

Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Unidade Acadêmica de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

DINÂMICA DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO COM DUAS
FASES LÍQUIDAS

GARDÊNIA MARINHO CORDEIRO

Campina Grande – Paraíba

Setembro/2010

GARDÊNIA MARINHO CORDEIRO

**DINÂMICA DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO COM DUAS
FASES LÍQUIDAS**

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

Orientadores:

Prof. Dr. Romildo Pereira Brito

Prof. Dr. Antonio Carlos Brandão de Araújo

Campina Grande – Paraíba

Setembro/2010



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFPG

C794d Cordeiro, Gardênia Marinho

Dinâmica de colunas de destilação com duas fases líquidas /
Gardênia Marinho Cordeiro. — Campina Grande, 2010.

54 f. : il. col.

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

Referências.

Orientadores: Prof. Dr. Romildo Pereira Brito, Prof. Dr. Antonio
Carlos Brandão de Araújo.

1. Destilação Azeotrópica. 2. Otimização. 3. Duas Fases
Líquidas. 4. Dinâmica. I. Título.

CDU – 66.048.62(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DA ALUNA GARDÊNIA MARINHO CORDEIRO**

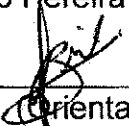
Título: Dinâmica de Colunas de Destilação com Duas Fases Líquidas

COMISSÃO EXAMINADORA

CONCEITO

Prof. Romildo Pereira Brito (Doutor)

APROVADO


(Orientador)

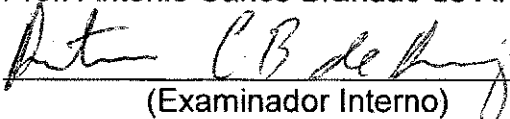
Prof. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos (Doutor)

APROVADO


(Examinador Interno)


Prof. Antonio Carlos Brandão de Araújo (Doutor)

APROVADO


(Examinador Interno)

Prof. Luiz Etragevitch (Doutor)

APROVADO


(Examinador Externo)

Campina Grande, 03 de setembro de 2010

AGRADECIMENTOS

A Deus, por mais uma conquista.

Aos meus pais, Edinaldo e Glória, pelo amor e dedicação.

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro ao projeto.

A Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande.

Ao professor Romildo Brito, pela orientação e ensinamentos.

Aos colegas do LARCA, pela convivência e amizade compartilhada.

RESUMO

A destilação responde pelo maior percentual do consumo global de energia de uma planta e, portanto, é o mais visado dos processos quando se trata de consumo energético. O presente trabalho surgiu pela busca da redução do consumo de energia de uma coluna do sistema de purificação de 1,2 dicloroetano (EDC), da planta comercial de produção do monocloreto de vinila (MVC), da Braskem S.A.. As simulações realizadas em regime estacionário com o simulador comercial *Aspen PlusTM*, mostram que a redução do consumo energético no refeedor desta coluna está intrinsecamente relacionada à formação de duas fases líquidas em alguns pratos da coluna. A partir da definição formal de uma função objetivo para minimizar a carga térmica do refeedor, e da inclusão de restrições impostas ao processo que permitem a avaliação de duas condições operacionais: com e sem duas fases líquidas, o trabalho quantifica a redução do consumo de energia e apresenta a dinâmica do processo para as duas condições operacionais otimizadas. Os resultados indicam que é possível manter a especificação do produto de base operando a coluna com duas fases líquidas em alguns pratos e que este caso apresenta uma dinâmica mais rápida.

Palavras-chave: destilação azeotrópica; otimização; duas fases líquidas; dinâmica.

ABSTRACT

Distillation accounts for the largest percentage of overall energy consumption of a plant and thus is the most targeted processes when it comes to energy consumption. The present work was the search for reducing the energy consumption of a system column purification of 1,2 dichloroethane (EDC), belonging to the plant commercial production of vinyl monochloride (MVC), Braskem S.A. The results obtained during the steady state simulations with the commercial simulator *Aspen Plus*TM show that the reduction of energy consumption in the reboiler of this column is intrinsically related to the formation of two liquid phases in some plates of the column. From the formal definition of an objective function to minimize the thermal load of the reboiler and the inclusion of the restrictions imposed on the process that allow the evaluation of two operating conditions: with and without two liquid phases, the study quantifies the reduction of energy consumption and presents the dynamics of the process for both the optimized operational conditions. The results indicate that it is possible to maintain the specification of the commodity operating the column with two liquid phases in some plates and that this case presents a faster dynamics.

Key-words: azeotropic distillation; optimization; two liquid phases; dynamic.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Volatilidade-K ao longo da coluna.	3
Figura 2 - Fluxograma da área do processo de secagem do EDC.	4
Figura 3 - Diagramas xy e T-xy do sistema azeotrópico heterogêneo EDC(1) – H ₂ O(2)	7
Figura 4 - Esquema de um prato utilizado na modelagem matemática da coluna.....	15
Figura 5 - Esquema de uma cascata de separação por estágios.	17
Figura 6 - Esquema para representação matemática do prato perfurado.	19
Figura 7 - Fluxograma do processo de secagem de EDC.....	22
Figura 8 - Fluxograma do processo de desidratação do EDC usado para realizações das simulações em regime transiente.	28
Figura 9 - Perfil de temperatura para variações na carga térmica do refeedor.....	30
Figura 10 - Perfil de concentração da água na 2ª fase líquida para variações na carga térmica do refeedor.....	30
Figura 11 - Vazão da 2ª fase líquida para variações na carga térmica do refeedor.	31
Figura 12 - Perfil de temperatura para uma carga térmica com presença de duas fases líquidas (1,20x10 ⁶ kcal/h) para diferentes temperaturas de alimentação.	34
Figura 13 - Efeito da carga térmica do refeedor sobre a vazão do destilado.	35
Figura 14 - Perfil de temperatura para as duas situações otimizadas.....	36
Figura 15 - Perfil de concentração (EDC e H ₂ O) na fase líquida (global) para o caso I.	37
Figura 16 - Perfil de concentração (EDC e H ₂ O) na fase líquida (global) para o caso II.	38
Figura 17 - Ganhos ($\Delta T/\Delta Q_r$) para as duas situações otimizadas.	39
Figura 18 - Análise SVD para as duas situações otimizadas.....	39
Figura 19 - Transição entre a existência de uma e duas fases líquidas para distúrbio na carga térmica do refeedor - Caso I.....	41
Figura 20 - Transição entre a existência de uma e duas fases líquidas para distúrbio na carga térmica do refeedor - Caso II.....	41
Figura 21 - Comportamento transiente da temperatura, em malha aberta, para distúrbio na carga térmica do refeedor - Caso I.....	42
Figura 22 - Comportamento transiente da temperatura, em malha aberta, para distúrbio na carga térmica do refeedor - Caso II.	43

Figura 23 - Comportamento transiente da fração mássica de água na corrente da base em malha aberta, para distúrbio na carga térmica do refulvedor - Caso I	44
Figura 24 - Comportamento transiente da fração mássica de água na corrente da base em malha aberta, para distúrbio na carga térmica do refulvedor - Caso II.....	44
Figura 25 - Variação da vazão da alimentação provocada pelo elemento PRBS - Caso II.	45
Figura 26 - Resposta da temperatura frente à variação da vazão de alimentação - Caso II.	46
Figura 27 - Resposta da fração de líquido frente à variação da vazão de alimentação - Caso II.	47
Figura 28 - Resposta da fração mássica de água na corrente da base frente à variação da vazão de alimentação - Caso II.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações das correntes de alimentação do processo.....	23
Tabela 2 - Especificações das variáveis dos equipamentos do processo.	23
Tabela 3 - Comparação da fração mássica de EDC e H ₂ O com a solubilidade (% mássico) do sistema EDC (1)-H ₂ O(2) calculada pelo Aspen Plus TM	32
Tabela 4 - Solubilidade (% mássico) do sistema EDC(1)-H ₂ O(2).	33
Tabela 5 - Principais resultados das otimizações.....	36

NOMENCLATURA

- A_h – área do fundo do prato (m^2)
- a - parâmetro da equação do modelo termodinâmico NRTL
- b - parâmetro da equação do modelo termodinâmico NRTL
- C - número de componentes
- D - diâmetro do prato
- E - relação de equilíbrio
- F - vazão de alimentação (kg/h)
- G_{ij} - parâmetro de interação binária da equação NRTL
- h_w - altura do vertedouro (m)
- h_{ow} - altura do líquido sobre o vertedouro (m)
- H - Balanço de energia (entalpia (kcal/kg))
- H - entalpia da fase vapor (cal/mol)
- h – entalpia da fase líquida (cal/mol)
- K - constante de equilíbrio
- K_{dh} – coeficiente de perda de carga para o prato seco
- k - matriz ganho da análise SVD
- L - vazão de líquido (kg/h)
- L_w - comprimento do vertedouro
- M - Balanço de massa (kg/h)
- M – holdup da fase líquida (mol)
- N - número do estágio
- N_T – número de pratos ns análise SVD
- N_M – número de variáveis manipuladas na análise SVD
- P - pressão (atm)
- Q_r - carga térmica do refeedor (kcal/h)
- S - somatório das frações molares
- T - temperatura ($^{\circ}C$)
- U - vazão de retirada lateral de líquido (kg/h)
- u – matriz ganho SVD
- V - vazão de vapor (kg/h)
- W - vazão de retirada lateral de vapor (kg/h)

- x - fração de líquido
- y - fração de vapor
- z - fração mássica na alimentação

Letras gregas

- α_{ij} – parâmetro de não-aleatoriedade para interação binária do modelo termodinâmico NRTL
- γ_i - coeficiente de atividade do componente i na fase líquida
- τ_{ij} - parâmetro de interação binária da equação NRTL
- σ - matriz dos valores singulares
- ρ - densidade (mol/m^3)
- v - velocidade do vapor (m/s)

Subscritos

- i - componente i (1,2,...,C)
- j - estágio j (1,2,...,N)
- L - fase líquida
- V - fase vapor

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. DESCRIÇÃO DO PROBLEMA	2
3. OBJETIVOS	5
3.1. Objetivo Geral	5
3.2. Objetivos Específicos	5
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
4.1. Destilação Azeotrópica	6
4.2. Otimização	9
4.3. Uso do SVD em colunas de Destilação	10
4.4. Dinâmica em Colunas de Destilação Azeotrópicas	12
5. MODELAGEM MATEMÁTICA DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO	15
5.1. Modelagem em Regime Estacionário	15
5.2. Modelagem em Regime Transiente	17
6. SIMULAÇÃO DO PROCESSO	21
6.1. Simulação no Regime Estacionário	21
6.2. Otimização	25
6.3. Uso do SVD	26
6.4. Simulação no Regime Transiente	27
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
7.1. Regime Estacionário	29
7.2. Otimização	34
7.3. Uso do SVD	38
7.4. Regime Transiente	40
8. CONCLUSÕES	49
9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	50

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51
--------------------------------------	----

1. INTRODUÇÃO

A destilação é um dos processos de separação mais comumente empregados nas indústrias químicas e petroquímicas. A destilação, porém, apresenta um elevado custo energético, sendo sua operação responsável pelo maior percentual de consumo global de energia de uma planta.

O processo de destilação baseia-se na diferença de volatilidade entre os componentes. Entretanto, no caso de misturas altamente não-ideais, a proximidade dos pontos de ebulição dos componentes ou a presença de azeótropos inviabilizam a separação por destilação convencional. Nesses casos pode-se recorrer à destilação azeotrópica, a qual se caracteriza pela adição de um terceiro componente, de modo que ocorram alterações nas volatilidades dos componentes em uma direção favorável à separação. Tal componente adicionado, chamado de solvente ou agente de arraste, pode formar um azeótropo heterogêneo, de modo que duas fases líquidas podem ocorrer em pratos da coluna.

A destilação azeotrópica heterogênea apresenta alguns inconvenientes relacionados à operação. Para colunas contendo duas fases líquidas em muitos estágios, os problemas de elevada não linearidade e a presença de múltiplos estados estacionários tornam necessária a previsão da formação da segunda fase líquida. Esse tipo de coluna quase sempre apresenta dinâmica complexa, o que acarreta dificuldades na operação e na obtenção de produtos dentro da especificação.

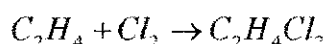
Embora o número de trabalhos envolvendo a destilação azeotrópica seja grande, existem poucos estudos publicados relativos à dinâmica e ao controle de colunas com duas fases líquidas nos pratos, visto que vários autores têm considerado a presença de duas fases líquidas apenas no decantador externo.

O comportamento da coluna de destilação em estudo neste trabalho apresenta características de uma coluna de destilação azeotrópica heterogênea onde o agente causador do comportamento azeotrópico já está presente na corrente de alimentação. Trata-se de uma coluna de destilação cuja alimentação apresenta alta pureza e composição distante do ponto azeotrópico.

2. DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

A coluna de destilação em estudo nesse trabalho faz parte do sistema de secagem de 1,2 dicloroetano (EDC), da planta comercial de produção do monocloreto de vinila (MVC), da Braskem S.A. A referida coluna apresenta comportamento azeotrópico e é dita não convencional pelo fato de tal comportamento ocorrer sob condições não convencionais: não há adição de um agente de arraste e a alimentação encontra-se distante do ponto de azeotropia.

O processo de obtenção do EDC ocorre através da cloração direta do eteno (C_2H_4), à baixa temperatura e pressão conforme a reação:



A reação ocorre no reator EDC, de onde sai com uma pureza de aproximadamente 99,7%. Devido a presença de algumas impurezas (HCl, Cl_2 , $FeCl_3$), o EDC é enviado para o sistema de purificação, a qual é realizada em duas etapas: a lavagem aquosa e a lavagem cáustica.

Na lavagem aquosa, o EDC proveniente do reator é inicialmente misturado com água e a mistura é enviada para um decantador onde ocorre a separação de fases, EDC e água, devido a pouca solubilidade do EDC em água. A parte aquosa fica na superfície e o EDC na parte inferior. Em seguida, o EDC segue para a lavagem cáustica, a fim de ser neutralizado. O EDC neutro, porém úmido segue para um tanque de estocagem intermediária que irá alimentar a coluna de secagem.

A corrente de alimentação da coluna de secagem é, portanto, composta de por água saturada em EDC, com composição de aproximadamente 99% de EDC, além de outras substâncias organocloradas, sendo que EDC e H_2O são os compostos de maior interesse para fins desse estudo.

A finalidade da coluna de secagem é desidratar o EDC e remover a maior parte dos componentes leves. A coluna é composta por 25 bandejas perfuradas e faz uso de um refulvedor no fundo, o qual utiliza vapor d'água, que tem por objetivo fornecer a energia necessária para vaporização do azeótropo EDC/água e dos organoclorados leves.

Apesar de ser menos volátil do que o EDC, a H₂O sai pelo topo da coluna devido à inversão no valor da constante K ou volatilidade (relacionada à facilidade de uma substância passar da fase líquida à fase vapor), conforme apresentado na Figura 1, a qual é consequência do fato da H₂O formar azeótropo de mínimo, não só com o EDC, mas com praticamente todos os compostos orgânicos presentes no processo.

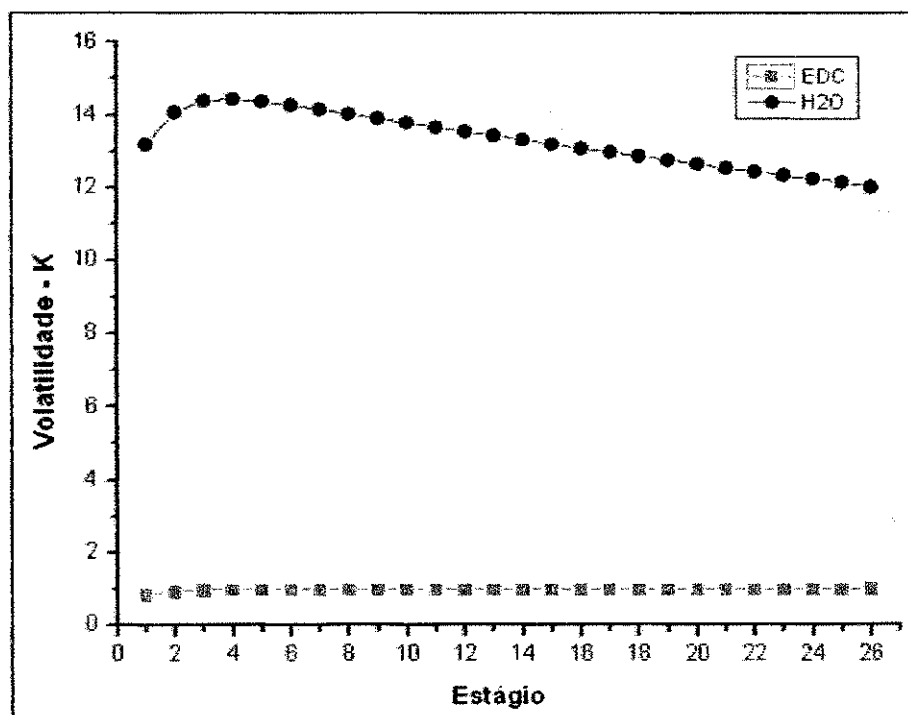


Figura 1 - Volatilidade-K ao longo da coluna.

