



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**  
**UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO**

**ANÁLISE DA SENSIBILIDADE E DO COMPORTAMENTO DINÂMICO DE**  
**UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA**  
**NÃO-CONVENCIONAL**

**Mestranda: Brenda Pontual Guedes**

**Orientadores: Prof. Dr. Romildo Pereira Brito**

**Prof. Dr. Luís Gonzaga Sales Vasconcelos**

**Campina Grande – Paraíba**

**Novembro/2006**

**ANÁLISE DA SENSIBILIDADE E DO COMPORTAMENTO DINÂMICO DE  
UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA  
NÃO-CONVENCIONAL**

**BRENDA PONTUAL GUEDES**

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

Área de Concentração: Operação e Processos

Orientadores: Prof. Dr. Romildo Pereira Brito

Prof. Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos

Campina Grande – Paraíba

Novembro/2006;

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

G924a Guedes, Brenda Pontual  
2006 Análise da sensibilidade e do comportamento dinâmico de uma coluna de destilação azeotrópica não-convencional / Brenda Pontual Guedes.— Campina Grande, 2006.  
50f.: il.

Referências.

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

Orientadores: Romildo Pereira Brito e Luis Gonzaga Sales Vasconcelos.

1— Azeotropia 2— Destilação 3— Modelagem 4— Simulação I— Título

CDU 544.015.34

**ANÁLISE DA SENSIBILIDADE E DO COMPORTAMENTO DINÂMICO DE  
UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA**

**NÃO-CONVENCIONAL**

**BRENDA PONTUAL GUEDES**

Dissertação aprovada em : 06 / 11 / 2006

Banca Examinadora:



---

**Prof. Dr. Romildo Pereira Brito**

**Orientador**



---

**Prof. Dr. Luís Gonzaga Sales Vasconcelos**

**Orientador**



---

**Prof. Dr. João Manzi**

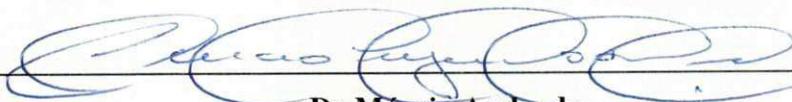
**Examinador**



---

**Prof. Dr. Luiz Stragevitch**

**Examinador**



---

**Dr Márcio Andrade**

**Examinador**

## **DEDICATÓRIA**

Aos meus pais, Áureo e Zilene, pela educação a mim oferecida.

A Petrus por todo apoio e compreensão nesse momento da minha vida.

## **AGRADECIMENTO**

A minha família por acreditarem em mim.

Aos professores Romildo Brito e Luis Gonzaga pela orientação.

Aos colegas de faculdade pela amizade.

A UFCG.

## **RESUMO**

A destilação é um dos mais antigos e importantes processos de separação utilizado nas indústrias química e petroquímica. Por outro lado, é um processo cuja eficiência termodinâmica é muito baixa, respondendo pelo maior percentual do consumo global de energia de uma planta. Nesse sentido, a destilação é o mais visado dos processos no que se refere ao consumo energético e, foi dessa forma que o presente trabalho surgiu: a busca pela redução do consumo de energia em um trem de destilação, o qual envolve uma destilação azeotrópica. O comportamento da coluna de destilação em estudo neste trabalho apresenta características de uma coluna de destilação azeotrópica, porém o agente que causa o comportamento azeotrópico já está presente na alimentação. Trata-se de uma coluna de destilação cuja alimentação é de alta pureza e composição distante do ponto azeotrópico. O trabalho se concentrou em avaliar a sensibilidade do processo no estado estacionário e o comportamento dinâmico da coluna diante de modificações operacionais.

## **ABSTRACT**

The distillation is one of the oldest and important processes of separation used in the industries chemical and petrochemical. On the other hand, it is a process whose thermodynamic efficiency is very low, answering for the percentile greater of the global consumption of energy of a plant. In this direction, the distillation is aimed at of the processes as for energy consumption, was of this form that the present work appeared: the search for the reduction of the consumption of energy in a distillation train, which involves a azeotropic distillation. The behavior of the column of distillation in study in this work presents characteristics of a column of azeotropic distillation; however the agent who cause the azeotropic behavior already is present in the feeding. One is about a distillation column whose feeding is of high pureness and distant composition of the azeotropic point. The work is concentrated in evaluating the sensitivity of the process in the stationary state and the dynamic behavior of the column ahead of operational modifications.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	i
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	ii
<b>NOMENCLATURA</b> .....	iii
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. DEFINIÇÃO DO PROBLEMA</b> .....	4
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	7
3.1. O Processo de Destilação .....	7
3.2. Destilação Azeotrópica .....	10
<b>4. MODELAGEM DO PROBLEMA</b> .....	14
<b>5. SIMULAÇÃO DO PROBLEMA</b> .....	20
5.1. Simulação no Estado Estacionário .....	20
5.1.1. Montagem do Fluxograma do Processo .....	21
5.1.2. Dados termodinâmicas .....	22
5.1.3. Especificação dos Equipamentos .....	23
5.2. Simulação no Estado Estacionário com Intercambiador.....	26
5.3. Simulação Dinâmica .....	27
5.3. Verificação dos Resultados .....	31
<b>6. ANÁLISE DOS RESULTADOS</b> .....	33
6.1. Variação na Carga Térmica.....	33
6.2. Variação na Vazão de Alimentação .....	36
6.3. Simulação no Estado Estacionário com Intercambiador.....	38
6.4. Simulação Dinâmica .....	40
<b>7. CONCLUSÃO</b> .....	45
<b>8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	47
<b>9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	48

