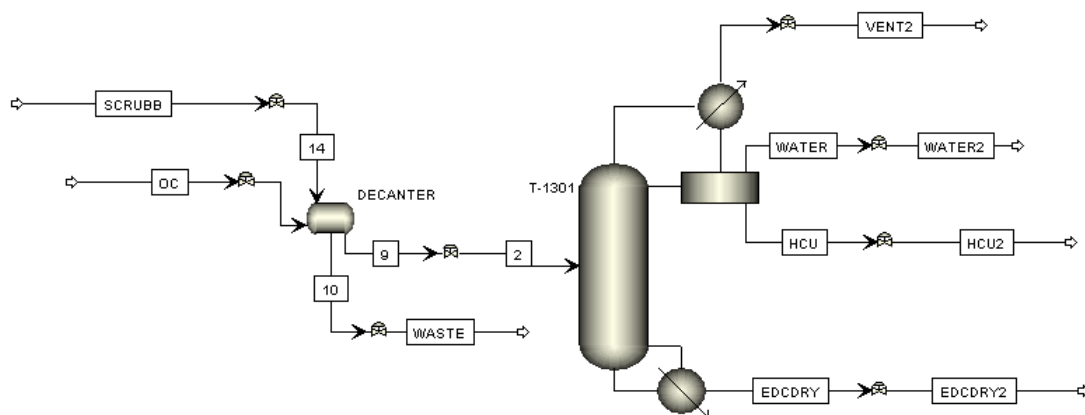


Figura 8 – Fluxograma do modelo estacionário.

Nas simulações, estacionária e dinâmica, foram considerados apenas quatro componentes: 1,2-dicloroetano, água, tetracloreto de carbono e clorofórmio. No entanto, deve-se saber que na situação real do processo, a alimentação é composta basicamente por mais 13 componentes: 1,1-dicloroetano, 2-cloro butadieno, 2-cloro etanol, benzeno, Cis-1,2-dicloro etileno, cloral, cloreto de etila, monocloreto de vinila, 1,1,1,2-tetracloreto, tetracloretoetileno, Trans-1,2-dicloro etileno, 1,1,2-tricloroetano e tricloroetileno. Tais componentes não foram considerados nas simulações por conta de suas concentrações serem bastante reduzidas.

Os quatro componentes utilizados nas simulações foram escolhidos por cada um ter uma importância específica no comportamento da coluna. A escolha do 1,2-EDC não necessita de justificativas, sabendo que este componente representa até 99% da corrente de alimentação, caracterizando a coluna em questão como uma coluna de alta pureza. O CCl_4 está entre os que têm maiores concentrações na alimentação, o $CHCl_3$ trata-se de um componente indesejável em concentrações maiores que 400 ppm na base da coluna e a água é o componente que propicia as características azeotrópicas do processo. Os dados operacionais são mostrados na Tabela 1 e a Tabela 2 contém a composição de cada componente na alimentação.

Tabela 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	2,1.10 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 2 – Composição da alimentação.

COMPONENTE	EXPERIMENTAL	SIMULADO
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

As Figuras 9 e 10 mostram os perfis de temperatura e de composição, respectivamente.

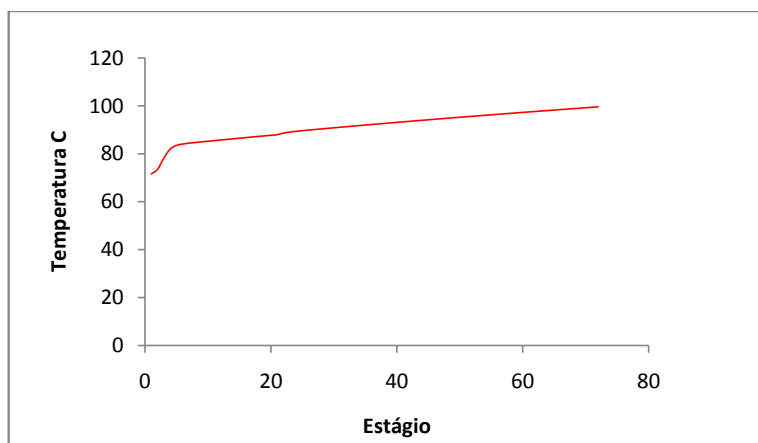


Figura 9 – Perfil de temperatura.