O vapor que sai pelo topo da coluna é condensado e enviado para o sistema de lavagem e em seguida levado novamente à purificação na torre de secagem.

Após o condensador de topo, no vaso de refluxo, surgem duas fases líquidas: uma orgânica e uma aquosa. A fase orgânica, composta basicamente por substâncias orgânicas cloradas saturadas dá origem ao refluxo da coluna, enquanto a fase aquosa é descartada.

Parte do EDC do fundo da coluna alimenta o refeedor, retornando parcialmente vaporizado para a coluna, iniciando assim o processo de transferência de massa e energia entre as fases gasosa e líquida. A outra parte do EDC do fundo da coluna irá alimentar o sistema de destilação de EDC para o seu enriquecimento, ou será resfriado para estocagem. O produto de fundo composto pelo EDC seco, deverá atender a especificação máxima de umidade de 10 ppm.

A Figura 2 mostra o fluxograma de processo da desidratação do EDC utilizado na Braskem S.A.

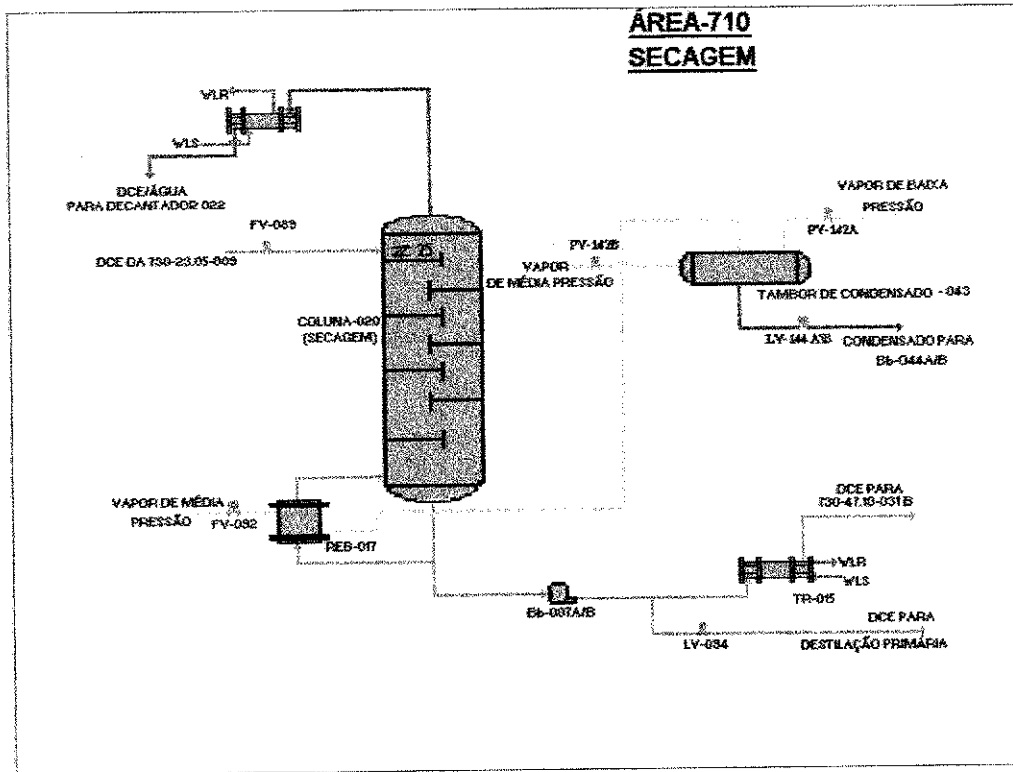


Figura 2 - Fluxograma da área do processo de secagem do EDC.

(Fonte: Braskem)

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar o comportamento de uma coluna de destilação azeotrópica pertencente ao processo de purificação do dicloroetano (EDC), com foco na observação do comportamento dinâmico, considerando duas condições operacionais otimizadas: com e sem formação de duas fases líquidas nos estágios da coluna.

3.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Simular no regime estacionário o caso base;
- Otimizar as duas condições operacionais (com e sem formação de duas fases líquidas);
- Avaliar o comportamento dinâmico das duas condições operacionais.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Destilação Azeotrópica

A destilação azeotrópica é caracterizada pela adição de um terceiro componente ao processo, de modo que ocorram alterações nas volatilidades dos componentes. Esse novo componente adicionado (solvente), também chamado de agente de arraste, forma um novo azeótropo com um ou dois componentes iniciais, de modo que duas fases líquidas podem ocorrer ao longo da coluna de destilação.

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.

Os sistemas de interesse nas indústrias químicas e petroquímicas geralmente apresentam o comportamento de uma solução não ideal e o comportamento das fases é ocasionalmente classificado de acordo com os desvios em relação à lei de Raoult. Um desvio positivo implica em ser o coeficiente de atividade maior que 1,0, onde as moléculas dos componentes do sistema repelem-se e apresentam uma alta pressão parcial, por este motivo, observa-se a formação de um azeótropo de mínimo ponto de ebulição (temperatura de ebulição menor que a dos componentes puros). Um desvio negativo significa que o coeficiente de atividade é menor que 1,0, resultando em baixas pressões parciais e na formação de azeótropos de máximo ponto de ebulição.

Todavia, 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 de mínimo. Os componentes que tem 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 (PERRY, 1999).

Um azeótropo, independente de ser de mínimo ou de máximo de temperatura de ebulição, pode ser homogêneo ou heterogêneo. Quando uma mistura azeotrópica formar

apenas uma 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.

Em azeótropos heterogêneos, os desvios positivos em relação á lei de Raoult são suficientemente grandes, a imiscibilidade parcial pode ocorrer e a presença de duas fases líquidas pode persistir até a temperatura de ebulição (PERRY, 1999).

Para o sistema da mistura binária EDC/água em estudo, observa-se a partir dos diagramas xy e T-xy mostrados na Figura 3 que a mistura é heterogênea, ou seja, há a formação de duas fases líquidas e que o ponto azeotrópico é alcançado quando a fração molar de EDC é de 0,67 (fração mássica 0,9165) e a de água é de 0,33 (fração mássica 0,0835). Se uma mistura com composição abaixo da composição do ponto azeotrópico alimentar uma coluna de destilação, os produtos desta destilação serão uma corrente de vapor no topo da coluna com EDC puro e uma corrente de líquido na base da coluna com 66,63% de EDC e 33,37% de água, e ao longo da coluna haverá, em equilíbrio, uma fase vapor e duas fases líquidas.

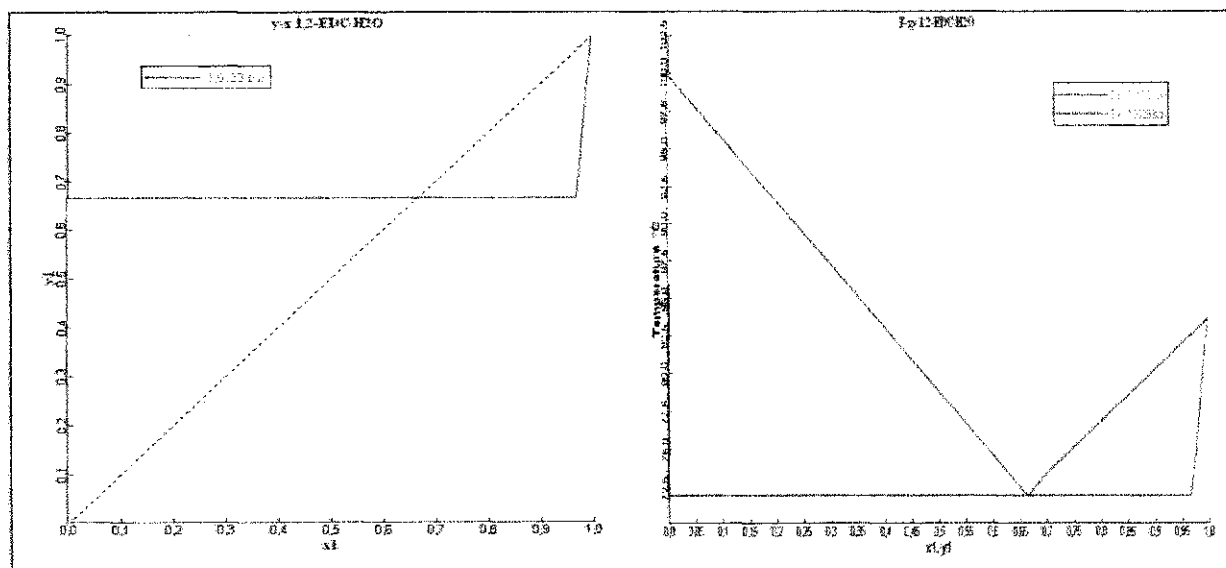


Figura 3 - Diagramas xy e T-xy do sistema azeotrópico heterogêneo EDC(1) – H₂O(2)

Existem inúmeros trabalhos referentes ao processo de destilação azeotrópica, sendo os mais relevantes para a pesquisa realizada aqueles que abordaram alguns inconvenientes relacionados à operação.

Magnussen *et al.* (1979) foram os primeiros a relataram a existência de múltiplos estados estacionários na desidratação do etanol utilizando o benzeno como agente de arraste.

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).

Devido a complexidade presente na destilação azeotrópica, Bjarne *et al.* (1993) enfatizaram em seus estudos a importância e as características das ferramentas computacionais nesse tipo de operação. As ferramentas utilizadas incluem programas de computador para a determinação de azeótropos binários e ternários, cálculo de diagramas de fase, curvas residuais e simulação em regime estacionário e dinâmico desse tipo de coluna. Diferentes modelos têm sido desenvolvidos nos anos passados e também recentemente, e em geral, esses modelos são baseados na suposição da condição de equilíbrio entre as três fases envolvidas. Vale salientar que existem também várias propostas que usam o modelo de não equilíbrio para descrever a operação com três fases entre os pratos (Repke *et al.*, 2004).

Widagdo e Seider (1996) publicaram uma das revisões mais completas sobre o processo de destilação azeotrópica, onde os autores afirmaram que múltiplos estados estacionários, longos períodos transientes, formação de duas fases líquidas dentro da coluna e dinâmica não linear eram encontrados por muitos outros autores, que utilizaram a simulação computacional.

Wong *et al.* (1997) realizaram um estudo experimental sobre os múltiplos estados estacionários e a sensibilidade do processo de destilação azeotrópica da mistura isopropanol e água com ciclohexano como agente de arraste. Os autores constataram que a coluna não consegue restabelecer o regime estacionário inicial após sucessivas mudanças na carga térmica do refeedor porque a quantidade de agente de arraste no interior da coluna não permanece constante.

Gaubert *et al.* (2001) realizaram um estudo em uma coluna industrial de destilação azeotrópica heterogênea referente ao processo de desidratação de ácidos orgânicos utilizando um solvente imiscível. Foi realizada uma validação das equações MESH e do modelo termodinâmico através de uma comparação entre os dados de uma planta piloto experimental e os resultados de simulações onde foi detectado a presença de múltiplos estados estacionários. Segundo os autores a multiplicidade não é causada pelas propriedades do equilíbrio de fases, mas sim, é atribuído às interações entre os balanços materiais e energéticos. A análise das

simulações foi de fundamental importância para explicar um comportamento complexo relacionado ao *set point* da temperatura e o teor mínimo de impurezas na corrente do produto principal que causa as dificuldades no controle do processo da planta industrial.

Embora o número de trabalhos envolvendo a destilação azeotrópica seja elevado, na pesquisa bibliográfica realizada apenas os trabalhos de Machado (2005) e de Guedes *et al.* (2007) consideraram o mesmo tipo de sistema e a mesma coluna de destilação estudada neste trabalho.

O trabalho de Guedes *et al.* (2007) avaliou em regime estacionário, a sensibilidade do processo em relação a temperatura da corrente de alimentação da coluna, e avaliou, em estado transiente, o perfil de temperatura ao longo da coluna em função do tempo. Todavia, as questões referentes à dinâmica não foram completamente respondidas.

4.2. Otimização

Conforme já mencionado, apesar da destilação apresentar um elevado custo energético, este processo continua sendo o meio de separação mais amplamente utilizado nas indústrias químicas. Assim, a utilização da otimização como ferramenta de redução de energia pode ser eficiente para a busca da carga térmica mínima do refeedor da coluna sem que haja alteração do produto desejado ou redução da produção.

Os métodos de otimização matemáticos utilizados em colunas de destilação são baseados em minimização de uma função objetivo.

Para realizar a otimização é necessário o estudo do comportamento do sistema, onde deve ser feito um levantamento das variáveis existentes no processo, para que então seja definida a função objetivo. No mínimo, essa função objetivo é constituída de duas variáveis: uma independente, a ser manipulada; e uma dependente, a ser otimizada. Geralmente são estabelecidos limites (restrições) que impedem as variáveis de atingir valores indesejáveis durante a otimização.

As técnicas de otimização dispõem de modelos analíticos e numéricos. Como a maioria dos processos químicos envolve equações não lineares, técnicas analíticas não são suficientes e torna-se necessário a adoção de métodos numéricos e computacionais.

O método SQP (programação quadrática e seqüencial) é um algoritmo de programação não-linear quase-Newton. Ele pode convergir cálculos de balanço, igualdades e desigualdades

de restrições simultaneamente com o problema da otimização. O método SQP usualmente converge em poucas iterações, mas requer derivadas numéricas para todas as equações e variáveis distribuídas a cada iteração.

O SQP é o método implementado pelo simulador AspenTM, onde os cálculos de balanço podem ser parcialmente convergidos usando o método Wegstein a cada iteração de otimização e durante a linha de buscas. Isso usualmente estabiliza a convergência e pode reduzir o número global de iterações.

Machado (2005) em seu trabalho de mestrado fez uso de uma simulação computacional e de uma otimização para todo o processo de purificação de EDC da Braskem. O sistema considerado era composto por três colunas de destilação e o autor teve por fim criar uma função objetivo para maximizar o lucro reduzindo o consumo de vapor e as perdas do produto principal. Foram propostas cinco alternativas de melhoria, e a alternativa que apresentou maior redução do consumo de vapor propunha o uso de um intercambiador para pré-aquecimento da corrente de alimentação da coluna de secagem com refluxo inserido na destilação secundária e reciclo do seu produto para a destilação primária.

Guedes *et al.* (2007) iniciou um estudo com o objetivo de reduzir o consumo energético apenas da coluna de secagem de EDC. Para tal, os autores fizeram uso da análise de sensibilidade, não havendo a utilização da ferramenta de otimização e não sendo definida formalmente uma função objetivo.

4.3. Uso do SVD em colunas de Destilação

A maioria das colunas de destilação são projetadas para atingir uma separação específica entre os dois componentes-chaves. Portanto, na operação e controle de uma destilação, a "estrutura de controle ideal" seria medir a composição dos dois produtos e manipular variáveis de entrada (por exemplo, vazão de refluxo e carga térmica do refeedor) para manter os níveis desejados de impurezas dos componentes-chaves nas duas correntes de produto. (LUYBEN, 2006)

No entanto, poucas colunas de destilação usam essa estrutura de controle ideal. Há um número de razões práticas para isso, tais quais: analisadores de composição são caros e têm elevados custos de manutenção; sua confiabilidade é por vezes inadequada para controle contínuo online; eles também podem introduzir um tempo morto na malha de

controle se métodos de cromatografia são utilizados e por fim, muitas vezes, é possível obter um controle muito eficaz sem o uso de medidas de composição direta.