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma de processo da desidratação de EDC.....	5
Figura 2 – Fluxograma de processo da desidratação de EDC com integração térmica.....	6
Figura 3 – Esquema de uma coluna de destilação simples.....	8
Figura 4 – Diagrama X-Y de uma mistura azeotrópica.....	10
Figura 5 – Exemplo de mistura azeotrópica homogênea.....	11
Figura 6 – Exemplo de mistura azeotrópica heterogênea, sistema n-Butanol e Água.....	12
Figura 7 – Exemplo de mistura azeotrópica heterogênea, sistema EDC-Água.....	12
Figura 8 – Esquema de um prato utilizado na modelagem matemática da coluna.....	15
Figura 9 – Esquema de uma cascata de separação por estágios.....	16
Figura 10 – Unidades métricas estabelecidas para o processo.....	21
Figura 11 – Janela inicial em branco para mostagem do fluxograma.....	21
Figura 12 – Definição da corrente de EDC - DREATOR.....	23
Figura 13 – Especificação da condição operacional do decantador de lavagem – DECANTA.....	24
Figura 14 – Especificação da condição operacional da bomba – BOMBA2.....	24
Figura 15 – Especificação da coluna de secagem - COLUNA.....	25
Figura 16 – Especificação do condensador - COND.....	26
Figura 17 – Ícone que aciona o modo dinâmico.....	28
Figura 18 – Salvando arquivo como Pressure Driven Dyn Simulation.....	28
Figura 19 – Tela de default do Dynamics.....	29
Figura 20 – Modificação da modalidade de funcionamento.....	30
Figura 21 – Determinação do tempo de simulação.....	30
Figura 22 – Verificação dos Resultados.....	31
Figura 23 – Perfil de temperatura ao longo da coluna de secagem, para simulações com variações na carga térmica do refeedor.....	34
Figura 24 – Perfil de concentração de água ao longo da coluna de secagem, para simulações com variações na carga térmica do refeedor.....	34
Figura 25 – Vazão da segunda fase líquida ao longo da coluna de secagem, para simulações com variações na carga térmica do refeedor.....	35
Figura 26 – Perfil de temperatura ao longo da coluna de secagem, para simulações com variações na vazão de alimentação.....	37
Figura 27 – Perfil de concentração de água ao longo da coluna de secagem, para simulações com variações na vazão de alimentação.....	37
Figura 28 – Vazão da segunda fase líquida ao longo da coluna de secagem, para simulações com variações na vazão de alimentação.....	38
Figura 29 – Perfil de temperatura ao longo da coluna de secagem, com intercambiador no processo .....	39
Figura 30 – Vazão da segunda fase líquida ao longo da coluna, com intercambiador no processo – segunda parte.....	40
Figura 31 – Fluxograma de processo da desidratação de EDC usado para simulações dinâmicas.....	42
Figura 32 – Comportamento da pressão ao longo do tempo.....	43
Figura 33 – Comportamento da temperatura ao longo do tempo.....	44
Figura 34 – Perfil de temperatura para tempos distintos.....	44

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação dos pontos de ebulição do sistema Álcool Etílico-Água.....	11
Tabela 2 – Comparação dos dados azeotrópicos para o sistema EDC-H <sub>2</sub> O.....	17
Tabela 3 – Solubilidade (% mássico) do sistema EDC(1)-H <sub>2</sub> O(2) .....	17
Tabela 4.a – Parâmetros do modelo NRTL/Aspen.....	18
Tabela 4.b – Parâmetros do modelo NRTL/Aspen.....	18
Tabela 5 – Validação dos resultados gerados.....	32
Tabela 6 – Comparação entre as cargas térmicas real e sugerida.....	35
Tabela 7 – Comparação da fração mássica de EDC e Água com a solubilidade (% mássico) do sistema EDC(1)-H <sub>2</sub> O(2) calculada pelo Aspen Plus <sup>TM</sup> .....	36
Tabela 8 – Comparação entre a temperatura da corrente de entrada da coluna, com e sem intercambiador.....	39
Tabela 9 - Comparação entre as cargas térmicas, com e sem intercambiador .....	39
<b>Tabela 10 – Parâmetros dos controladores usados na simulação dinâmica.....</b>	<b>41</b>

## NOMENCLATURA

- a - parâmetro da equação do modelo termodinâmico NRTL
- b - parâmetro da equação do modelo termodinâmico NRTL
- c - parâmetro da equação do modelo termodinâmico NRTL
- C - número de componentes
- d - parâmetro da equação do modelo termodinâmico NRTL
- e - parâmetro da equação do modelo termodinâmico NRTL
- E - relação de equilíbrio
- f - parâmetro da equação do modelo termodinâmico NRTL
- F - vazão de alimentação (kg/h)
- $G_{ij}$  - parâmetro de interação binária da equação NRTL
- H - Balanço de energia (entalpia (kcal/kg))
- K - constante de equilíbrio
- L - vazão de líquido (kg/h)
- M - Balanço de massa (kg/h)
- N - número do estágio
- Q - carga térmica (kcal/h)
- $Q_1$  - carga térmica do condensador (kcal/h)
- $Q_N$  - carga térmica do refeedor (kcal/h)
- S - somatório das frações molares
- T - temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
- U - vazão de retirada lateral de líquido (kg/h)
- 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

$\alpha_{ij}$  - Constante não-aleatória para interação binária do modelo termodinâmico NRTL

$\gamma_i$  - coeficiente de atividade do componente  $i$  na fase líquida

$\tau_{ij}$  - parâmetro de interação binária da equação NRTL

## Subscritos

$i$  - componente  $i$  (1,2,...,C)

$j$  - estágio  $j$  (1,2,...,N)

L - fase líquida

V - fase vapor

## 1. INTRODUÇÃO

A destilação é um dos mais antigos e importantes processos de separação utilizados nas indústrias química e petroquímica. A literatura, diante de tal fato, se refere à destilação como sendo “o processo de separação em relação ao qual todos os outros devem ser comparados” (Kister, 1992; Kunesh et al., 1995). De acordo com Humphrey (1995), somente nos Estados Unidos (EUA) existiam cerca de 40.000 colunas de destilação em operação, as quais respondiam por mais de 90 % dos processos de separação e investimento da ordem de US\$ 8 bilhões. De acordo com Soave e Feliu (2002), a destilação chega a alcançar de 5 a 8 % do custo total de operação de uma planta e é responsável por cerca de 3 % da energia total consumida nos EUA.

A destilação é, portanto, o mais visado dos processos quando se trata de consumo energético e foi dessa forma que o presente trabalho surgiu: a busca pela redução do consumo de energia em uma coluna de destilação azeotrópica.

O termo destilação azeotrópica é aplicado à classe de técnicas de destilação baseadas na separação fracionada em que o comportamento azeotrópico é explorado para efetuar a separação. O agente que causa o comportamento azeotrópico específico, frequentemente chamado de agente de arraste (*entrainer*), pode já estar presente na mistura atual da alimentação (*self-entraining*) ou pode ser adicionado como um agente de separação de massa. A destilação azeotrópica é usada na separação de sistemas contendo componentes com pontos de ebulição próximos ou com formação de azeótropos para os quais, por simples destilação, a separação é demasiadamente cara ou impossível (Perry *et al.*, 1999).