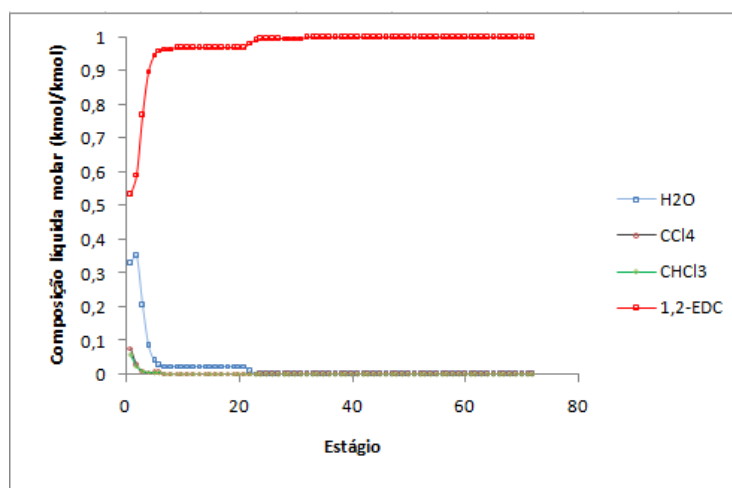


Figura 10 – Perfil de composição.

Simulação no Regime Transiente

O resultado obtido pela simulação estacionária foi usado como valor inicial para as simulações dinâmicas, as quais foram realizadas através do simulador *Aspen Dynamics™*. Com a exportação do estado estacionário para o dinâmico, automaticamente são adicionados controladores de nível e de pressão. Entretanto, para as simulações foram retirados os controladores, mas incluiu-se um controlador de nível da fase orgânica no decantador e os controladores de vazão para a alimentação e para a retirada de leves. O decantador colocado antes da alimentação mistura os componentes constituintes dessa corrente e, como já citado, sua inclusão tem como finalidade tornar a simulação mais próxima da realidade. A Figura 11 mostra o fluxograma para o modelo dinâmico.

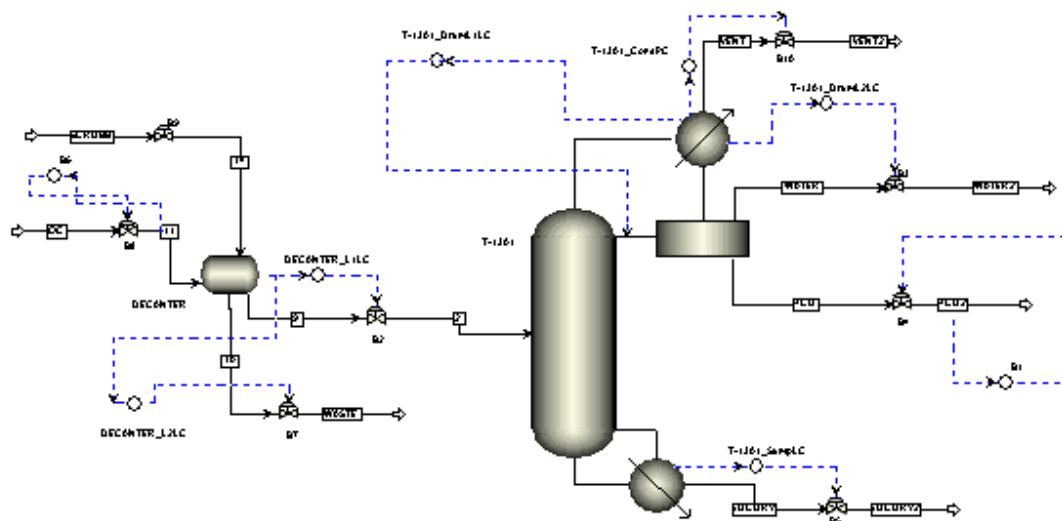


Figura 11 – Fluxograma para o modelo dinâmico.

Dada a alta pureza da alimentação, a variável que mais influencia o processo é a vazão da corrente de alimentação. Os resultados obtidos mostram o comportamento dinâmico do sistema mediante distúrbios realizados nessa variável, bem como a influência de variáveis que podem ser manipuladas para corrigir tais distúrbios; são elas: vazão de retirada de topo, vazão de refluxo e carga térmica do refeedor. Todos os resultados são para a condição de malha aberta.

Foram simuladas perturbações em degrau de 10% para mais e para menos em relação ao valor inicial da vazão de alimentação, carga térmica e vazão de retirada de leves. As perturbações foram realizadas após 2 horas de simulação dinâmica e tiveram uma duração de 20 horas.

Como o principal objetivo da coluna em questão é manter estável a concentração de CCl_4 na corrente da base, serão apresentados, principalmente, os resultados para esta corrente.