Medidas de temperatura são amplamente utilizadas para fornecer controle de composições inferenciais. Sensores de temperatura são baratos, de medição confiável e introduzem apenas pequenas defasagens na malha de controle. Em um sistema binário com uma pressão constante, a temperatura é exclusivamente relacionada com a composição. Isso não é verdade em sistemas multicomponentes, porém medidas de temperaturas em locais adequados de uma coluna de destilação podem muitas vezes fornecer informações bastante precisas sobre as concentrações dos principais componentes.

Se as temperaturas dos pratos são usadas para a análise, a questão é selecionar o melhor prato (ou pratos) no qual a temperatura é mantida constante.

Esse problema vem sendo discutido na literatura por mais de meio século e muitos métodos alternativos vêm sendo propostos. Todos os métodos requerem que diferentes variáveis sejam mantidas constantes enquanto outras variáveis são modificadas.

Um dos critérios propostos para a seleção de quais pratos mantém a temperatura constante é o uso da decomposição em valores singulares ou SVD (Singular Value Decomposition). Esse método consiste em encontrar o prato onde se tem a maior mudança na temperatura por uma mudança na variável manipulada. Nesse método, uma matriz ganho k é formada, a qual deve possuir N_T linhas (o número de pratos) e N_V colunas (o número de variáveis manipuladas). Essa matriz é então decomposta usando o programa padrão SVD dentro de três matrizes:

$$k = u \sigma v^T \quad (1)$$

Os vetores u são plotados contra o número de pratos. O prato ou os pratos com a maior magnitude de u indica a localização na coluna que pode ser mais efetivamente controlada.

Essa ferramenta é utilizada para auxiliar no controle das colunas de destilação para as mais diversas metodologias e configurações de controle.

Oisiovici e Cruz 2001 utilizaram a análise SVD para auxiliar o controle inferencial de uma coluna de destilação multicomponente de alta pureza, porém verificaram uma dificuldade na aplicação dessa análise na seleção dos melhores locais devido à instabilidade no

comportamento dos sistemas em batelada, pois a matriz ganho é variável no tempo e a localização dos pratos mais sensíveis variam ao longo da coluna.

Bahar *et al.* 2004, utilizaram uma metodologia de controle inferencial que utiliza uma rede neural artificial para um controlador de modelo preditivo para uma coluna destilação multicomponente industrial onde a seleção dos pontos de medição de temperatura para o controle inferencial foi feito com a ajuda da decomposição em valores singulares (SVD), juntamente com as informações dinâmicas da coluna.

Luyben (2005b) examinou cinco critérios de seleção de pratos para controle, que foram: critério de inclinação; critério de sensibilidade; critério SVD; critério de temperaturas invariantes; e critério de variabilidade mínima de produto. Todos esses critérios foram testados para diversos sistemas, desde sistemas ideais para colunas com misturas binárias, até colunas azeotópicas multicomponentes.

4.4. Dinâmica em Colunas de Destilação Azeotrópicas

Como o regime estacionário de uma coluna de destilação não fornece informações que permitem fazer um acompanhamento e prever as mudanças ocorridas nas variáveis de estado, quando este é perturbado de alguma forma, é necessário o estudo da dinâmica do sistema, o qual irá fornecer respostas que são empregadas na definição de políticas operacionais e estratégias de controles.

As colunas de destilação com comportamento azeotrópico quase sempre apresentam dinâmicas complexas, o que acarreta dificuldades na operação destas colunas e na obtenção dos produtos dentro das especificações. Todavia, a maioria da literatura relacionada à destilação azeotrópica estava preocupada principalmente com questões como o projeto da coluna, modelagem e as características do sistema, e só ultimamente discussões sobre o controle desse tipo de processo vêm recebendo uma ênfase maior por parte dos pesquisadores.

Além dos problemas já relatados nesse tipo de processo, na interface entre os pratos contendo uma e duas fases líquidas, podem ocorrer descontinuidades na modelagem dinâmica. Essa observação e outras associadas com a dinâmica foram relatadas por Rovaglio e Doherty, 1990, Wong *et al.*, 1991 e Widagdo *et al.*, 1992.

O trabalho de Eckert e Kubicek (1995) descreve um rigoroso modelo matemático para o comportamento dinâmico de uma coluna de destilação com uma possível ocorrência de

muitas fases líquidas nos pratos individuais. Foi desenvolvido um algoritmo para simulação de uma coluna de destilação capaz de prever o aparecimento e desaparecimento de fase líquida heterogênea nos pratos. Assim, as mudanças na fase líquida padrão e efeitos resultantes na dinâmica da coluna podem ser seguidos. A resposta dinâmica para a coluna com distúrbios na vazão de alimentação foi obtida para misturas nas quais podem conduzir a coexistência de duas ou três fases líquidas com fase vapor. O algoritmo é relativamente robusto e é mostrado que o método de Euler simples usado para integração fornece resultados satisfatórios.

A coluna em estudo no trabalho de Kurooka *et al.*(2000) separa uma mistura de água e ácido acético, utilizando n-butil-acetato como agente de arraste. Os autores desenvolveram um modelo físico para realizarem simulações dinâmicas e compreender as características não lineares desse sistema. Projetaram então um sistema de controle do tipo *SISO* (single input-single output), a partir do método de linearização das entradas e saídas do processo.

Ciric *et al.* (2000) examinaram o comportamento de colunas com decantadores internos, seus regimes operacionais, e a existência de múltiplos estados estacionários. Para isso, foi necessário mostrar as respostas sensíveis para pequenos distúrbios, mostrar como surgem os múltiplos estados estacionários, e explorar a resposta dinâmica para colunas equipadas com controladores PID. Foi observado que dependendo das condições operacionais, alguns pratos contêm tanto a fase aquosa quanto a fase orgânica.

Ross *et al.*(2001) estudaram um sistema de separação de isoprano e verificaram que o mesmo era extremamente sensível à perturbações na vazão de alimentação e que o comportamento era altamente não-linear, definindo a partir daí uma melhor estrutura de controle.

Luyben (2005a) estudou a produção de etanol anidro a partir de uma mistura de etanol e água utilizando o benzeno como agente de arraste. O autor fez uso do simulador Aspen PlusTM e Aspen DynamicsTM, onde obteve dificuldade de convergência durante as simulações devido à alta sensibilidade do sistema. Propôs então, um sistema de controle que foi analisando de acordo com as perturbações na concentração e no fluxo de alimentação da coluna azeotrópica.

No trabalho de Luyben (2008) foi avaliado o desempenho de uma proposta de estrutura de controle para uma coluna que apresentava características semelhantes à estudada no presente trabalho, mas o sistema era constituído pelo azeótropo n-butanol/água.

No trabalho de Wu e Chien (2009), foi realizado um estudo de um projeto de controle para um diferente tipo de mapa de curvas residuais para sistemas utilizando destilação azeotrópica heterogênea como, por exemplo, a separação de piridina e água usando o tolueno como solvente. A adição de tolueno a esse sistema introduz dois azeótropos adicionais, um azeótropo heterogêneo de mínimo ponto de ebulição e um azeótropo binário homogêneo, não havendo nenhum azeótropo ternário para este sistema. Foram comparadas duas alternativas de fluxo para determinar o mais econômico e que atendesse as rigorosas especificações de pureza do produto, onde foi concluído que o caso base operando com a condição de taxa de fluxo ligeiramente maior resultaria em uma dinâmica em malha fechada muito mais rápida em face aos vários distúrbios na alimentação.

5. MODELAGEM MATEMÁTICA DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO

5.1. Modelagem em Regime Estacionário

O desenvolvimento do modelo matemático para uma coluna de destilação é baseado no conceito de estágio de equilíbrio, e pode ser utilizado para qualquer tipo de coluna.

As expressões que descrevem o modelo matemático para uma coluna de destilação formam um conjunto de equações básicas, denominadas de equações MESH.

Essas equações descrevem totalmente uma coluna de destilação através dos balanços de massa, das relações de equilíbrio, do somatório das frações molares e dos balanços de energia.

A representação esquemática de um prato j é mostrada na Figura 4. A alimentação entrando no estágio j pode ser um líquido, um vapor ou uma mistura de líquido e vapor. O sinal da carga térmica Q será negativo se o calor estiver sendo retirado do prato e positivo caso contrário.

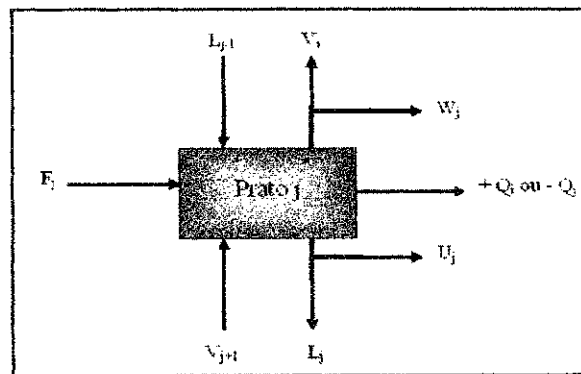


Figura 4 - Esquema de um prato utilizado na modelagem matemática da coluna.

Realizando os balanços a partir do esquema da Figura 4, temos:

EQUAÇÃO M: Balanço de massa para o componente i no prato j (C equações para cada estágio):

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

EQUAÇÃO E: Relações de equilíbrio de fases (C equações para cada estágio):

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

EQUAÇÃO S: Somatório das frações molares (Uma equação para cada estágio):

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

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

EQUAÇÃO H: Balanço de Energia no prato j (Uma equação para cada estágio):

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

A partir das equações MESH obtém-se $N(2C+3)$ equações. Analisando a cascata apresentada na Figura 5 temos as seguintes variáveis: $x_{i,j}$, $Y_{i,j}$, L_j , V_j e T_j , além das cargas térmicas do refeedor e condensador. Temos assim, $N(2C+3)+2$ variáveis e o sistema, dessa forma, está indeterminado. O número de graus de liberdade do sistema é, portanto, igual a dois, de modo que teremos de especificar duas variáveis ou arranjar duas equações para tornar o sistema determinado. O sistema pode ser resolvido pelo Método da Correção Simultânea (Naphtali e Sandholm, 1971).

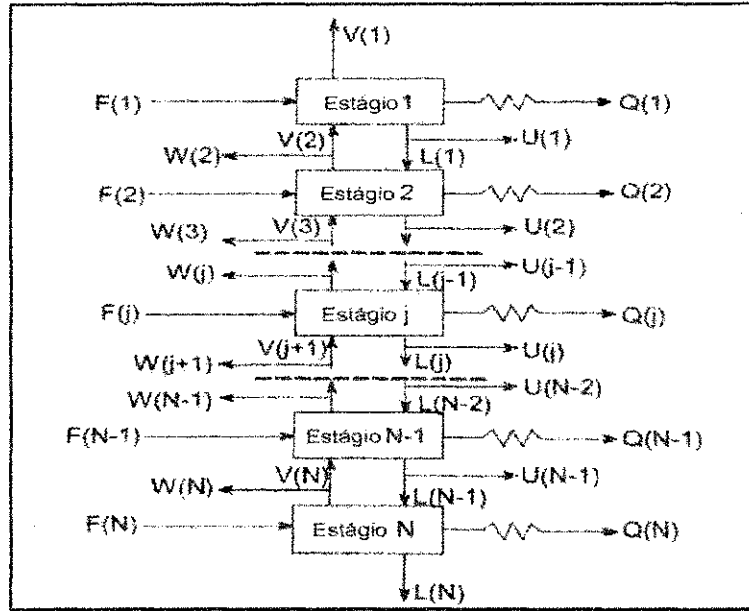


Figura 5 - Esquema de uma cascata de separação por estágios.

É importante salientar que na contagem realizada se admite que as cargas térmicas nos demais pratos sejam conhecidas, bem como as vazões de retirada lateral (Henley e Seader, 1981).

5.2. Modelagem em Regime Transiente

O modelo matemático que descreve o comportamento dinâmico de uma coluna de destilação é composto de equações diferenciais ordinárias e equações algébricas. As equações diferenciais são provenientes do balanço global de massa e energia em cada prato, balanço global de energia no refeedor e do balanço parcial para cada componente em cada prato. As equações algébricas são obtidas das relações de equilíbrio e hidráulica.

Balanço global para o prato j

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

Balanço de massa para o componente i no prato j

$$M_j \frac{d}{dt}(X_{i,j}) = L_{j+1} \cdot x_{i,j+1} + V_{j-1} \cdot y_{i,j-1} - L_j \cdot x_{i,j} - V_j \cdot y_{i,j} + F_j^L \cdot x_{i,j}^F + F_j^V \cdot y_{i,j}^F - W_j^V \cdot y_{i,j} - W_j^L \cdot x_{i,j} - x_{i,j} \frac{d}{dt}(M_j) \quad (8)$$

Balanco global de energia no prato j

$$M_j \frac{d}{dt}(h_j) = L_{j+1} \cdot h_{j+1} + V_{j-1} \cdot H_{j-1} - L_j \cdot h_j - V_j \cdot H_j + F_j^L \cdot h_j^F + F_j^V \cdot H_j^F - W_j^V \cdot H_j - W_j^L \cdot h_j - h_j \frac{d}{dt}(M_j) \quad (9)$$

A presença de equações diferenciais e algébricas simultaneamente faz com que se tenha um sistema de difícil resolução. Para complicar mais ainda, a taxa de variação da composição é muito menor do que a taxa de variação da entalpia. A presença de equações diferenciais rápidas e lentas dá origem ao chamado sistema rígido (*stiff*). (Brito, 1997).

A partir de simplificações, vários modelos são obtidos, todos visando redução no tempo computacional. Dentre as mais comuns tem-se: considerar o *holdup* constante, considerar o balanço de energia na forma algébrica e desprezar o balanço de energia. Esta é uma prática muito utilizada pelos pesquisadores da área de controle. No caso da capacitância do refeedor, é normal os trabalhos nem citarem tal variável (Brito, 1997).

Para o modelo de prato no estado transiente, geralmente o holdup da fase vapor é considerado desprezível em virtude do valor da pressão utilizado nas simulações. Para os modelos matemáticos que não consideram o holdup da fase líquida de cada prato constante, é necessário utilizar uma equação que relacione o holdup de líquido do prato com a vazão de líquido que deixa este prato. A relação entre o holdup de líquido e a vazão de líquido que deixa o prato pode ser obtida pela equação de Francis ((10). A Figura 6 mostra um esquema que pode ser utilizado na modelagem da hidráulica do prato da coluna. A especificação do prato é conseguida através da fixação da altura do vertedouro, h_w comprimento do vertedouro, L_w , e diâmetro do prato, D .

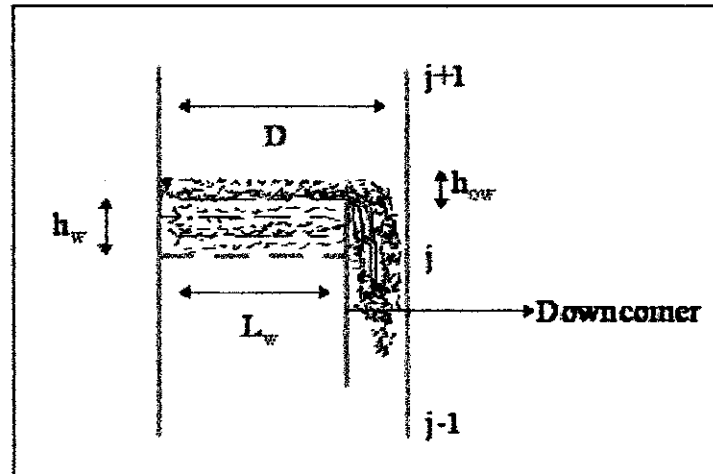


Figura 6 - Esquema para representação matemática do prato perfurado.

(Fonte: Brito,1997)

A variável h_{ow} representa a altura do líquido acima da altura do vertedouro. É responsável direta pela vazão de líquido que deixa o prato. A equação de Francis pode ser utilizada para calcular o holdup da fase líquida inicial. A equação de Francis também é utilizada para calcular a vazão de líquido.

$$L_j = L_{w,j} * 1.839 * h_{ow}^{1.5} \quad (10)$$

onde:

$L_{w,j}$ - Vazão do líquido (m^3/s);

L_w - Comprimento da represa (m);

h_{ow} - Altura do líquido sobre a represa (m).