Apesar de ser atrativa do ponto de vista energético, a destilação azeotrópica heterogênea apresenta alguns inconvenientes relacionados à operação. Magnussen *et al.* (1979) foram os primeiros a relatarem a existência de múltiplos estados estacionários na desidratação do etanol utilizando o benzeno como agente de arraste. Prokopakis e Seider (1983), estudando a dinâmica desse mesmo sistema perceberam alta instabilidade do processo quando submetido a pequenas modificações operacionais; segundo os autores, a utilização de um sistema de controle altamente eficiente era necessário e que muitas vezes não evitava a perda de etanol. Rovaglio e Doherty (1990) também observaram o fenômeno de múltiplos estados estacionários, além da instabilidade do processo quando ocorriam pequenas variações na pressão. Analisando outros sistemas Bekiaris *et al.* (1996) também observaram o fenômeno de múltiplos estados estacionários em colunas azeotrópicas;

os autores utilizaram mapa de curvas residuais para derivar condições suficientes e necessárias para a existência de múltiplos estados estacionários.

Widagdo e Seider (1996) publicaram uma das revisões mais completas sobre o processo de destilação azeotrópica, onde os autores evidenciaram o pouco conhecimento da literatura sobre o real entendimento do processo e as dificuldades relativas ao controle do processo. Eles enfatizam outro ponto relacionado com a destilação azeotrópica que é a formação de duas fases líquidas dentro da coluna: de acordo com alguns autores (Kovach, 1986; Kovach e Seider, 1987; Davies *et al.*, 1987) a formação de duas fases líquidas no interior da coluna reduz drasticamente a eficiência dos pratos; posição que é contestada por outros autores (Ashton *et al.*, 1987; Davies *et al.*, 1991).

Wang *et al.* (1997), estudando a desidratação do isopropanol usando como *entrainer* o ciclohexano, também perceberam o fenômeno de múltiplos estados estacionários, além da sensibilidade do processo aos parâmetros operacionais (refluxo e carga térmica do refeedor); para esse sistema, a formação de duas fases líquidas no interior da coluna também foi observada.

A importância da modelagem termodinâmica do equilíbrio entre fases sobre o aparecimento ou não da multiplicidade de estados estacionários em colunas azeotrópicas foi discutida no artigo de Bekiaris *et al.* (2000).

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

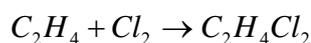
O comportamento da coluna de destilação em estudo neste trabalho apresenta características de uma coluna de destilação azeotrópica heterogênea, pois há formação das duas fases líquidas e o comportamento azeotrópico é explorado; porém não há adição de um terceiro componente. Embora o número de trabalhos envolvendo a destilação azeotrópica seja elevado, na pesquisa bibliográfica realizada não foi encontrada nenhuma publicação referente ao tipo de coluna de destilação descrito acima. De acordo com a literatura consultada, o sistema que mais se aproxima do estudado neste trabalho foi apresentado por Ciric *et al.* (2000), cujo objetivo foi examinar o comportamento da coluna com decantador interno nos estados estacionário e dinâmico, verificar a existência de múltiplos estados estacionários, avaliar a sensibilidade a pequenos distúrbios e explorar a resposta dinâmica da coluna equipada com controladores proporcional-integral (PI).

Outra característica pouco convencional do sistema estudado é quanto à composição da alimentação: trata-se de uma coluna de destilação cuja alimentação apresenta alta pureza e composição distante do ponto azeotrópico, diferente dos sistemas encontrados na literatura, cuja composição da alimentação é próxima do ponto azeotrópico.

## 2. DEFINIÇÃO DO PROBLEMA

Este trabalho aborda o estudo de uma coluna de destilação de alta pureza que apresenta comportamento azeotrópico. A referida coluna é parte de um trem de purificação de 1,2-dicloroetano (EDC) da planta comercial de produção de monocloreto de vinila (MVC) - Braskem, discutida na dissertação de Machado (2005), e é dita não convencional pelo fato do comportamento azeotrópico ocorrer sob condições não convencionais: não há adição de um agente de arraste e pelo fato da alimentação estar longe do ponto de azeotropia.

O processo de obtenção do EDC ocorre através da cloração direta do eteno ( $C_2H_4$ ), conforme a reação:



O EDC bruto com alta pureza sai do reator e segue para o sistema de purificação, onde o mesmo é submetido a uma lavagem aquosa para retirada de impurezas provenientes da reação. Em seguida, segue para a lavagem cáustica, a fim de neutralizar a acidez resultante da lavagem anterior. As impurezas retiradas na lavagem vão para o tratamento de efluentes enquanto o EDC neutro, porém úmido, segue para a próxima etapa, a secagem. (Fonte: Manual de Operação da Área de Destilação de 1,2-Dicloroetano - Braskem.)

A corrente de alimentação da coluna industrial em estudo (coluna de secagem) é composta de aproximadamente 99% de EDC saturado em água ( $H_2O$ ), além de outras substâncias organocloradas, sendo que EDC e  $H_2O$  são os componentes de maior interesse para fins desse estudo. A finalidade desta coluna é desidratar o EDC e remover a maior parte dos componentes leves. Apesar de ser menos volátil do que o EDC, a água sai pelo destilado devido ao comportamento azeotrópico dentro 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. A Figura 1 mostra o fluxograma de processo da desidratação do EDC.

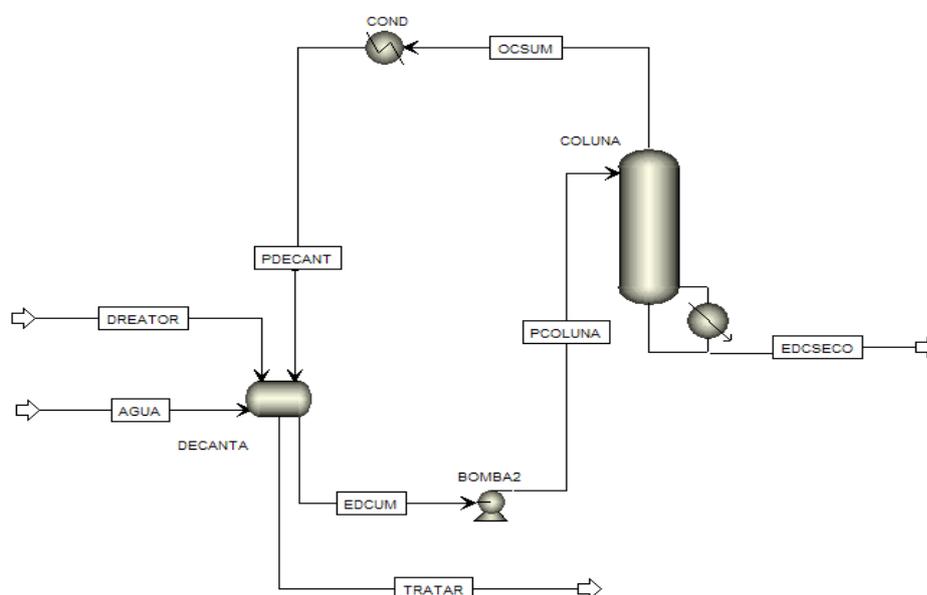
Uma análise minuciosa da Figura 1 nos leva a concluir que o sistema como um todo pode ser visto como uma coluna convencional – com refeedor, condensador e vaso de refluxo – cujas alimentações (EDC e  $H_2O$ ) são realizadas no primeiro estágio da coluna (contado de cima para baixo). Entretanto, considerando controle perfeito de nível no decantador (vaso de refluxo), suposição adotada na maioria dos trabalhos sobre dinâmica de colunas, tem-se apenas um grau de liberdade; diferentemente de uma coluna convencional, quando se tem dois graus de liberdade. Na indústria, a variável usada como manipulada é a