Distúrbio na Vazão de Alimentação

As Figuras 12 e 13 apresentam o comportamento das concentrações do CCl_4 e CHCl_3 na corrente de base da coluna. Nota-se que, após as perturbações, a variável muda rapidamente de valor. Mas pode-se perceber também que as duas variáveis apresentam uma inversão de comportamento, ou seja, no início da simulação seguem uma direção e depois são invertidas.

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. As respostas rápidas correspondem aos efeitos mecânicos e as respostas lentas correspondem aos resultados de processos de transferência de massa. Logo, a concentração do CCl_4 diminui na corrente da base decorrente de um aumento na carga térmica. No entanto, esse aumento na carga térmica provoca um aumento da vazão de refluxo que, por sua vez, faz com que a concentração do CCl_4 cresça com o passar do tempo na base da coluna. Tais aspectos explicam a inversão apresentada pelas Figuras 12 e 13. Quando a perturbação é realizada com um degrau positivo, deve-se entender o oposto do que foi explicado. O comportamento da concentração do CHCl_3 na corrente da base em função da vazão de alimentação é similar ao comportamento da concentração do CCl_4 .

Manipulação da Carga Térmica do Refervedor

Um meio para controlar a concentração de CCl_4 e CHCl_3 na corrente de base é a manipulação da carga térmica do refervedor. As Figuras 14 e 15 mostram o comportamento da concentração desses componentes na corrente de base da coluna para as perturbações com degraus positivo e negativo na carga térmica.

Observando os gráficos das Figuras 14 e 15, pode-se concluir que o comportamento é semelhante ao observado para as perturbações na vazão de alimentação. A explicação para o comportamento revelado pelas Figuras 12 e 13 é então a mesma dada para as Figuras 14 e 15. De imediato, o aumento na carga térmica do refervedor aumenta a vazão interna de vapor provocando aumento na vazão de refluxo. Em um menor intervalo de tempo, menos leves conseguem descer e na base da coluna, a concentração dos dois componentes cai.

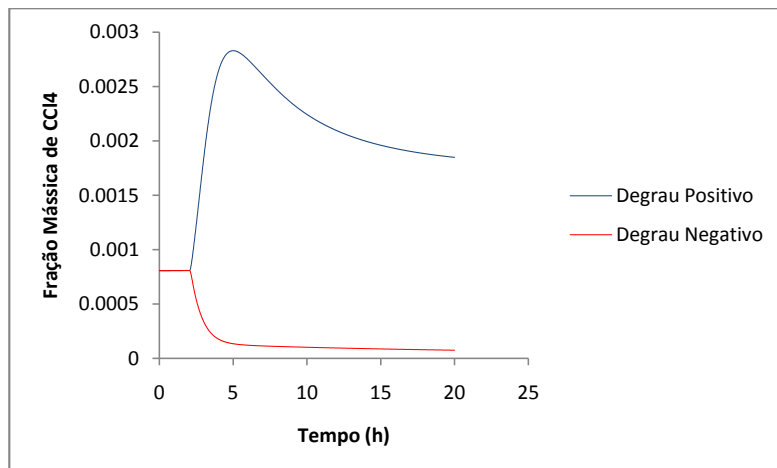


Figura 12 – Comportamento da fração mássica de CCl_4 na corrente de base mediante perturbação na vazão da alimentação.

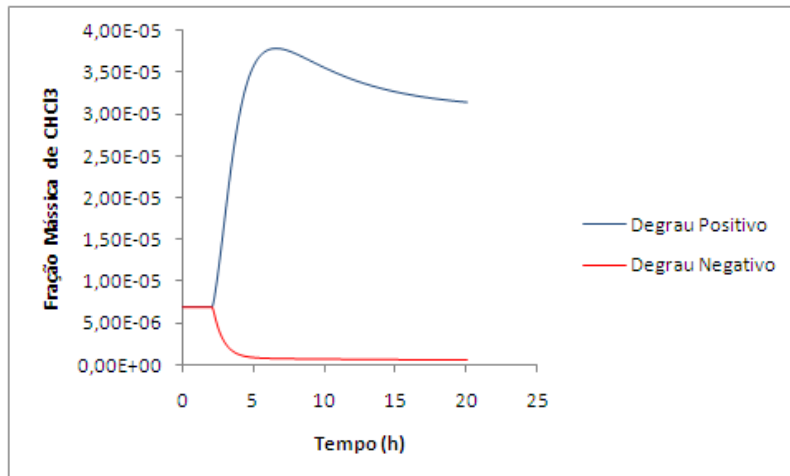


Figura 13 – Comportamento da fração mássica de CHCl_3 na corrente de base mediante perturbação na vazão da alimentação.