O valor da altura h_{ow} é calculado transformando-se inicialmente o holdup molar em holdup volumétrico. Em seguida dividi-se o holdup volumétrico pela área do prato e obtém-se a altura total de líquido no prato. O valor de h_{ow} é obtido subtraindo-se o valor da altura do vertedouro (h_w) da altura total de líquido. Matematicamente isto está expresso nas Equações 11,12 e 13.

$$M_v = \frac{M}{\rho} \quad (11)$$

$$h_t = \frac{M_v}{A} \quad (12)$$

$$h_{ow} = h_t - h_w \quad (13)$$

Quando o modelo considera a pressão em cada prato variável com o tempo, isto significa que o balanço global de energia está na forma diferencial, e o mesmo não pode ser utilizado para calcular a vazão de vapor que deixa o prato. Neste caso, a vazão de vapor é calculada a partir da perda de carga quando o prato está vazio e da perda de carga causada pela altura de líquido no prato, conforme as Equações 14 e 15.

$$P_{j-1} - P_j = \rho_{L,j} \cdot (h_{w,j} + h_{ow,j}) + K_{dh,j} \rho_{v,j-1} \cdot v_j^2 \quad (14)$$

$$V_j = v_j \cdot \rho_{v,j} \cdot A_h \quad (15)$$

6. SIMULAÇÃO DO PROCESSO

Conforme descrito anteriormente, a destilação azeotrópica é uma operação que apresenta um comportamento complexo, apresentando dificuldades nos cálculos e simulação. O projeto desse tipo de processo precisa, portanto, de ferramentas computacionais precisas e confiáveis. Por esse motivo, os trabalhos relacionados a esse tipo de processo fazem uso de programas computacionais de modelagem ou de simuladores comerciais (Bijarne *et al*, 1993).

A simulação de processos permite o simulador realizar análises que executam estudos de sensibilidade e de otimização. Com isso, podem-se projetar plantas melhores e aumentar a rentabilidade de plantas existentes. A simulação de processos é útil durante todo o ciclo de vida de um processo, da pesquisa e do desenvolvimento de um projeto até a sua produção.

Segundo Luyben (2004), o software comercial mais utilizado em simulações é o desenvolvido pela *Aspen Technology*. As simulações realizadas no presente trabalho foram realizadas através deste simulador. As simulações iniciais em estado estacionário foram realizadas no Aspen Plus™, versão 2006.0 a fim de obter as condições iniciais que possibilitam realizar as simulações dinâmicas no Aspen Dynamics™.

6.1. Simulação no Regime Estacionário

Com base no fluxograma do processo de secagem do EDC, da Figura 2, montou-se o fluxograma do processo no simulador selecionando os modelos dos equipamentos na biblioteca para descrever cada operação da unidade. Em seguida, os equipamentos foram conectados selecionando as correntes desejáveis (*material streams*).

Os componentes químicos do processo foram selecionados fazendo uma busca no banco de dados do próprio simulador. Para evitar problemas de convergência, foram utilizados apenas seis componentes para fazer parte do procedimento de simulação, onde foram escolhidos os mais representativos do ponto de vista da composição, foram eles:

- 1,2-dicloroetano (1,2- EDC) – $C_2H_4Cl_2$;
- 1,1-dicloroetilano (1,1 – EDC) – $C_2H_4Cl_2$;
- 1,1,2-tricloroetano (TCE) – $C_2H_3Cl_3$;
- tetracloreto de carbono – CCl_4 ;
- 1,2,3 – triclorobenzeno – $C_6H_3Cl_3$;
- Água – H_2O .

O processo de secagem do EDC simulado neste trabalho segue o fluxograma proposto na Figura 7.

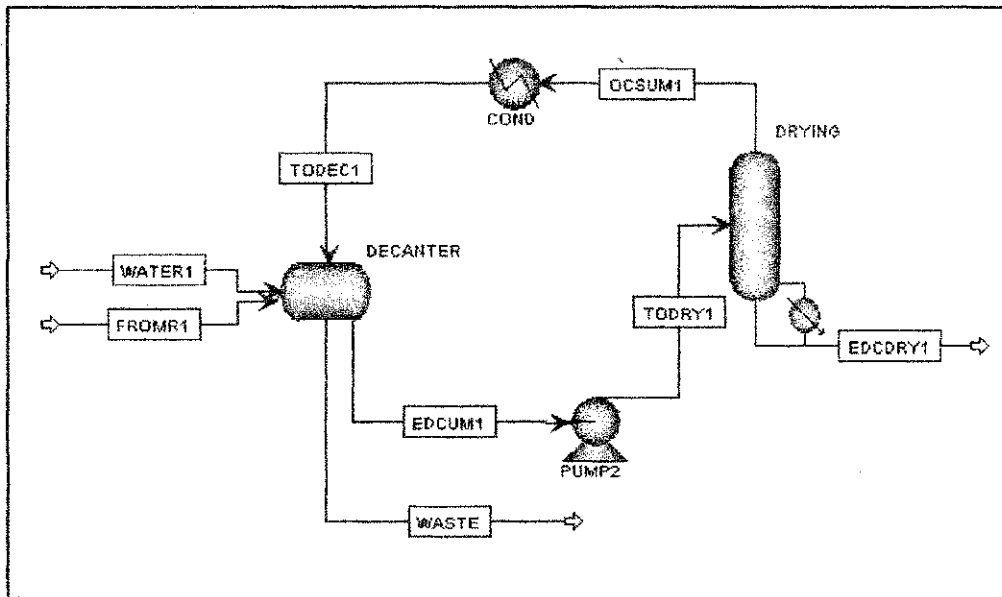


Figura 7 - Fluxograma do processo de secagem de EDC.

Após montado o fluxograma, especificou-se as taxas de fluxos e as condições termodinâmicas das correntes que alimentam o processo.

As condições operacionais das correntes de alimentação do processo foram pré-fixadas baseadas em dados fornecidos pela Braskem, segundo o trabalho de Guedes *et al.* (2007), conforme mostra a Tabela 1.

A Tabela 2 apresenta as condições de operação das variáveis de cada equipamento que necessitaram serem especificadas de acordo com o número de graus de liberdade.

Tabela 1 - Especificações das correntes de alimentação do processo.

ESPECIFICAÇÕES		CORRENTE WATER1	CORRENTE FROMR1
Temperatura (°C)		40	40
Pressão (bar)		1,08	1,08
Vazão (kg/h)		4000	59250
Água		1	-
1,2- dicloroetano (EDC)		-	0,99398
Frações	1,1- dicloroetilano	-	9×10^{-5}
mássicas	1,1,2 -tricloroetano	-	0,0013
Tetracloroeto de carbono		-	2×10^{-5}
1,2,3 - triclorobenzeno		-	0,0046

Tabela 2 - Especificações das variáveis dos equipamentos do processo.

	DECANTADOR	BOMBA	COLUNA	CONDENSADOR
Pressão	0	-	-	- 0,05
Carga térmica (kcal/h)	0	-	$1,52 \times 10^6$	-
Pressão de descarga (bar)	-	2,5	-	-
Temperatura (°C)	-	-	-	40

Uma análise minuciosa da Figura 7 nos leva a concluir que o sistema como um todo pode ser visto como uma coluna convencional – com reboiler, condensador e vaso de refluxo; com as alimentações (correntes WATER1 e FROMR1) sendo realizadas no vaso de refluxo. Entretanto, considerando controle perfeito de nível no decantador (vaso de refluxo), tem-se apenas um grau de liberdade; diferentemente do que é observado para uma coluna convencional, quando se tem dois graus de liberdade.

A coluna em questão, foi modelada utilizando a rotina *RadFracTM*. Devido a dificuldade em representar a coluna real através dessa rotina foi escolhida a opção de coluna sem condensador, utilizando então o modelo *reboiled absorption*, seguido de um condensador (modelo *HeaterTM*) e um decantador (modelo *DecanterTM*). No decantador, o componente-chave da segunda fase líquida foi definido como sendo a água, as fases foram definidas como vapor-líquido-líquido e a convergência como azeotrópica. A rotina *RadFracTM* detecta a

possível formação de uma segunda fase líquida (cujo principal componente, por escolha, foi a água) em qualquer estágio, assume estágios de equilíbrio e usa valores especificados para eficiências em pratos. Essas eficiências podem ser manipuladas para adaptar-se aos dados da planta.

Neste trabalho foi usada uma eficiência de Murphree igual a 64% para todos os pratos. Industrialmente, a coluna possui 25 pratos (enumerados de forma crescente do topo para a base da coluna) e um refeedor do tipo termosifão.

No Aspen PlusTM a pressão em cada prato da coluna, bem como nos outros equipamentos, é mantida constante.

Para a representação do equilíbrio entre as fases líquido-líquido-vapor (ELLV) utilizou-se uma abordagem do tipo γ - ϕ . Mesmo a coluna operando sob pressão baixa, a fase vapor foi representada pela Equação de Estado (EOS) de Redlich-Kwong.

O valor do coeficiente de atividade da fase líquida γ foi determinado a partir da equação NRTL (Non-Random-Two-Liquid) que se baseia no conceito de composição local e é aplicável a sistemas com miscibilidade parcial, sistemas moderadamente não ideais e sistemas multicomponentes líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor (Henley e Seader, 1981). Para sistemas fortemente não ideais, a equação NRTL fornece uma boa representação dos dados experimentais, embora sejam necessários dados de boa qualidade para estimar os seus parâmetros de interação.

A equação NRTL para uma solução de n componentes é:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} x_j G_{ji}}{\sum_{k=1} G_{ki} X_K} \quad (16)$$

O coeficiente de atividade é calculado da seguinte forma:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^c (\tau_{ji} G_{ji} x_j)}{\sum_{k=1}^c (G_{ki} x_k)} + \sum_{j=1}^c \left[\frac{(x_j G_{ji})}{\sum_{k=1}^c (G_{kj} x_k)} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^c (\tau_{lj} G_{lj} x_l)}{\sum_{k=1}^c (G_{kj} x_k)} \right) \right] \quad (17)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (18)$$

$$\tau_{ji} = \frac{a_{ij} + b_{ij}T}{RT} \quad (19)$$

Para o estado estacionário, a taxa de variação (ou acúmulo) de massa e energia é igualada a zero. Diversos algoritmos para a resolução das equações MESH têm sido propostos pela literatura. Neste trabalho foi usado o método de Wegstein, sendo um dos métodos mais confiáveis para os cálculos das equações MESH, o qual constitui de uma extrapolação da iteração direta por substituição. Iterações entre variáveis são ignoradas, contudo, ele não trabalha bem quando as variáveis estão fortemente correlacionadas. Este método só pode ser usado para cálculos de balanço. É o método padrão adotado pelo Aspen Plus™, aplicável a qualquer número de fluxos simultaneamente.

No estudo do regime estacionário foi realizada uma análise de sensibilidade da variação da carga térmica da coluna. Durante as simulações, apenas essa variável foi modificada, enquanto as demais permaneciam constantes. Este procedimento foi realizado a fim de estabelecer as condições operacionais que resultam em um menor consumo de energia (carga térmica do refeedor), sendo assim uma ferramenta que auxilia a otimização. Esta análise foi utilizada também para analisar o valor da carga térmica que não gerava formação de segunda fase líquida no interior da coluna.

6.2. Otimização

O procedimento de otimização também foi realizado no simulador Aspen Plus™. O Aspen™ dispõe da ferramenta *Model Analysis*, a qual realiza cálculos de otimização através do método numérico SQP (Programação Sequencial Quadrática).

A função objetivo foi inserida através da ferramenta *Model Analysis/Optimization*, e as restrições foram inseridas através da ferramenta *Model Analysis/Constraint*.

O procedimento foi implementado seguindo os seguintes passos:

- Fixar o número de estágios da coluna;
- Especificar o valor do destilado, o qual será usado como estimativa inicial;
- Inserir através da ferramenta *Model Analysis/Optimization* a função objetivo e o range permitido para a variável a ser manipulada;

- Inserir através da ferramenta *Model Analysis/Constraint* a restrição e a respectiva tolerância.

Para determinação do consumo ótimo de energia, a função objetivo a ser minimizada foi definida como sendo a carga térmica do refeedor (Q_r). O procedimento de otimização considerou como variável manipulada a vazão de destilado da coluna a qual foi fixada em 5000 kg/h podendo variar de 500 kg/h a 15000 kg/h e foi realizado considerando duas situações: com e sem formação de duas fases líquidas nos pratos da coluna.

Como uma preocupação constante na unidade de produção é a oscilação na concentração de água na base da coluna, especificada como menor que 10 ppm, essa fração mássica de água na base da coluna ($x_B^{H_2O}$) foi a restrição imposta para o caso em que é permitido a formação de duas fases líquidas, com tolerância de 5×10^{-6} .

A restrição para o caso da otimização sem a permissão das duas fases líquidas é de 2500 ppm de água no 1º estágio da coluna ($x_{\#1}^{H_2O}$), com tolerância de 250×10^{-6} . A escolha desse prato foi devido à verificação de que a formação de duas fases líquidas inicia-se nesse prato, conforme será mostrado na Figura 11.

Matematicamente, o problema foi formulado da seguinte forma:

$$\min J = Q_r \quad (20)$$

Submetido a:

$$x_B^{H_2O} \leq 0,00001 \quad (21)$$

ou

$$x_{\#1}^{H_2O} \leq 0,0025 \quad (22)$$

6.3. Uso do SVD

Conforme mencionado, o regime estacionário também nos fornece resultados que podem ser utilizados para auxiliar na seleção de uma estrutura de controle prática e eficaz para colunas de destilação.

Para o estudo de qual prato deve ser controlado foi utilizado o critério SVD, o qual consiste em encontrar o prato onde se tem a maior mudança na temperatura por uma variação na variável manipulada. Para calcular o ganho em estado estacionário entre a temperatura de todos os pratos e a variável manipulada, primeiramente é provocado uma pequena modificação nessa variável manipulada (Q_r), e é então observado o novo perfil de temperatura. Dividindo a mudança na temperatura dos pratos pela mudança na variável manipulada tem-se o ganho entre a temperatura de cada prato e da carga térmica do refervedor. O prato com a maior mudança na temperatura é o mais “sensível” e é selecionado para ser controlado. Um ganho grande indica que a temperatura daquele prato pode ser eficientemente controlada pela correspondente variável manipulada. Um ganho pequeno indica que uma saturação na válvula pode ocorrer facilmente e a região operacional pode ser limitada.

A matriz ganho formada foi então decomposta utilizando o programa padrão SVD. No presente trabalho utilizou-se a função “svd,” do software MATLAB, pra decompor a matriz. O maior dentre os valores da matriz u obtida indica o melhor prato para realização do controle.

6.4. Simulação no Regime Transiente

O resultado fornecido pela simulação estacionária foi usado como valor inicial para as simulações dinâmicas, as quais foram realizadas com o simulador comercial Aspen Dynamics™ versão 2006.0. Para que o modelo representasse mais fielmente a realidade da planta, a simulação dinâmica usada foi do tipo *Pressure Driven*™, que considera a influência da pressão de um equipamento sobre o outro ao qual esteja conectado (Luyben, 2002).

O Aspen Dynamics™ usa a aproximação seqüencial modular do Aspen Plus™ para inicializar a simulação no regime estacionário e usa o programa de simulação de equações direcionadas (onde todas as equações são resolvidas simultaneamente).

Durante a exportação de plataforma, do Aspen Plus™ para o Aspen Dynamics™, automaticamente são adicionados controladores de nível e de pressão. O fluxograma da Figura 8 mostra o fluxograma utilizado para as simulações dinâmicas.

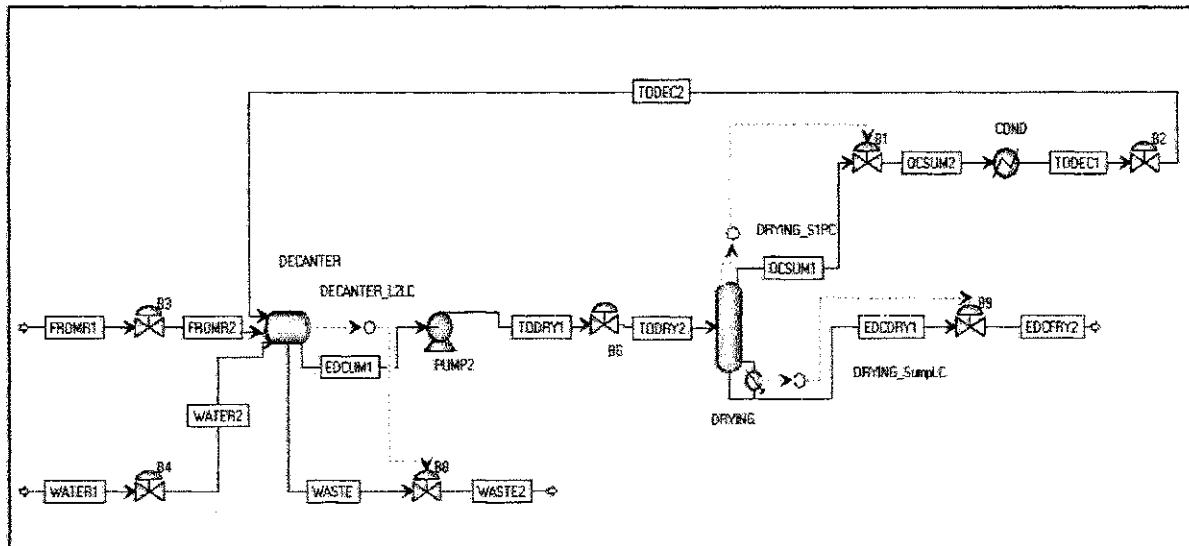


Figura 8 - Fluxograma do processo de desidratação do EDC usado para realizações das simulações em regime transiente.