carga térmica do refeedor, a qual tem influência direta sobre a vazão de alimentação da coluna.

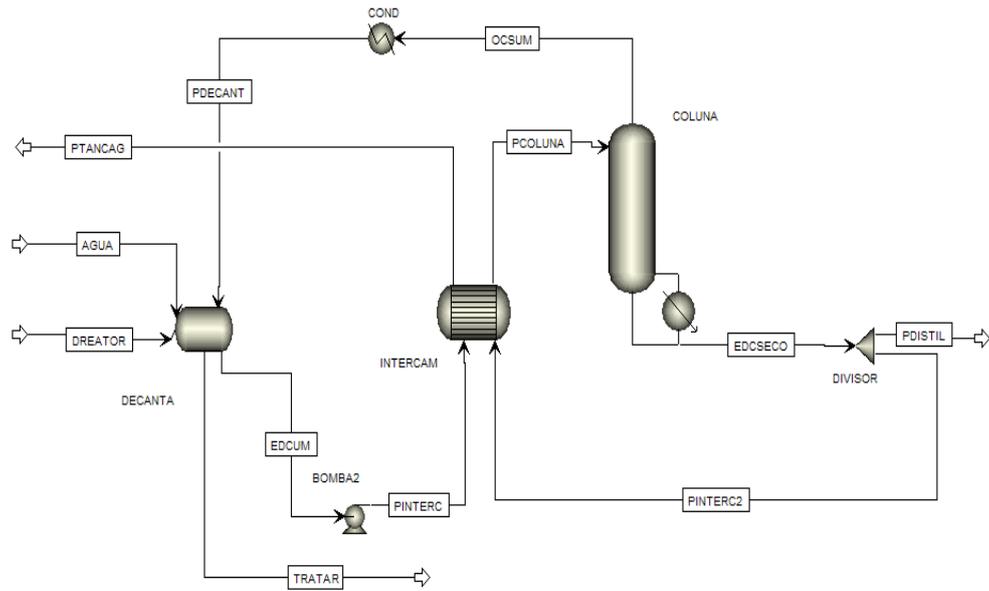
Conforme citado anteriormente, a destilação é o mais visado dos processos quando se pensa em consumo energético. Nesse contexto, iniciou-se um estudo com objetivo de reduzir o consumo energético na coluna de desidratação de EDC. As questões investigadas foram:

- Até que ponto pode-se reduzir a carga térmica do refeedor da coluna de desidratação de EDC sem comprometer a qualidade do produto da base em termos de umidade;
- Qual a influência da temperatura da corrente que alimenta a coluna sobre a carga térmica do refeedor, visto que há a possibilidade de integrar energeticamente essa corrente com parte da corrente da base, conforme mostra o esquema da Figura 2.

A carga térmica do refeedor foi reduzida até o limite permitido para a umidade na corrente da base da coluna. Nesse instante percebeu-se uma modificação significativa nos perfis de concentração e temperatura ao longo da coluna e que resultou no estudo que se apresenta nesse trabalho.



**Figura 1 – Fluxograma de processo da desidratação de EDC.**  
(Fonte: pela autora/Aspen)



**Figura 2 – Fluxograma de processo da desidratação de EDC com integração térmica.**  
 (Fonte: pela autora/Aspen)

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A destilação é o método de separação baseado no fenômeno de equilíbrio líquido-vapor de misturas. Em termos práticos, quando temos duas ou mais substâncias misturadas em uma mistura líquida, a destilação pode ser um método adequado para purificá-las: basta que tenham volatilidades razoavelmente diferentes entre si.

A relação entre as composições de um componente em diferentes fases é dada pela razão de equilíbrio, sendo função da temperatura, pressão e composição da fase líquida. Outros termos comuns usados para a razão de equilíbrio são coeficiente de distribuição, constante de equilíbrio, constante-K ou volatilidade. Sendo definida como: (Fonte: Reis, 2002).

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (\text{equação 1})$$

onde,  $K_i$  é a constante de equilíbrio;

$y_i$  é a fração molar do componente i na fase vapor;

$x_i$  é a fração molar do componente i na fase líquida.

A volatilidade é uma grandeza que está relacionada à facilidade de uma substância passar da fase líquida à fase vapor

#### 3.1. O Processo de 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). Nos dias de hoje, o aprimoramento desses processos é imprescindível para torná-los mais vantajosos e de acordo com as exigências/vigências ambientais.

A separação por destilação dos constituintes de uma mistura líquida está baseada nas diferenças de volatilidades. Na destilação, uma fase vapor entra em contato com uma fase líquida, e há transferência de massa do líquido para o vapor e deste para aquele. O líquido e o vapor contêm, em geral, os mesmos componentes, mas em quantidades relativas diferentes. O líquido está no seu ponto de bolha e o vapor em equilíbrio, no seu ponto de orvalho. Há transferência simultânea de massa do líquido pela vaporização, e do vapor pela condensação.

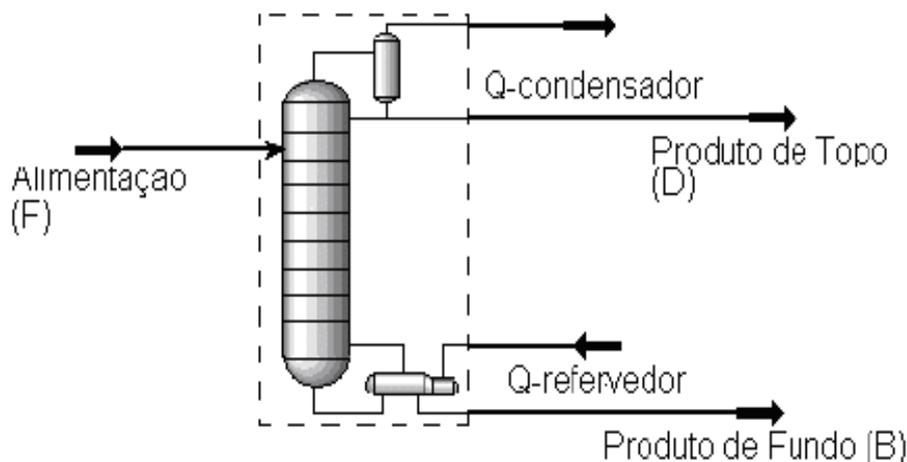
O efeito final é o aumento da concentração do componente mais volátil no vapor e do componente menos volátil no líquido. A destilação é amplamente usada para separar as misturas líquidas em componentes relativamente puros.