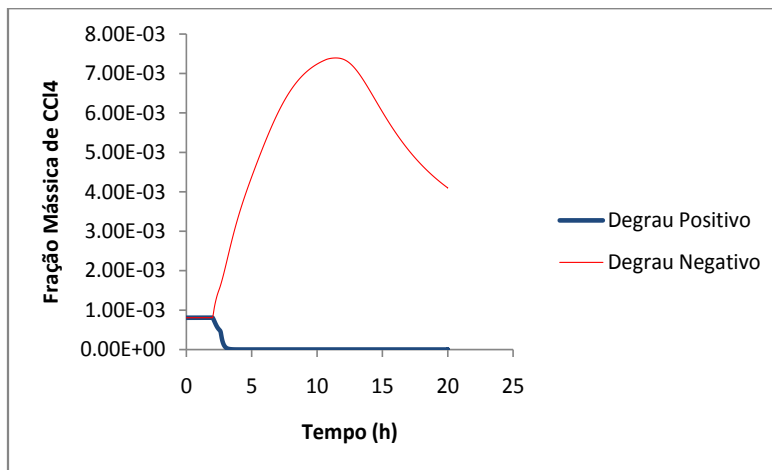


Figura 14 – Comportamento da fração mássica de CCl_4 na corrente de base mediante manipulação na carga térmica do refeedor.

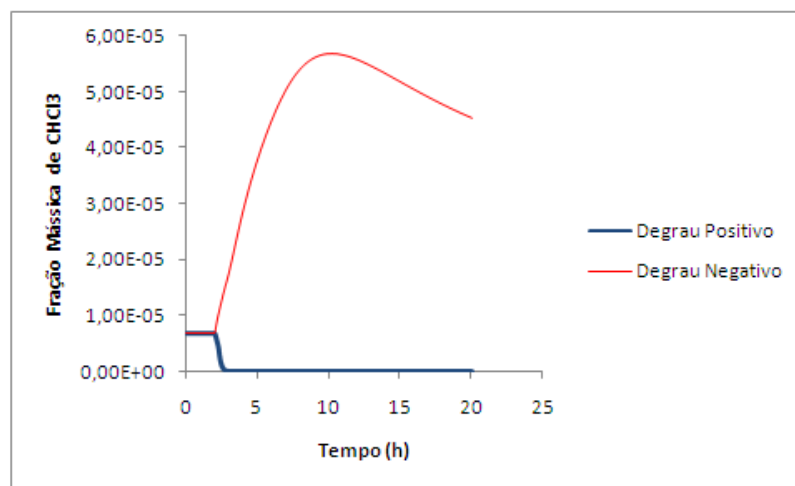


Figura 15 – Comportamento da fração mássica de CHCl_3 na corrente de base mediante manipulação na carga térmica do refeedor.

Perturbação na Vazão de HCU

Outra variável a ser manipulada é a vazão de retirada de leves. As perturbações de 10% para mais e para menos na vazão de HCU forneceram resultados para a concentração de CCl_4 e CHCl_3 na base da coluna mostrados nas Figuras 16 e 17.

Com um aumento da retirada de leves, há uma redução significativa na concentração do CCl_4 na base da coluna. A redução na concentração de CCl_4 e CHCl_3 indica que a maior parte destes componentes está sendo retirada pelo topo, e não pela base. Em relação ao CHCl_3 , isto seria bem-vindo, já que sua presença na corrente da base não é desejada. Mas a mesma vantagem não é observada para a redução do CCl_4 que também acontece. Este comportamento é explicado pelo fato destes dois componentes possuírem pontos de ebulição bem próximos.

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. A Figura 17 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 mais longo, causado pelo fato do CHCl_3 ser o componente mais leve e apresentar maior dificuldade para chegar até a base da coluna.

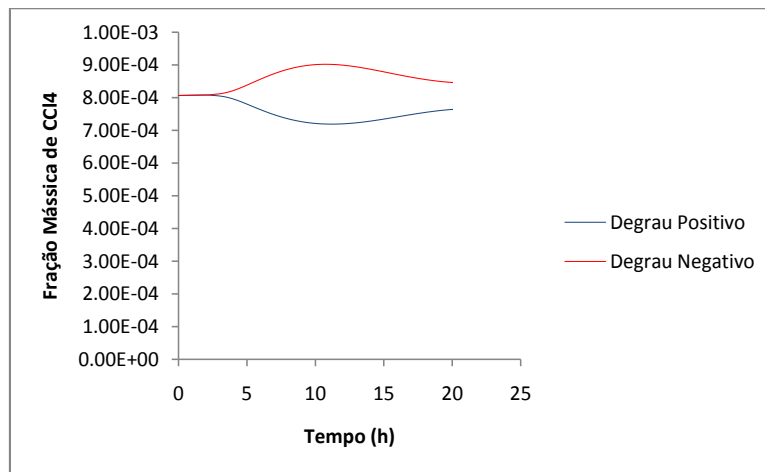


Figura 16 – Comportamento da fração mássica de CCl₄ na corrente de base mediante manipulação na vazão de HCU.