Conforme mencionado no item anterior, as simulações em regime estacionário foram realizadas mantendo a vazão de alimentação da corrente FROMR1 constante. No entanto, é observado na planta que essa alimentação pode variar dependendo das necessidades de produção e das condições do próprio reator. Para observar o comportamento em tal situação foram provocadas perturbações de sinais do tipo PRBS (Pseudo-Randon Binary Signal) na vazão da corrente oriunda do reator. Para tal, foi utilizado o componente PRBS da subbiblioteca *Model Controls* do Aspen DynamicsTM. O PRBS tem apenas duas magnitudes de sinal e salta aleatoriamente em intervalos de tempo de um a outro. Este componente gera sinais randômicos de entrada, submetendo assim o processo a condições mais próximas da realidade.

Foram feitas perturbações de amplitude variável de 50% e período constante na vazão da corrente oriunda do reator, adotada como distúrbio do processo.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1. Regime Estacionário

A análise do comportamento do sistema em regime estacionário é a base para entender a dinâmica e controlar as especificações de uma coluna de destilação. 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 regime estacionário. (Skogestad, 1997).

Assim, a primeira etapa do presente trabalho foi obter os resultados da simulação do sistema em regime estacionário.

Foram realizadas simulações com diversos valores de carga térmica do refeedor a fim de observar o efeito dessa variável nos perfis de temperatura e de concentração da coluna. Para isso, a corrente de alimentação do processo (corrente FROMR1) foi mantida constante em 59.250 kg/h enquanto a carga térmica do refeedor foi sendo modificada partindo de $1,52 \times 10^6$ kcal/h, que é o valor inicial da planta, e diminuindo até o valor de $1,00 \times 10^6$ kcal/h, que foi o menor valor convergido pela simulação. Os perfis de temperatura e perfis de concentração de H₂O na 2ª fase líquida para alguns valores de carga térmica simulados são mostrados na Figura 9 e Figura 10, respectivamente.

Observa-se através da Figura 9 que existe uma bifurcação separando em duas regiões a operação da coluna e que o perfil de temperatura se modifica para os casos onde ocorrem duas fases líquidas no interior da coluna.

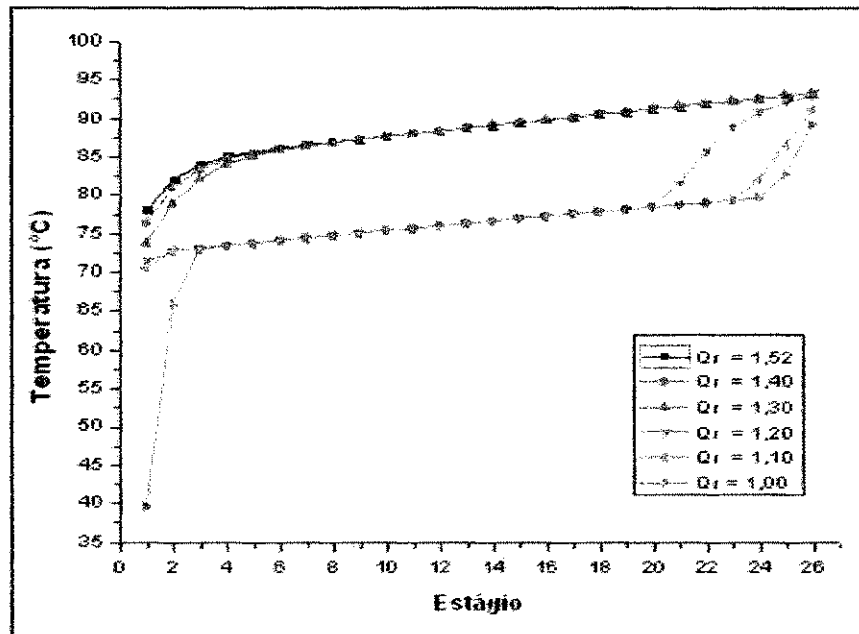


Figura 9 - Perfil de temperatura para variações na carga térmica do refeedor.

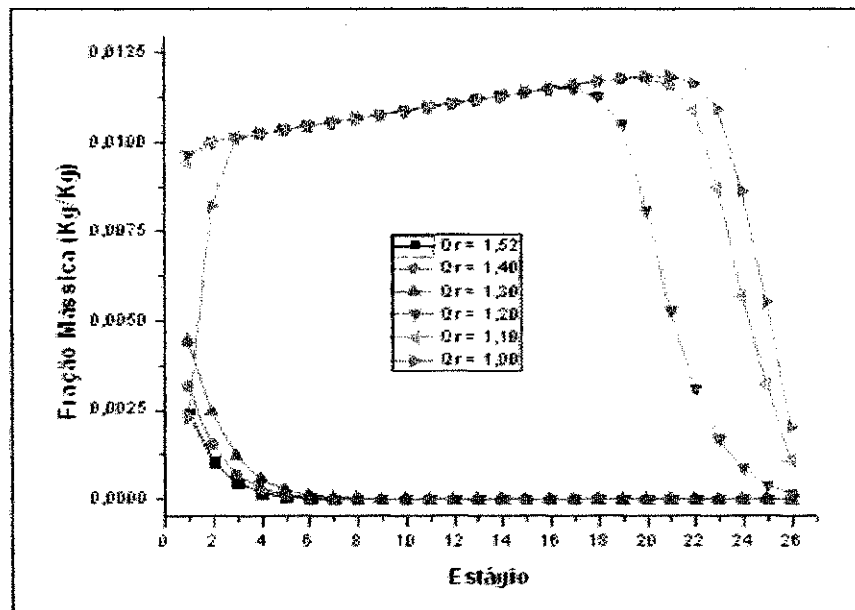


Figura 10 - Perfil de concentração da água na 2ª fase líquida para variações na carga térmica do refeedor.

Na Figura 11, foram plotados os dados das vazões da 2ª fase líquida (global) para as mesmas variações na carga térmica do refeedor, onde se observou que a presença de duas fases líquidas inicia-se no primeiro estágio da coluna a partir da carga térmica de $1,20 \times 10^6$

kcal/h e permanece até o estágio 19. Observou-se também que à medida que a carga térmica é aumentada, mais pratos apresentam duas fases líquidas e que maior é a fração mássica de água na segunda fase líquida (Figura 10).

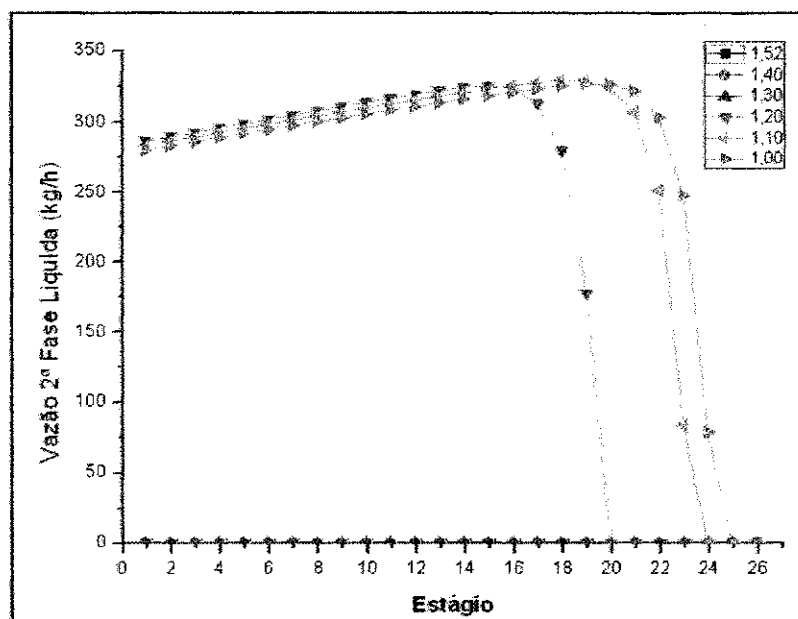


Figura 11 - Vazão da 2ª fase líquida para variações na carga térmica do refervedor.

Nas simulações para os valores de carga térmica de $1,20 \times 10^6$ kcal/h a $1,00 \times 10^6$ kcal/h observou-se que além da formação de 2ª fase líquida, os valores da fração mássica de água na base da coluna extrapolaram a especificação.

Observa-se a partir da Figura 9 que os perfis de temperatura da coluna apresentam comportamentos distintos à medida que a carga térmica é modificada. Com o auxílio da Figura 11, observa-se que as curvas na parte superior do gráfico da Figura 9 representam os perfis de temperatura onde há ausência de segunda fase líquida. As curvas presentes na parte inferior do gráfico representam o comportamento para as situações onde se observa a formação de segunda fase líquida em determinados pratos da coluna.

Esses comportamentos indicam que quanto menor a carga térmica do refervedor, mais pratos apresentarão duas fases líquidas. Dessa forma, a carga térmica apresenta-se como eficiente na eliminação e ou prevenção da formação de duas fases líquidas no interior da coluna, principalmente, usando como indicação as temperaturas dos pratos da região superior da coluna.

Na simulação em que são usados $1,20 \times 10^6$ kcal/h de carga térmica e 59.250 kg/h na vazão da corrente de alimentação do processo, a parte superior da coluna está com duas fases líquidas em equilíbrio com o vapor enquanto que na parte inferior só há uma fase líquida em equilíbrio. Comparando as composições da 1ª e 2ª fase líquida, até o prato em que há o equilíbrio entre as duas fases líquidas, com a tabela de solubilidade do sistema EDC/H₂O, Tabela 3, pode-se verificar que a composição de água na 1ª fase é semelhante à solubilidade de água em EDC e que a composição de EDC na 2ª fase é semelhante à solubilidade de EDC em água. A partir desta comparação observou-se que o surgimento da segunda fase líquida ocorre a partir do instante em que a quantidade de água acumulada dentro da coluna não mais se solubiliza na quantidade de EDC acumulado dentro da coluna. Isto é, na 1ª fase líquida, fase rica em EDC, a água se satura em EDC e a partir deste momento há a formação de uma segunda fase líquida, que é rica em água.

Tabela 3 - Comparação da fração mássica de EDC e H₂O com a solubilidade (% mássico) do sistema EDC (1)-H₂O(2) calculada pelo Aspen PlusTM.

Número do Estágio	Temperatura (°C)	Fração Mássica		Solubilidade (%)	
		EDC na 2ºFL*	Água na 1ºFL*	EDC em H ₂ O	H ₂ O em EDC
1	72,440	1,393	0,575	1,387	0,572
5	73,814	1,427	0,602	1,421	0,600
9	75,136	1,461	0,631	1,455	0,628
13	76,410	1,50	0,650	1,489	0,657
19	78,238	1,547	0,703	1,543	0,703

* FL = Fase líquida.

Esse resultado mostra-se confiável ao comparar os valores de solubilidade simulados com os valores experimentais encontrados na literatura, conforme mostra a Tabela 4.

Tabela 4 - Solubilidade (% mássico) do sistema EDC(1)-H₂O(2).

Temperatura, °C	Literatura*		Aspen Plus™	
	(1) em (2)	(2) em(1)	(1) em (2)	(2) em (1)
10	0,867	0,105	0,864	0,106
20	0,856	0,128	0,864	0,130
25	0,867	0,144	0,873	0,145
30	0,889	0,163	0,889	0,163
40	0,948	0,213	0,941	0,211
50	1,040	0,286	1,024	0,279
60	1,170	0,391	1,150	0,379
70	1,337	0,529	1,332	0,527

* Dechema, 1990.

Fonte: (Machado, 2005)

É importante salientar que a presença de H₂O no produto de base é uma consequência direta da formação de duas fases líquidas no interior da coluna: quanto maior a quantidade de pratos com duas fases líquidas, maior será a quantidade de H₂O na base da coluna.

A fim de verificar o efeito da variável temperatura de alimentação para o caso quando há formação da 2ª fase líquida, a carga térmica do refeedor foi fixada no valor de $1,20 \times 10^6$ kcal/h (valor que apresenta duas fases líquidas), e os perfis de temperatura foram plotados para diferentes valores de temperatura de alimentação, conforme a Figura 12.

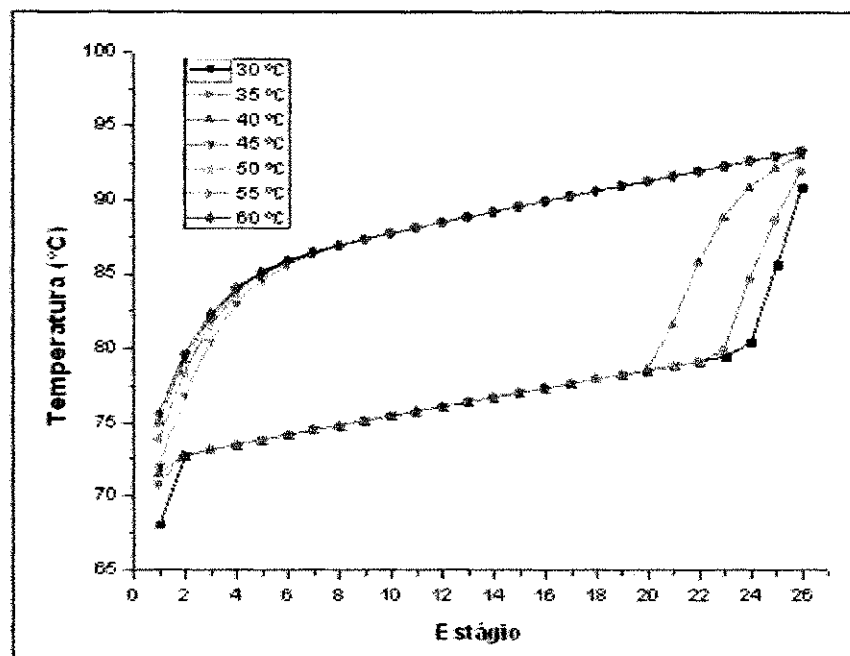


Figura 12 - Perfil de temperatura para uma carga térmica com presença de duas fases líquidas ($1,20 \times 10^6$ kcal/h) para diferentes temperaturas de alimentação.

Observa-se pelo comportamento do perfil de temperatura que o aumento da temperatura de alimentação provoca o desaparecimento das duas fases líquidas no interior da coluna, mantendo o produto de base livre de água.

Percebe-se então, que a temperatura de alimentação apresenta efeito semelhante ao da carga térmica do refeedor. Ou seja, baixos valores de temperatura de alimentação e de carga térmica do refeedor provocam a presença de duas fases líquidas no interior da coluna.

Essa observação foi relevante no trabalho de Guedes *et al.* (2007) onde os autores incluíram um intercambiador para elevar a temperatura da corrente de entrada por meio de troca térmica.

No presente trabalho, porém, deseja-se estudar o comportamento dinâmico da coluna de destilação com a presença de duas fases líquidas, visto que essa situação caracteriza um menor consumo da carga térmica do refeedor.

7.2. Otimização

Conforme determinado anteriormente, o objetivo do trabalho foi também minimizar o consumo energético, assim, o procedimento de otimização foi realizado tendo a função

objetivo definida como a carga térmica do refeedor (Q_r). A variável manipulada considerada foi a vazão de destilado, pois é a única variável possível de ser manipulada na planta. A Figura 13 apresenta o comportamento dessa variável em função de cada valor simulado para a carga térmica do refeedor.