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).

Sendo o processo de mistura espontâneo, isto é, com aumento de entropia, o seu processo inverso, a separação, requer um consumo de energia. A destilação tem elevado consumo de energia, sendo, portanto, necessários estudos aprofundados que possibilitem um amplo entendimento desse processo, buscando maximizar sua eficiência.

O processo de destilação é utilizado para separar componentes ou misturas de componentes pela diferença de volatilidade ou pressão de vapor. A Figura 3 mostra um esquema de um processo de destilação simples, onde uma alimentação é separada em produto de fundo e produto de topo. Uma coluna de destilação consiste em uma série de pratos ou bandejas, comumente chamados de estágio. Os arranjos estruturais da coluna são feitos tal que o líquido que desce pela coluna tenha maior contato possível com o vapor ascendente. No topo da coluna, tem-se um condensador parcial ou total. O líquido que deixa o prato do fundo entra no refeedor, onde é parcialmente vaporizado.

As misturas podem ser classificadas em ideais e não-ideais. Geralmente, uma mistura pode ser considerada ideal em pressões próximas à ambiente e para misturas de isômeros ou de componentes de estrutura molecular parecida.



**Figura 3 – Esquema de uma coluna de destilação simples.**  
(Fonte: Reis, 2002)

Quando os pontos de ebulição de dois ou mais componentes de uma solução não-ideal são relativamente próximos, o processo de destilação convencional torna-se inviável. A destilação tem suas limitações. Não se podem separar misturas azeotrópicas por destilação convencional.

Várias técnicas de separação têm sido desenvolvidas para sistemas de baixa volatilidade relativa ou para sistemas que têm pontos de ebulição próximos, e para sistemas que exibem comportamento azeotrópico. Todas essas técnicas especiais são baseadas nas diferenças de composição das fases vapor e líquida, como na destilação ordinária. Porém, essas técnicas contam com alguns mecanismos adicionais que modificam o comportamento do vapor-líquido dos componentes chaves.

Alguns dos métodos de destilação empregados para resolver problemas de volatilidade relativamente próximas e separação de azeótropos são:

1. Destilação com Reação
2. Destilação Extrativa;
3. Destilação Azeotrópica;

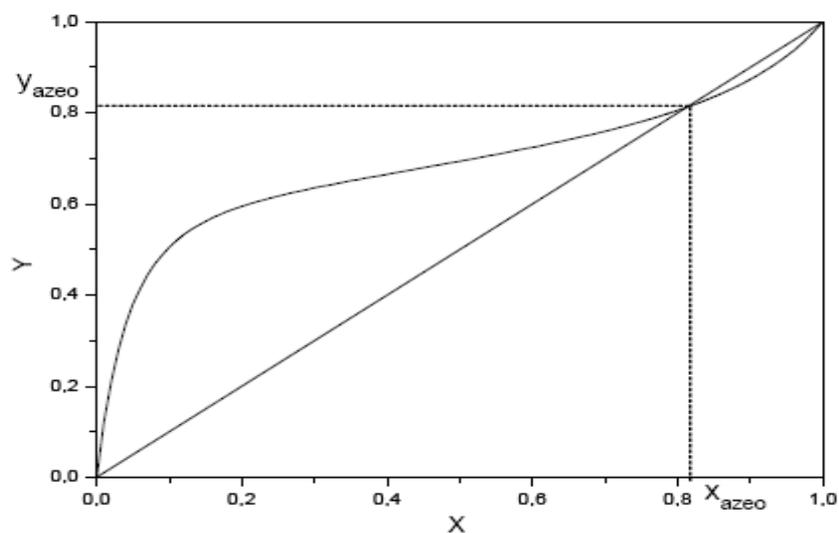
A destilação com reação é o método que usa a reação química para modificar a composição da mistura ou, alternativamente, usam a existência das diferenças das fases vapor e líquida entre os produtos da reação e os reagentes, para melhorar o desempenho da reação.

A destilação extrativa é o método que utiliza grandes quantidades de solventes com alto ponto de ebulição, em relação aos componentes da mistura. O solvente altera os coeficientes de atividades dos componentes na fase líquida da mistura, tornando a volatilidade relativa dos componentes de interesse mais favorável. A retirada do solvente ocorre no fundo da coluna, sem promover a formação de um novo azeótropo, pois o solvente tem apenas a função de quebrar o azeótropo existente.

A destilação azeotrópica é o método baseado na separação fracionada na qual o comportamento azeotrópico específico é explorado para realizar uma separação. Com uma mistura azeotrópica na alimentação a presença de um agente resulta na formação de um padrão azeotrópico mais favorável para proporcionar a separação desejada.

### 3.2. Destilação Azeotrópica

A palavra azeótropo, de origem grega, pode ser traduzida como “aquele que não sofre mudança ao ferver” (Widagdo e Seader, 1996). Em misturas binárias que exibem comportamento azeotrópico existe um ponto em que a composição da fase líquida é igual à composição da fase vapor, conforme pode ser visualizado na Figura 4. Assim, dependendo da composição da mistura azeotrópica alimentada, é impossível obter produtos com pureza acima da composição azeotrópica.



**Figura 4 – Diagrama X-Y de uma mistura azeotrópica.**  
(Fonte: Reis, 2002)

Azeótropo é uma mistura de duas ou mais substâncias que, a uma certa composição, possui um ponto de ebulição constante e fixo, como se fosse uma substância pura.