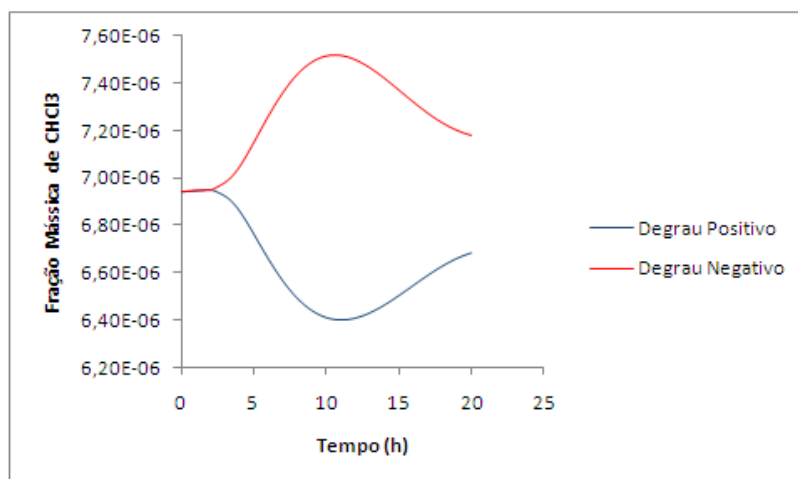


Figura 17 – Comportamento da fração mássica de CHCl₃ na corrente de base mediante manipulação na vazão de HCU.

CONCLUSÕES

Perturbações nas variáveis manipuladas (vazão de alimentação, carga térmica e vazão de retirada de leves) desempenharam uma considerável influência sobre as variáveis controladas na corrente de base da coluna (composição do CCl₄ e CHCl₃). Visto que a meta principal deste projeto consistia em determinar e analisar essa influência, pode-se concluir que os objetivos foram completamente alcançados.

O uso do simulador *AspenTM* foi de total ajuda para a representação do que acontece na situação real do processo, bem como para aumentar o nível de conhecimento sobre a operação da coluna.

Como o principal objetivo da coluna em questão é manter estável a concentração de CCl₄ na corrente da base, foram apresentados principalmente os resultados para esta corrente. As manipulações na vazão de alimentação e na carga térmica do refeedor causaram comportamentos semelhantes de frações mássicas do CCl₄ e CHCl₃ na corrente de base da coluna, pois as modificações nessas duas variáveis provocavam alterações na vazão de refluxo. Entretanto, a conclusão mais importante é com relação à grande influência da vazão da corrente de HCU sobre a composição da corrente de base, de modo que é aconselhável manter esta variável em um patamar sempre constante, dentro do possível.

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. Do ponto de vista do equilíbrio entre as fases, ao longo da coluna há uma inversão no comportamento dos principais componentes que estão presentes no sistema: o 1,2-EDC se comporta como o componente menos volátil e a H₂O como o mais volátil, características de uma coluna de destilação azeotrópica heterogênea.

Apesar do sistema EDC-Água ser azeotrópico heterogêneo, vale salientar que a coluna opera numa condição próxima do ponto azeotrópico, porém, não chega a alcançá-lo por não haver água suficiente dentro da coluna.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- HENLEY, E. J. e Seader, J.D. (1998). **Separation Process Principles**, John Wiley & Sons, Inc: New York.
- KUNESH, J., Kister, H., Lockett, M. e Fair, J. (1995). **Distillation: Still Towering Over Other Options**, Chem. Eng. Progr, 91, 10.
- VAN NESS, H.C., Smith, J.M. e Abbot, M.M. (1996). **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. MacGraw-Hill International Editions, quinta edição. New York.
- WIDAGDO, S. e Seider, W.D. (1996). **Azeotropic Distillation**. AIChE Journal, 42, 1, 96-130.
- GUEDES, B. P. **Análise da Sensibilidade e do Comportamento Dinâmico de uma Coluna de Destilação Azeotrópica Não-Convencional**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB. 2006.
- SILVA, A. A. R. **Aspectos Estacionário e Dinâmico de uma Destilação Azeotrópica Não-Convencional**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB. 2002.
- <http://pt.wikipedia.org/wiki/Destila%C3%A7%C3%A3o>