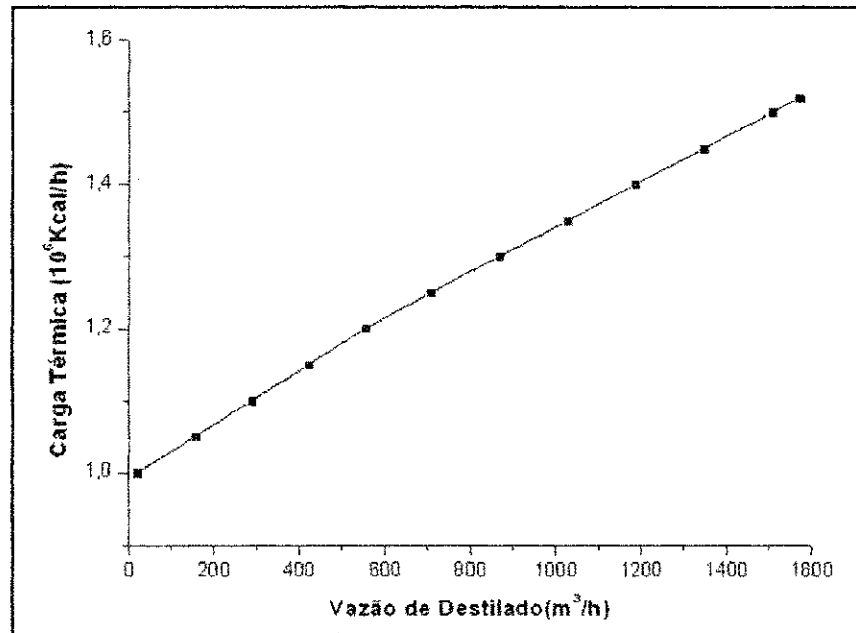


Figura 13 - Efeito da carga térmica do refeedor sobre a vazão do destilado.

Este comportamento indica que quanto maior for a redução da carga térmica do refeedor, menor será a vazão do destilado (corrente OCUM1) e, conseqüentemente, menor será a remoção de H_2O por esta corrente.

A otimização foi realizada considerando duas situações: sem formação de duas fases líquidas nos pratos da coluna (Caso I), tendo como restrição a fração mássica da água na fase líquida do 1º estágio da coluna, e com formação de duas fases líquidas nos pratos da coluna (Caso II), tendo como restrição a fração mássica de água na corrente de base da coluna.

A Tabela 5 apresenta os principais resultados para as duas situações otimizadas.

Tabela 5 - Principais resultados das otimizações.

	CASO BASE	CASO I	CASO II
Vazão de refluxo (kg/h)	63993,8	63761,1	60607,6
Vazão de destilado (kg/h)	4849,0	4616,9	1465,3
Carga térmica do refeedor (kcal/h)	$5,02 \times 10^7$	$1,4985 \times 10^6$	$1,2079 \times 10^6$
Fração mássica de água na base (ppm)	$1,52 \times 10^6$	$6,74 \times 10^7$	10

Observa-se que a diminuição da carga térmica do refeedor é acompanhada da diminuição na vazão de refluxo e de destilado e do aumento na fração mássica de água na base da coluna. Comparando-se o caso base com os casos otimizados obteve-se uma redução no consumo de energia 1,4% do Caso I em relação ao Caso Base, uma redução de 20,5% do Caso II em relação ao Caso Base e redução de 19,4% do Caso I em relação ao Caso II.

Na Figura 14 foi plotado o perfil de temperatura para as duas situações otimizadas, onde se pode perceber novamente a diferença entre esses perfis.

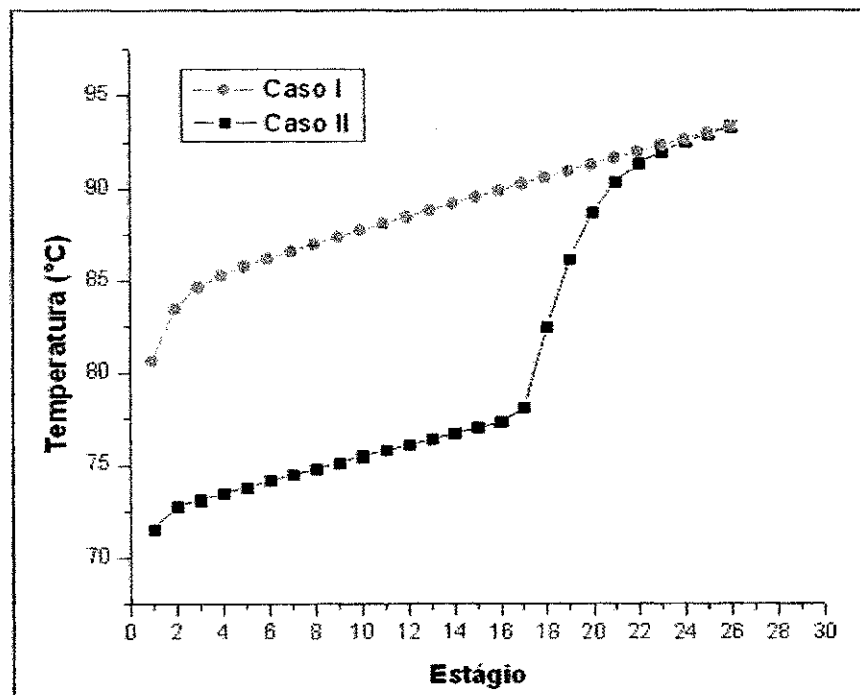


Figura 14 - Perfil de temperatura para as duas situações otimizadas.

Com a presença de duas fases líquidas no interior da coluna (Caso II), a variação de temperatura ao longo dos pratos é suave até o ponto que se inicia o desaparecimento da 2ª fase líquida (estágio 18), o que acontece em mais da metade da coluna, quando, ocorre uma variação brusca.

A Figura 15 e a Figura 16 apresentam os perfis de concentração da água e do EDC na fase líquida para o Caso I e para o Caso II, respectivamente. Pela análise das figuras pode ser visto que a maior transferência de massa ocorre em diferentes regiões da coluna: para o Caso I na região superior, e para o Caso II na região inferior da coluna, ambos obtendo a mesma composição de EDC na base da coluna e, portanto, aparentemente, a presença de duas fases líquidas não modifica a eficiência da separação.

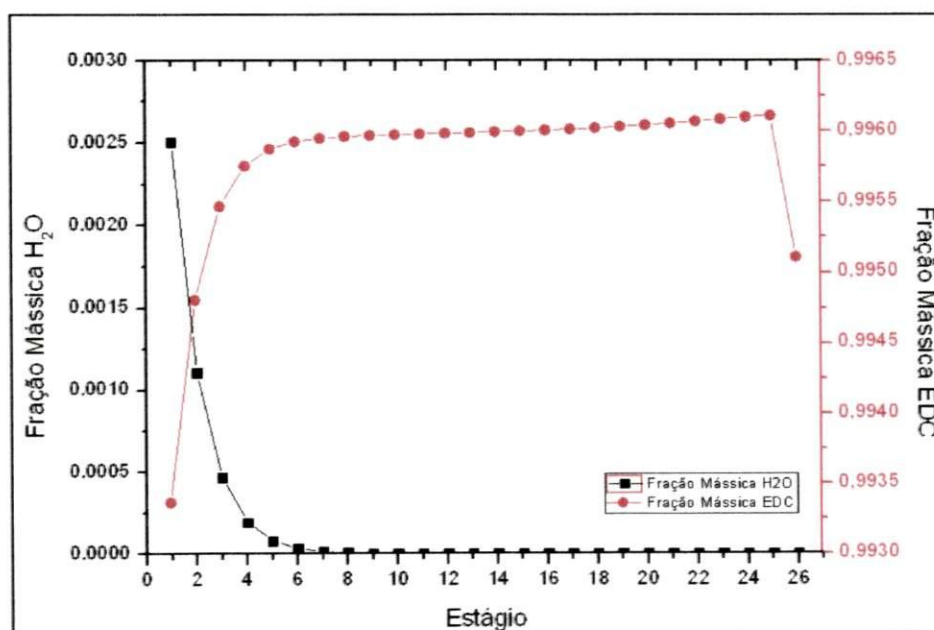


Figura 15 - Perfil de concentração (EDC e H₂O) na fase líquida (global) para o caso I.

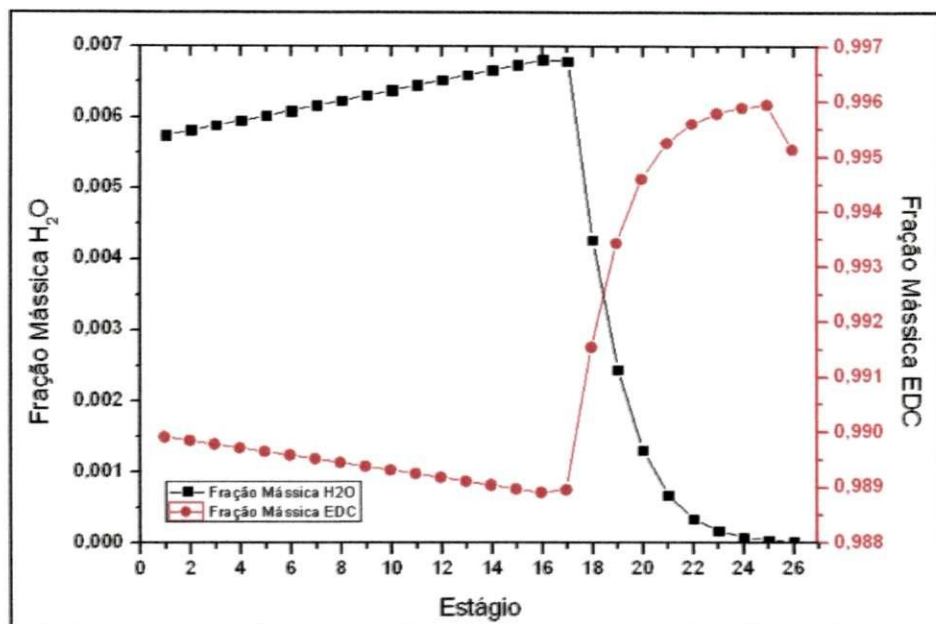


Figura 16 - Perfil de concentração (EDC e H₂O) na fase líquida (global) para o caso II.

Para o Caso II, na região de duas fases líquidas, a fração mássica de água varia de 0,6 a 0,7% em peso, e para o Caso I, o máximo da fração mássica de água é 0,25% em peso. O comportamento do Caso II deve-se ao fato da redução no valor da carga térmica do refeedor não promover a remoção da água (na forma de azeótropo) logo nos primeiros estágios da coluna.

Apesar do Caso II (duas fases líquidas) apresentar um menor consumo energético faz-se necessário uma avaliação dinâmica do processo nesta situação.

7.3. Uso do SVD

Conforme foi descrito, o uso de SVD aplicado a uma coluna destilação indica quais os melhores estágios para se controlar a temperatura (variável mais facilmente medida).

A

Figura 17 apresenta os ganhos para cada estágio da coluna em questão, para as duas situações otimizadas. Estes resultados foram obtidos a partir de um distúrbio positivo de 2 % na carga térmica do refeedor. Para o Caso I o maior ganho é do estágio 1 sendo este, segundo o critério de sensibilidade, o prato onde a temperatura deve ser controlada, e para o

Caso II o maior ganho e conseqüentemente a temperatura do estágio que deve ser controlado é a do estágio 17.

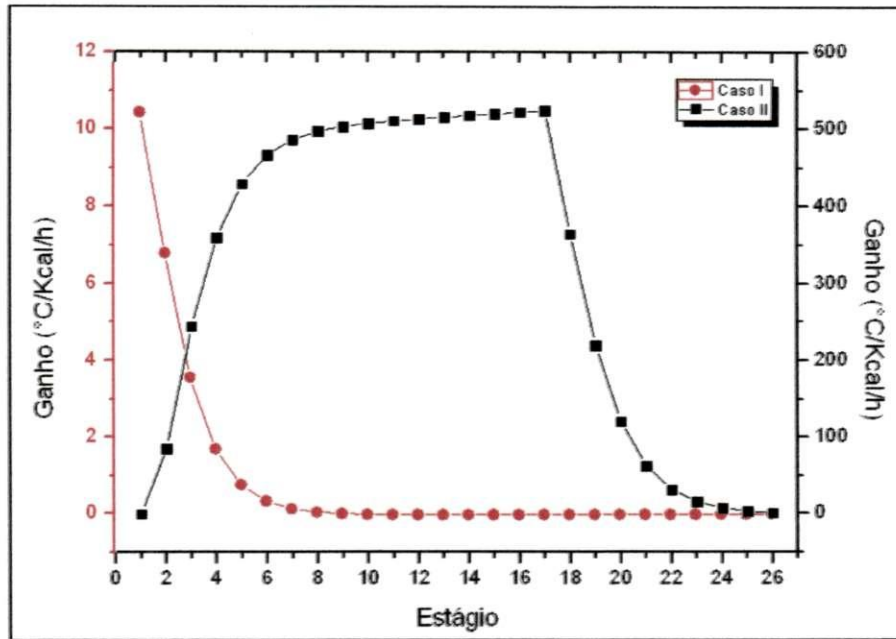


Figura 17 - Ganhos ($\Delta T/\Delta Q_r$) para as duas situações otimizadas.

A Figura 18 mostra o gráfico do número de estágio versus o vetor u obtido através da decomposição do valor singular a partir da matriz ganho.

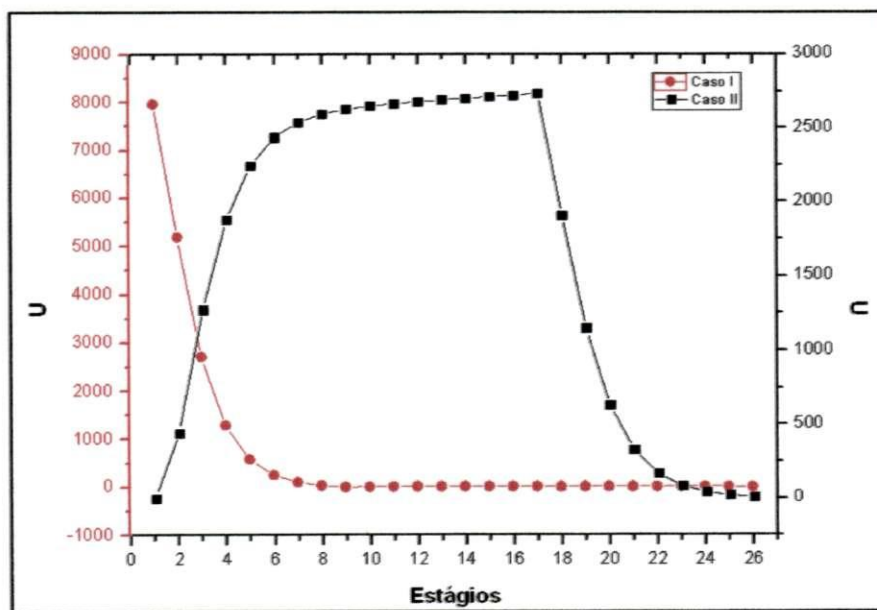


Figura 18 - Análise SVD para as duas situações otimizadas.

A análise SVD indica que os pratos a serem controlados são aqueles que apresentam maior magnitude dos valores do vetor u . Os resultados coincidem com os maiores ganhos, que é o critério de decisão indicado pelo critério de sensibilidade.

Deve ser salientado, todavia que os resultados em estado estacionário não incluem as mudanças de pressão com as mudanças hidráulicas, e suas previsões são um pouco menos realista do que as que poderiam ser obtidas a partir de um modelo dinâmico.

7.4. Regime Transiente

As simulações dinâmicas em malha aberta foram realizadas com o objetivo de analisar a transição entre as duas situações otimizadas, ou seja, verificar quão rapidamente o perfil de temperatura dos pratos e o a concentração de H_2O na base mudam desde uma condição onde existe apenas uma fase líquida para uma onde se observa a presença de duas fases líquidas.

Durante as simulações dinâmicas os distúrbios foram realizados sob a carga térmica do refervedor, visto que esta é uma das variáveis responsável pela possível formação de duas fases líquidas e conseqüentemente, pelo aumento da concentração de água na base da coluna.

Para as duas situações, o distúrbio na carga térmica do refervedor foi realizado depois de duas horas de operação em regime estacionário.