Um azeótropo pode entrar em ebulição a uma temperatura inferior, intermediária ou superior às temperaturas dos componentes da mistura. 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 (95% em massa) / água. O ponto de ebulição desse azeótropo é de 78,2°C. A tabela 1 compara os pontos de ebulição da água e do álcool etílico puros:

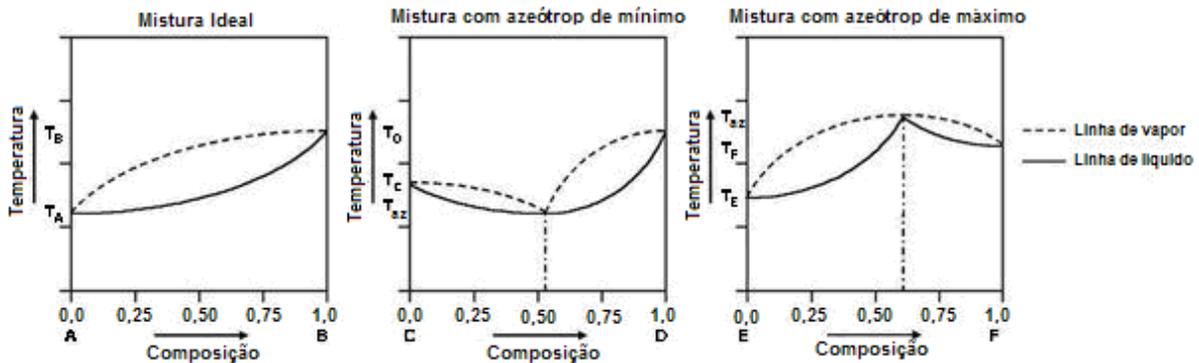
**Tabela 1 – Comparação dos pontos de ebulição do sistema Álcool Etílico-Água.**

Substância	Ponto de ebulição (°C)
Água pura	100
Álcool etílico puro	78,4
Álcool etílico (95%) / água	78,2

(Fonte: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Azeotropia>)

Sistemas azeotrópicos apresentam pontos de ebulição de mínimo ou de máximo, devido aos desvios em relação a lei de Raoult serem positivos ou negativos, respectivamente. Se nessas duas condições forma-se apenas uma simples fase líquida em equilíbrio com a fase vapor, a mistura é azeotrópica homogênea (Figura 5). Se o comportamento de múltiplas fases líquidas for exibido na condição azeotrópica, o azeótropo é heterogêneo (Figura 6 e Figura 7). Neste caso, a composição da fase vapor é igual à composição global das duas (ou mais) fases líquidas (Van Ness et al., 1996).

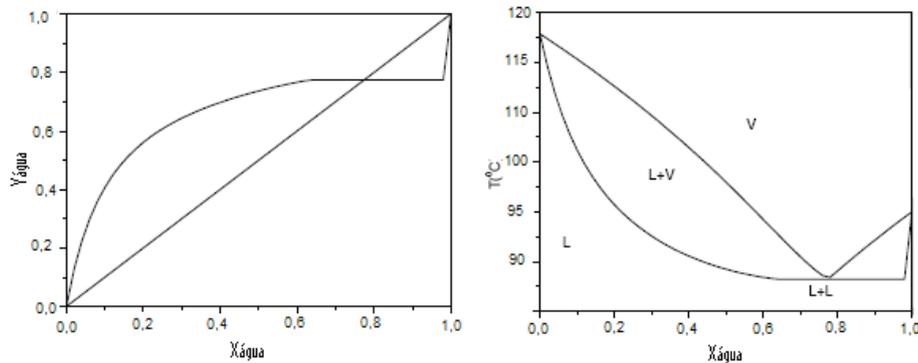
A maior parte dos azeótropos são azeótropos de mínimo. Substâncias parcialmente miscíveis formam geralmente azeótropos de mínimo.

**Figura 5 – Exemplo de mistura azeotrópica homogênea.**

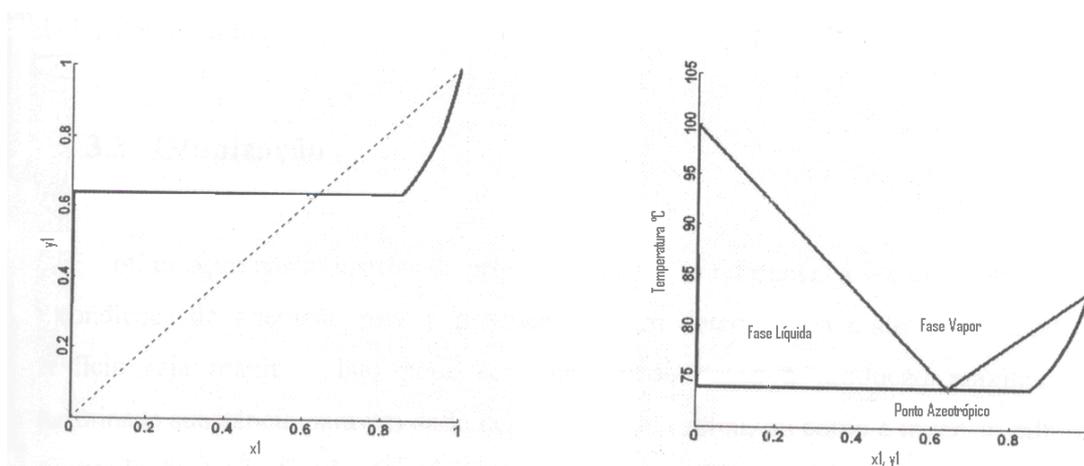
(Fonte: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Azeotropia>)

Na Figura 5, 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. Veja que a temperatura no azeótropo é menor do que as temperaturas de ebulição de C e de D quando puros. O gráfico à direita é de uma mistura binária E e F que forma um azeótropo de

máximo. A temperatura no azeótropo é maior do que as temperaturas de ebulição de E e F quando puros.



**Figura 6 – Exemplo de mistura azeotrópica heterogênea, sistema n-Butanol e Água.**  
(Fonte: Reis, 2002)



**Figura 7 – Exemplo de mistura azeotrópica heterogênea, sistema EDC(1)-Água(2).**  
(Fonte: Machado, 2005)

Na Figura 7, o diagrama xy e T-xy do sistema da mistura binária EDC-Água mostra que a mistura é heterogênea, isto é, há a formação da 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.

A partir do diagrama xy da Figura 7 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. Com isso, pela equação 1, a volatilidade se inverte e a água passa a ser mais volátil. É por isso, por ter uma alimentação com composição acima da composição do ponto azeotrópico, como citado anteriormente, que no sistema em estudo, apesar de ser menos volátil do que o EDC, a água sai pelo topo como destilado.

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 azeotropia em virtude de grande diferença entre seus pontos de ebulição. Os azeótropos são raros com substâncias cujos pontos de ebulição diferem em mais de 30°C (Silva, 2002).