Com o objetivo de fazer aparecer a segunda fase líquida, a carga térmica do refervedor foi reduzida, no Caso I, de um valor de $1,4985 \times 10^6$ kcal/h para $1,17 \times 10^6$ kcal/h. Já para o Caso II foi realizado um aumento da carga térmica (com o objetivo de fazer desaparecer a segunda fase líquida) de $1,2079 \times 10^6$ kcal/h para $1,28 \times 10^6$ kcal/h.

A Figura 19 mostra a transição do Caso I (uma fase líquida) para o Caso II (duas fases líquidas) e a Figura 20 mostra a transição do Caso II para o Caso I.

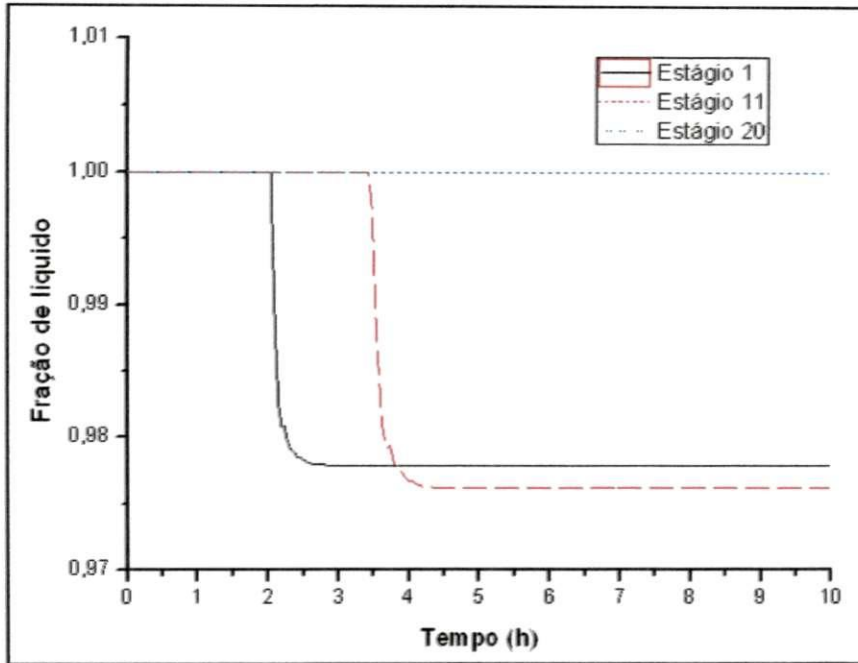


Figura 19 - Transição entre a existência de uma e duas fases líquidas para distúrbio na carga térmica do refervedor - Caso I.

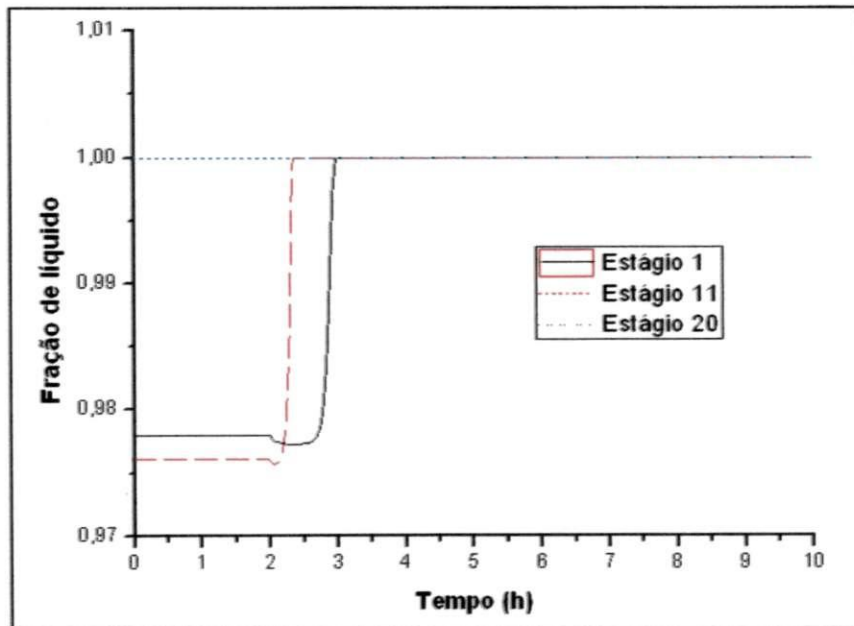


Figura 20 - Transição entre a existência de uma e duas fases líquidas para distúrbio na carga térmica do refervedor - Caso II.

Nas figuras acima, a fração mássica de líquido igual a 1 (um) indica a situação onde não há 2ª fase líquida, ou seja, observa-se que para o Caso I a fração de líquido parte do valor unitário (sem 2ª fase líquida) e vai diminuindo (o que indica o aparecimento da 2ª fase

líquida), e para o Caso II a fração de líquido parte de valores menores que 1 e alcança o valor unitário.

Conforme pode ser observado na Figura 19, a formação da segunda fase líquida inicia-se no estágio 1, poucos instantes após a realização do distúrbio. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que quanto maior for a redução da carga térmica do refervedor, menor será a vazão de topo (OCUM1) e, conseqüentemente, menor será a remoção de H₂O por esta corrente. Assim, visto que a alimentação da coluna (TODRY2), a qual se tem H₂O saturada em EDC, é realizada no primeiro estágio da coluna, este será o primeiro prato a proporcionar concentração de H₂O acima da saturação.

A Figura 20 mostra que o desaparecimento da segunda fase líquida, nos estágios onde esta segunda fase está presente, se inicia na região inferior da coluna. Este desaparecimento se inicia nesta região, pois é onde se sente o efeito do distúrbio mais rapidamente. Entretanto, em todos os pratos o desaparecimento da segunda fase líquida ocorre de forma veloz, poucos instantes após o distúrbio, devido à facilidade com que a água é removida, em função de que a água forma azeótropo com todos os compostos orgânicos considerados.

A Figura 21 e a

Figura 22 mostram o comportamento da temperatura também na transição do Caso I para o Caso II e vice-versa, respectivamente.

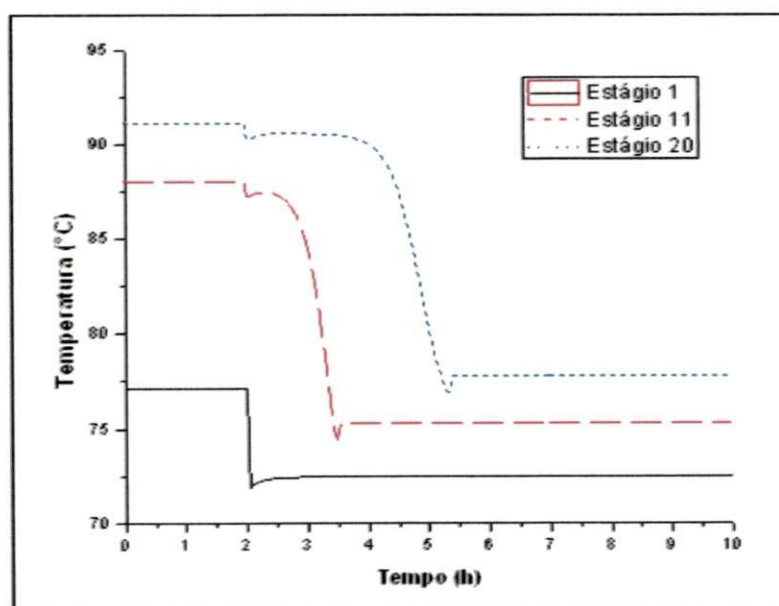


Figura 21 - Comportamento transiente da temperatura, em malha aberta, para distúrbio na carga térmica do refervedor - Caso I.

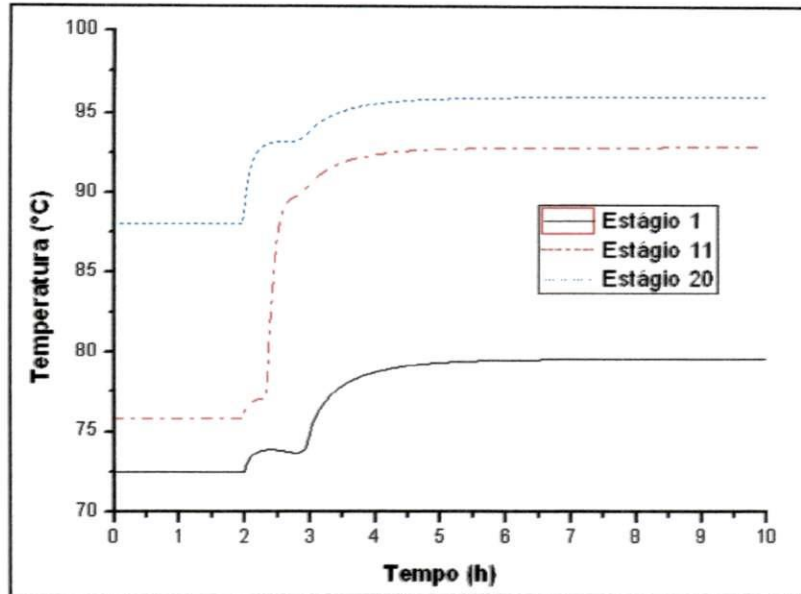


Figura 22 - Comportamento transiente da temperatura, em malha aberta, para distúrbio na carga térmica do refeedor - Caso II.

A Figura 19 também mostra que no estágio 11 a segunda fase líquida somente aparece quase 2 horas após o distúrbio e a Figura 20 mostra que o estágio 20 não apresentou a formação da segunda fase líquida, sendo isso um resultado interessante se analisado em conjunto com a Figura 21, onde se percebe a grande variação no valor da temperatura destes estágios. Assim, como apenas os estágios 1 e 11 apresentaram formação de uma segunda fase líquida, a temperatura destes estágios pode ser um indicador da formação de uma segunda fase líquida, mas a do estágio 20 não.

Em termos de composição da corrente de base, de acordo com a Figura 23, a transição entre uma e duas fases líquidas (Caso I) gera um atraso de quase 3 horas na resposta, entretanto, quando a variável começa a mudar, o faz de maneira exponencial. Já para o Caso II, percebe-se através da Figura 24, que a resposta é imediata.

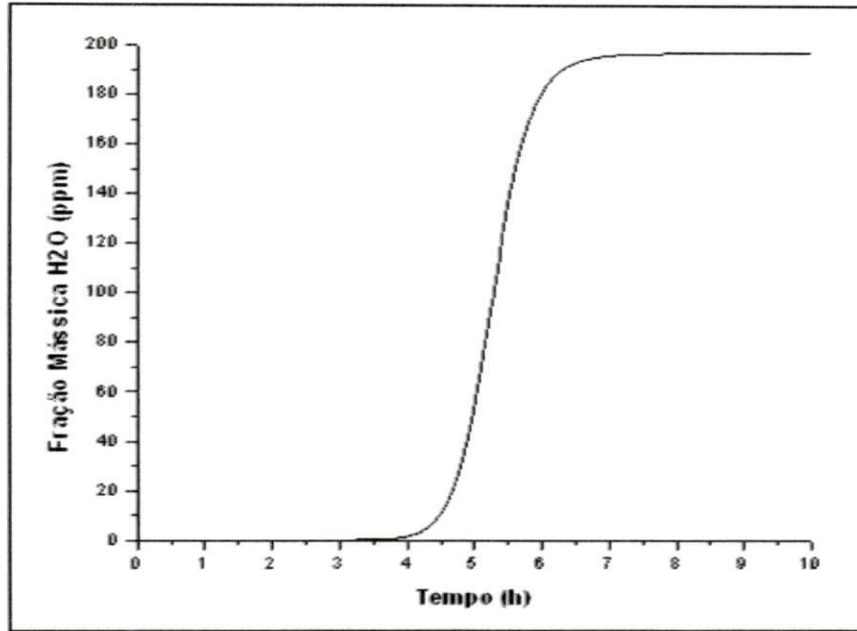


Figura 23 - Comportamento transiente da fração mássica de água na corrente da base em malha aberta, para distúrbio na carga térmica do refeedor - Caso I.

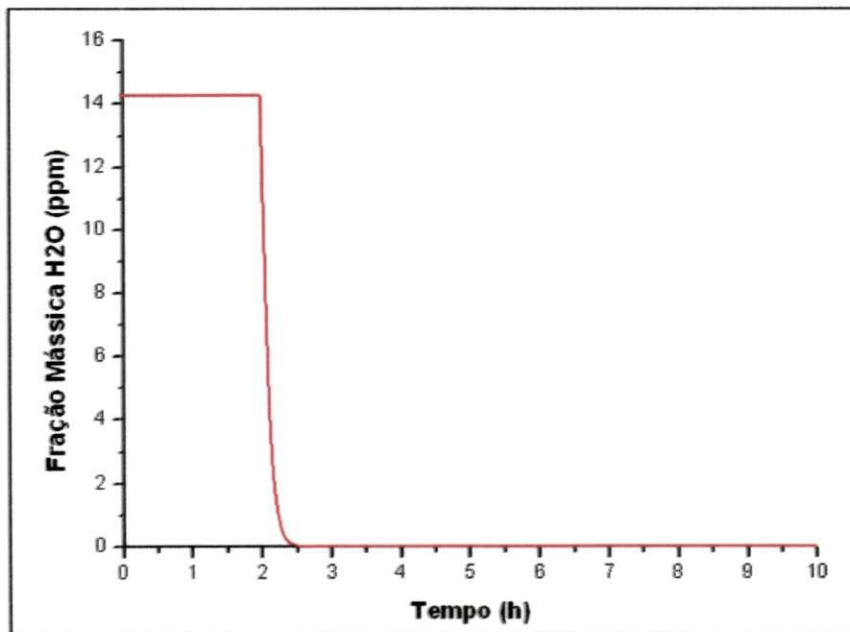


Figura 24 - Comportamento transiente da fração mássica de água na corrente da base em malha aberta, para distúrbio na carga térmica do refeedor - Caso II.

Os resultados em malha aberta indicam que a transição para a situação com uma fase líquida ocorre muito mais rapidamente, pois, caso um distúrbio provoque a formação de duas

fases líquidas, o retorno para a condição de uma única fase líquida, ocorre de maneira mais rápida conforme mostram a Figura 20 e a Figura 24.

Assim, o período transiente para a transição do Caso II para o Caso I é muito menor, o que indicaria melhor desempenho do sistema de controle para o Caso II.

Para observar o comportamento da variação da vazão de alimentação do processo o componente PRBS foi adicionado para gerar uma perturbação de amplitude variável e com período de 10 minutos na abertura da válvula que controla a vazão de alimentação, alterando continuamente a mesma, o que caracteriza uma entrada de processo aleatória. A Figura 25 apresenta a variação na vazão de alimentação durante um intervalo de tempo de 10 horas.

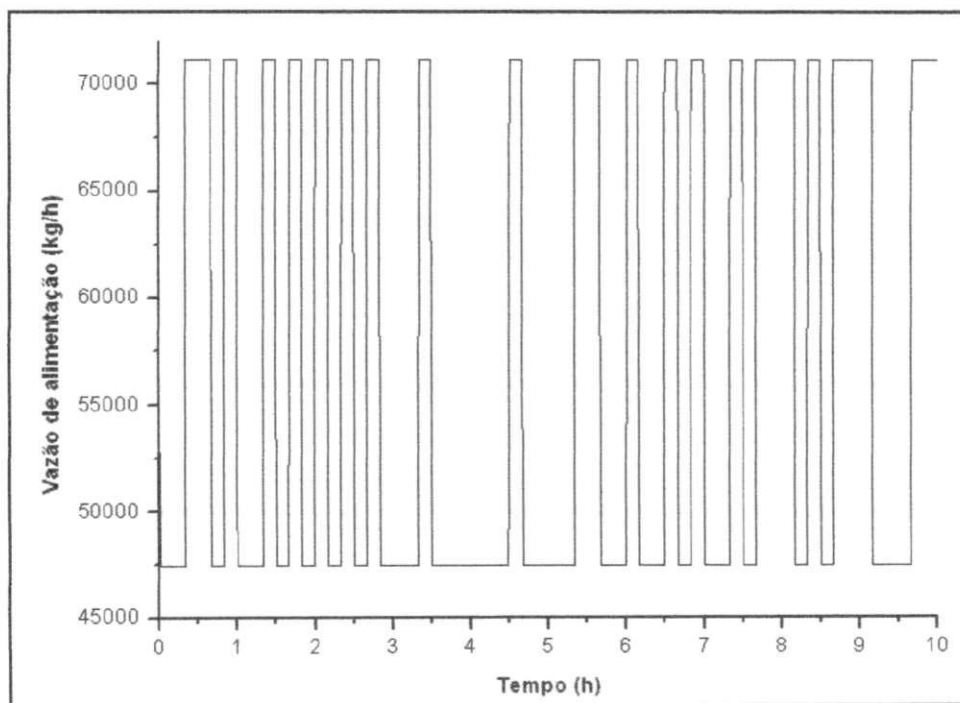


Figura 25 - Variação da vazão da alimentação provocada pelo elemento PRBS - Caso II.

A Figura 26, Figura 27 e Figura 28 mostram as repostas da temperatura, da fração de líquido e da fração mássica de água frente à variação da vazão da alimentação provocada pelo elemento PRBS, respectivamente.

A Figura 26, mostra a variação da temperatura quanto à variação na vazão de alimentação do processo, observando uma variação de aproximadamente 20°C , nos estágios mais sensíveis, estágio 1 e estágio 11. Observa-se que essa variação diminui nos pratos que estão presentes na parte inferior da coluna.

De acordo com a Figura 27, observa-se que independentemente da vazão de alimentação do processo, alguns estágios, mais precisamente aqueles da parte inferior da coluna, não apresentaram a formação de duas fases líquidas. O primeiro estágio, porém, aquele que foi observado como sendo o mais sensível quanto à diminuição da carga térmica do refulvedor, oscila entre as duas situações, com e sem duas fases líquidas. Ou seja, quando a vazão de alimentação é aumentada observa-se a presença das duas fases líquidas, já quando a vazão de alimentação diminui, há o desaparecimento da 2ª fase líquida.

Assim, conclui-se que o aumento na vazão de alimentação produz o mesmo efeito que uma redução na carga térmica do refulvedor, e que uma diminuição na vazão de alimentação produz mesmo efeito que um aumento na carga térmica do refulvedor.

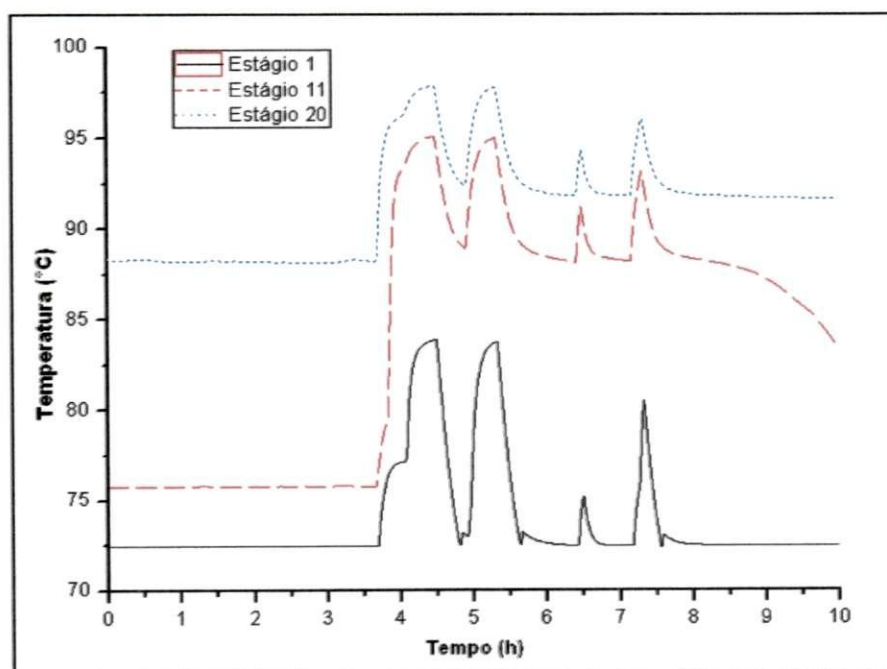


Figura 26 - Resposta da temperatura frente à variação da vazão de alimentação - Caso II.

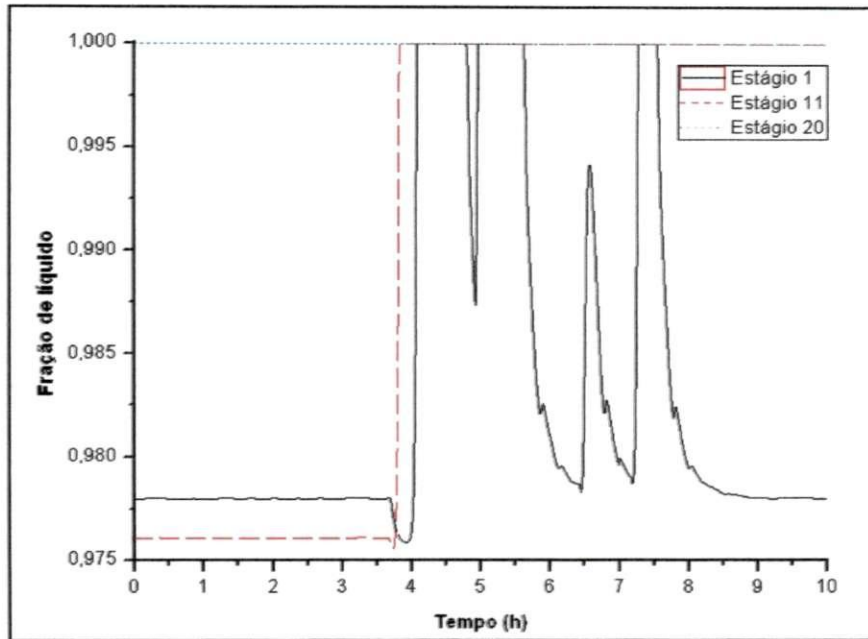


Figura 27 - Resposta da fração de líquido frente à variação da vazão de alimentação - Caso II.

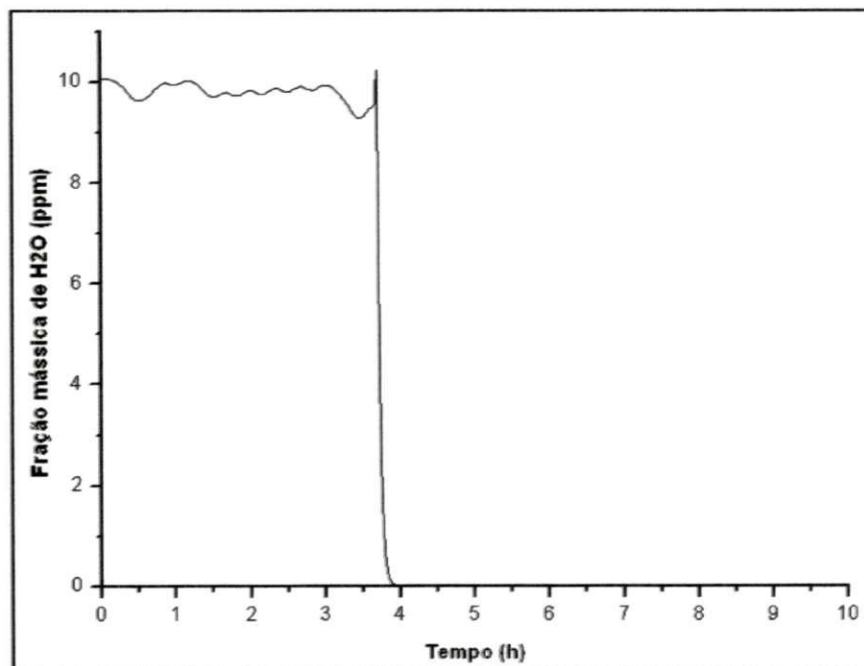


Figura 28 - Resposta da fração mássica de água na corrente da base frente à variação da vazão de alimentação - Caso II.

A Figura 28 mostra que mesmo nos pontos onde o aumento da vazão de alimentação provocou um aumento na fração mássica de água na base da coluna, estes valores não ultrapassaram a especificação de 10 ppm.

8. CONCLUSÕES

Foi observado que os perfis de temperatura ao longo da coluna destilação apresentam comportamentos distintos em função da carga térmica do refeedor, e que os mesmos se modificam para os casos onde ocorrem duas fases líquidas no interior da coluna, formando assim uma bifurcação que separa a operação da coluna em duas regiões.

A carga térmica do refeedor é uma variável eficiente na eliminação e ou prevenção da formação de duas fases líquidas no interior da coluna: quanto menor a carga térmica do refeedor, mais pratos apresentarão duas fases líquidas.

A presença de H₂O no produto de base é uma consequência direta da formação de duas fases líquidas no interior da coluna: quanto maior a quantidade de pratos com duas fases líquidas, maior será a quantidade de H₂O na base da coluna. Todavia, através da otimização foi verificado que a operação da coluna com duas fases líquidas ao longo de alguns estágios satisfaz a especificação do produto de base (fração mássica de H₂O menor que 10 ppm) e consome menos energia.

Para cada situação avaliada, a análise SVD recomenda controlar a temperatura em regiões opostas da coluna: para o Caso I, controlar na região superior e para o caso II, na região inferior.

Do ponto de vista transiente, a transição do caso II para o caso I apresenta dinâmica muito mais rápida do que o inverso.

Para alguns pratos, a temperatura pode ser usada como indicador do aparecimento, ou desaparecimento, de uma segunda fase líquida.

O possível aumento na vazão de alimentação pode provocar a presença da segunda fase líquida, tendo o mesmo efeito que a diminuição na carga térmica do refeedor, porém, um aumento significativo da vazão de alimentação pode ocorrer sem ultrapassar a especificação de umidade da base.

9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Implementação do sistema de controle para o processo;
2. Sintonia dos controladores;
3. Avaliação do sistema de controle.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASHTON, N.A.; ARROWSMITH, A.; YU, C.J. Distillation Hydraulics with Immiscible Liquids. **Inst.Chem.Eng.Symp.Ser.**, 1987.

BAHAR, A.; OZGEN, C.; LEBLEBICIOGLU, K.; HALICE, U. Artificial neural network estimator design for the inferential model predictive control of an industrial distillation column. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 43, 6102-6111, 2004.

BIJARNE, S. B.; JOERGENSEN, S. B.; GANI, R. Simulation, design and analysis of azeotropic distillation operations. **Ind.Eng.Chem. Res.**, v.32(4), p.620-633, 1993.

BRITO, R. P. **Processo de destilação extrativa: modelagem dinâmica, simulação e avaliação de nova configuração.** Campinas, 1997. 202 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

CIRIC, A.R.; MUMTAZ, H.S.; CORBETT, G.; REAGAN, M.; SEIDER, W.D.; FABIANO, L.A.; KOLESAR, D.M.; WIDAGDO, S. Azeotropic distillation with an internal decanter. **Computers e chemical engineering**, v.24, 2000.

DAVIES, B.; ALI, Z.; PORTER, K.E. Distillation of Systems Containing Two Liquid Phases. **Aiche Journal**, 33, 161, 1987.

DAVIES, B.Z.A.; PORTER, K.E. Spray-to-bubbly transition for distillation systems containing two liquid phases. **Aiche Journal**, 37(4), 597, 1991.

DECHEMA CHEMISTRY DATA SERIES, 1990.

ECKERT, E.; KUBICEK, M. Dynamic simulation of a distillation column with multiple liquid phases. **Computers e chemical engineering**, 19, 1995.

GALBERT, M.A.; GERBAUD, V.; JOULIA, X.; PEYRIGAIN, P.S.; PONS, M. Analysis and multiple steady states of an industrial heterogeneous azeotropic distillation. **Ind. Eng. Chem. Res.** 40, 2914- 2924, 2001.

GUEDES, B. P.; FEITOSA, M. F.; VASCONCELOS, L. G. S.; ARAÚJO, A. C. B.; BRITO, R. P. Sensitivity and dynamic behavior analysis of an industrial azeotropic distillation column, **Separation and Purification Technology**, v.56, 2007.

HENLEY, E.J.; SEADER, J.D. **Equilibrium-Stage Separation Operation in Chemical Engineering**. Jonh Wiley & Sons, Inc., segunda edição, New York, 1981.

HERRON, Jr.; KRUELSKIE, B. K.; FAIR, J.R. Hydrodynamics and mass transfer on three-phase distillation trays. **Aiche Journal**. 34, 1267, 1988.

KOVACH, J. W. **Heterogeneous Azeotropic Distillation-An Experimental and Theoretical Study**. Tese (PhD, Universidade da Pennsylvania), Philadelphia ,1986.

KOVACH, J. W.; SEIDER, W. D. Heterogeneous Azeotropic Distillation: Experimental and Simulation Results. **Aiche Journal**, 33(8), 1300, 1987.

KUROOKA, J.; YAMASHITA, Y.; NISHITANI, H.; HASHIMOTO, Y.; YOSHIDA, M.; NUMATA, M. Dynamiscs simulation and nonlinear control system design of a heterogeneous azeotropic distillation column. **Computers e chemical engineering**, v.24, p.887-892, 2000.

LUYBEN, W.L. **Plantwide Dynamic Simulators in Chemical Processing and Control**, Marcel Dekker, Inc, New York, 2002.

LUYBEN, W.L. **Use of Dynamic Simulation to Converge Complex Process Flowsheet**. Bethlehem, PA, 2004.

LUYBEN, W. L. Control of multiunit heterogeneous azeotropic distillation process. **Aiche Journal**, v.52, No.2,623-637, 2005a.

LUYBEN, W.L. Evaluation of criteria for selecting temperature control trays in distillation, **Journal of Process Control**, 2005b.

LUYBEN, W. L. Control of the heterogeneous azeotropic n-butanol/water distillation system. **Energy & Fuels**, 22, 2008.

LUYBEN, W.L. Distillation Design and Control using Aspen Simulation, 2006.

MACHADO, R.B. **Redução do Consumo de Energia em um Trem de Destilação**. 55 f. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

MANUAL DE OPERAÇÃO DA ÁREA DE DESTILAÇÃO DE 1,2-DICLOROETANO. Dados de processo disponíveis na Braskem e relatórios de processo relativos ao processo em estudo.

MAGNUSSEN, T.; MICHELSEN, M.L.; FREDENSLUNG, A. Azeotropic distillation using unifac. **Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.**, N°56, Intl Symp. On Distillation, Rugby, England, 1979.

NAPHTALI, L.M.; SANDHOLM, D.P. Multicomponent separation calculations by linearization. **Aiche Journal**, 17, 1, 1971.

OISIOVICI, R.M.; CRUZ, S.L. Inferencial control of high-purity multicomponent batch distillation columns using an extended kalman filter. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 40, 2628-2639, 2001.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W. Perry's Chemical Engineering Handbook. 7th ed. New York: McGraw-Hill, 1999.

REPKE, J.U.; VILLAIN, O.; WOZNY, G. A nonequilibrium model for three-phase distillation in a packed column: modeling and experiments. **Computers e chemical engineering**, v.28, p.775-780, 2004.

ROSS, R.; PERKINS, J. D.; PISTIKOPOULOS, E.N.; KOOT, G.L.M.; VAN SHIJNDEL, J.M.G. Optimal design and control of high-purity industrial distillation system. **Computers & Chemical Engineering**, 25, 141-150, 2001.

ROVAGLIO, M.; DOHERTY, F.M. Dynamics of heterogeneous distillation columns. **Aiche Journal**, 36, 39, 1990.

SKOGESTAD, S. Dynamics and Control of Distillation Columns. A tutorial introduction. **Icheme**, 75, Part A, 1997.

WIDAGDO, S.; SEIDER, W. D. Azeotropic distillation. **Aiche Journal**, 42, 1, 1996.

WIDAGDO, S.; SEIDER, W.D.; SEBASTIAN, D.H. Dynamic analysis of heterogeneous azeotropic distillation. **Aiche Journal**, 38(9), 1457, 1992.

WONG, D.S.H.; JANG, S.S.; CHANG, C.F. Simulation of dynamics and phase pattern changes for an azeotropic distillation column. **Comput. Chem. Eng.**, 1561, 325, 1991.

WONG, D.S.H.; WANG, C.J.; CHIEN, I.L.; SHIH, R.F.; WANG, S.J.; TSAI, C.S. Experimental investigation of multiple steady states and parametric sensitivity in azeotropic distillation. **Comput.Chem.Eng.** 21, 535-540, 1997.

WU, Y.C.; CHIEN, I.L. Design and control of heterogeneous azeotropic column system for the separation of pyridine and water. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 48, 10564-10576, 2009.