Quando os pontos de ebulição de dois ou mais componentes de uma solução não-ideal estão relativamente próximos, o processo de destilação convencional torna-se inviável. Com a formação de azeótropos, separar uma mistura pelo processo de destilação convencional é impossível. Na tentativa de separar misturas azeotrópicas, a primeira alternativa que deve ser investigada é a separação através de variação de pressão dentro da coluna (Fien e Liu, 1994). Caso a mistura azeotrópica não seja sensível o suficiente quando submetida a mudanças de pressão, ou mesmo se esta é uma alternativa economicamente inviável, então, é necessária a adição de um componente para alterar as volatilidades relativas.

## 4. MODELAGEM DO PROBLEMA

O desenvolvimento do modelo resultante para uma coluna de destilação é realizado assumindo que as fases líquida e vapor estão em equilíbrio termodinâmico. O esquema de um prato, utilizado no desenvolvimento do modelo, é mostrado na Figura 8. A alimentação entrando no estágio  $j$  pode ser um líquido, um vapor ou uma mistura de líquido mais vapor. O sinal da carga térmica  $Q$  será negativo se o calor estiver sendo retirado do prato e positivo caso contrário.

As expressões que descrevem o modelo matemático para uma coluna de destilação formam um conjunto de equações básica: balanços de massa (M), as relações de equilíbrio (E), somatório das frações molares (S) e balanços de energia (H). Estas equações são normalmente designadas por equações MESH. Com base na Figura 8, as equações de balanço são:

Balanço de massa para o componente  $i$  no prato  $j$  ( $M \rightarrow C$  equações por estágios)

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

Relações de equilíbrio ( $E \rightarrow C$  equações por estágios)

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

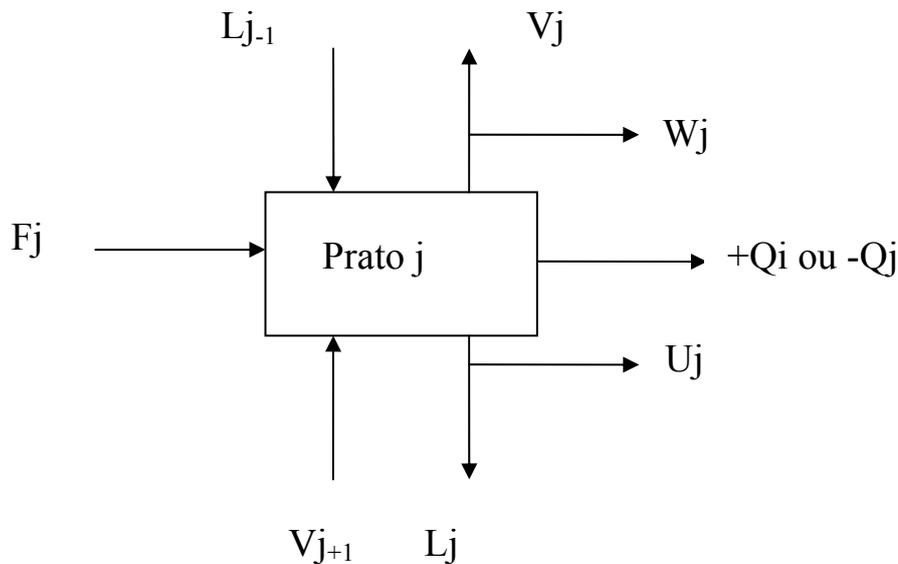
Somatório das frações ( $S \rightarrow 1$  equação por estágio)

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

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

Balanço de energia no prato  $j$  ( $H \rightarrow 1$  equação por estágio)

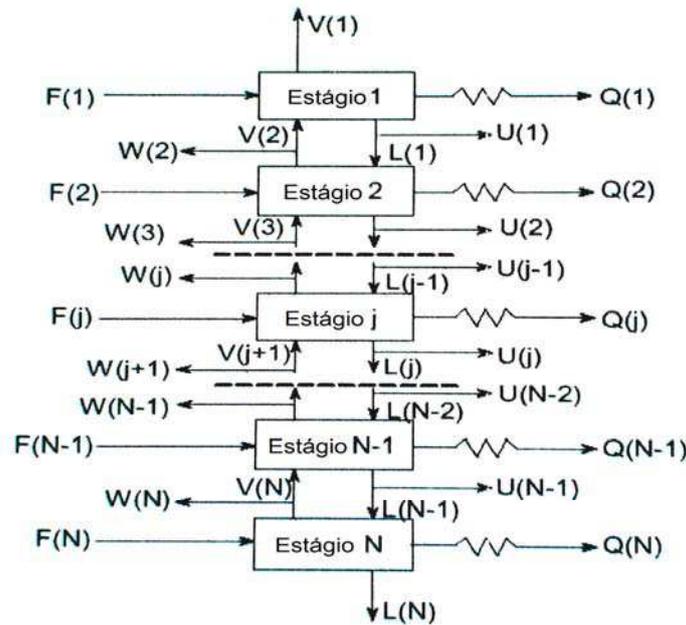
$$H_j = L_{j-1} \cdot H_{L,j-1} + V_{j+1} \cdot H_{V,j+1} + F_j \cdot H_{F,j} - (L_j + U_j) \cdot H_{L,j} - (V_j + W_j) \cdot H_{V,j} = 0 \quad (\text{equação 6})$$



**Figura 8 - Esquema de um prato utilizado na modelagem matemática da coluna.**  
(Fonte: Machado, 2005)

A determinação do número de graus de liberdade do sistema em questão é realizada considerando-se o esquema apresentado na Figura 9. Nessa figura, a vazão de destilado é representada pela retirada lateral do estágio 1 ( $U_1$ ), enquanto a vazão de refluxo pela variável  $L_1$ . A vazão de refluxo é dada pela vazão  $L_1/U_1$ . A vazão de vapor  $V_1$  indicará se o condensador é total ( $V_1 = 0.0$ ). A carga térmica do condensador é  $Q_1$  e  $Q_N$  representa a carga térmica do refeedor. A vazão do produto de base é dada pela corrente  $L_N$ .

A partir das equações MESH podemos obter  $N(2C+3)$  equações. Analisando a cascata apresentada na Figura 9 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. Vale salientar que no procedimento acima se admite que as cargas térmicas nos demais pratos sejam conhecidas, bem como as vazões de retirada lateral (Henley e Seader, 1981).



**Figura 9 – Esquema de uma cascata de separação por estágios.**  
(Fonte: pela autora)

Antes de iniciar a simulação foi necessário um estudo de qual o modelo termodinâmico melhor se ajusta com os dados do processo. A literatura apresenta vários modelos termodinâmicos para o cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida.

Neste trabalho utilizou-se o modelo NRTL-RK. Para representação do equilíbrio entre as fases líquido-líquido-vapor (ELLV) utilizou-se uma abordagem do tipo  $\gamma$ - $\phi$ .

O modelo NRTL (“*non-random two liquid*”) (Renon e Prausnitz, 1968) é aplicável a sistemas multicomponentes líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor. Pode ser aplicado a sistemas ternários ou de ordens superiores, sistemas diluídos e misturas de álcool-hidrocarboneto. O coeficiente de atividade  $\gamma$  foi determinado a partir do modelo NRTL. A equação do modelo NRTL contém parâmetros ajustáveis  $a_{i,j}, b_{i,j}, c_{i,j}, d_{i,j}, e_{i,j}, f_{i,j}, \alpha_{i,j}$ , alguns dos quais são dependentes da temperatura e outros independentes.

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

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^c (\tau_{ji} G_{ji} x_j)}{\sum_{k=1}^c (G_{ki} x_k)} + \sum_{j=1}^c \left[ \frac{(x_j G_{ij})}{\sum_{k=1}^c (G_{kj} x_k)} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{j=1}^c (\tau_{kj} G_{kj} x_k)}{\sum_{k=1}^c (G_{kj} x_k)} \right) \right] \quad (\text{equação 7})$$

$$\begin{aligned}
 G_{ji} &= \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \\
 \tau_{ij} &= a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T \\
 \alpha_{ij} &= c_{ij} + d_{ij} (T - 273,15 \text{ K}) \\
 \tau_{ii} &= 0 \\
 G_{ii} &= 1 \\
 a_{ij} &\neq a_{ji} \\
 b_{ij} &\neq b_{ji} \\
 c_{ij} &\neq c_{ji} \\
 d_{ij} &\neq d_{ji}
 \end{aligned}
 \tag{equação 8}$$

O modelo NRTL-RK resultou em uma reprodução eficiente do comportamento termodinâmico do sistema EDC-H<sub>2</sub>O, o que pode ser comprovado pelos valores previsto para o ponto de azeotropia e para a solubilidade, os quais foram muito próximos dos dados experimentais encontrados na literatura, conforme mostram as Tabelas 2 e 3, respectivamente. Os dados de solubilidade foram importantes na simulação do decantador, visto que a corrente que alimenta a coluna está saturada com H<sub>2</sub>O. A Tabela 4 apresenta os valores dos parâmetros usados na Equação (8).

**Tabela 2 – Comparação dos dados azeotrópicos para o sistema EDC-H<sub>2</sub>O.**

Ponto de Ebulição Azeotrópico <sup>1</sup> , K			H <sub>2</sub> O (% peso)		
Ref <sup>2</sup>	Aspen Plus <sup>TM</sup>	Erro (%)	Ref <sup>2</sup>	Aspen Plus <sup>TM</sup>	Erro (%)
345	347	0,5	9,2	9,6	4,0

<sup>1</sup> Pressão de 1 atm

<sup>2</sup> Azeotropic Data – III (1973)

**Tabela 3 – Solubilidade (% mássico) do sistema EDC(1)-H<sub>2</sub>O(2).**

Temperatura, °C	Literatura*		Aspen Plus <sup>TM</sup>	
	(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.

**Tabela 4.a – Parâmetros do modelo NRTL/Aspen.**

Component <i>i</i>		1,2-EDC	CCL4	1,1-EDC	1,1-EDC
Component <i>j</i>		WATER	1,2-EDC	1,2-EDC	WATER
Fases		LL	VL	VL	LL
<i>aij</i>		237,17	-0,56	0,00	161,63
<i>aji</i>		93,65	-0,02	0,00	128,75
<i>bij</i>		-8.793,80	201,26	230,39	-4.790,83
<i>bji</i>		-4.071,02	185,60	-90,79	-6.025,36
<i>cij</i>		0,20	0,30	0,30	0,20
<i>dij</i>		0,00	0,00	0,00	0,00
<i>eij</i>		-35,90	0,00	0,00	-24,94
<i>eji</i>		-13,20	0,00	0,00	-18,12
<i>fij</i>		0,00	0,00	0,00	0,00
<i>fji</i>		0,00	0,00	0,00	0,00
Faixa de Temperatura (°C)	Mínima	0,00	25,00	57,17	0,00
	Máxima	72,50	81,00	83,12	50,00

**Tabela 4.b – Parâmetros do modelo NRTL/Aspen.**

Component <i>i</i>		1,1-EDC	CCL4	CCL4	WATER	1,1-EDC
Component <i>j</i>		CCL4	WATER	TCE	TCE	TCE
Fases		VL	LL	VL	LL	VL
<i>aij</i>		0,00	196,51	0,00	-108,76	-0,20
<i>aji</i>		0,00	491,80	0,00	670,96	-0,59
<i>bij</i>		234,37	-6.260,02	-143,85	4.489,96	184,17
<i>bji</i>		-108,07	-21.148,08	369,74	-26.907,78	92,49
<i>cij</i>		0,30	0,20	0,30	0,20	0,30
<i>dij</i>		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>eij</i>		0,00	-29,86	0,00	17,46	0,00
<i>eji</i>		0,00	-72,56	0,00	-101,39	0,00
<i>fij</i>		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>fji</i>		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Faixa de Temperatura (°C)	Mínima	57,17	0,00	77,60	0,00	57,10
	Máxima	76,40	50,00	104,00	55,00	113,70

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, Aspen Technology, Inc (2001), sendo um dos métodos mais confiáveis para os cálculos das equações MESH. Constitui-se 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*<sup>TM</sup>, aplicável a qualquer número de fluxos simultaneamente.

## 5. SIMULAÇÃO DO PROBLEMA

### 5.1. Simulação no Estado Estacionário

No estado estacionário, a simulação foi realizada utilizando como ferramenta o simulador *Aspen Plus*<sup>TM</sup>, versão 11.1. Os dados obtidos através das simulações foram comparados com os dados da planta, ou seja, foi realizada uma validação da simulação.

Em função das características da coluna, utilizou-se rotina *Rad Frac*<sup>TM</sup>, pelo fato da mesma apresentar um modelo rigoroso de simulação para todos os tipos de operação de fracionamento em múltiplos estágios e que envolvem fases líquidas e vapor. Estas operações incluem: Destilação ordinária; Absorção; Absorção com refeedor; Exaustão; Exaustão com refeedor; Destilação extrativa e azeotrópica. Tal rotina também é apropriada para sistemas bifásicos, sistemas trifásicos, sistemas com pontos de ebulição próximos, sistemas que exibem fase líquida fortemente não ideal etc.

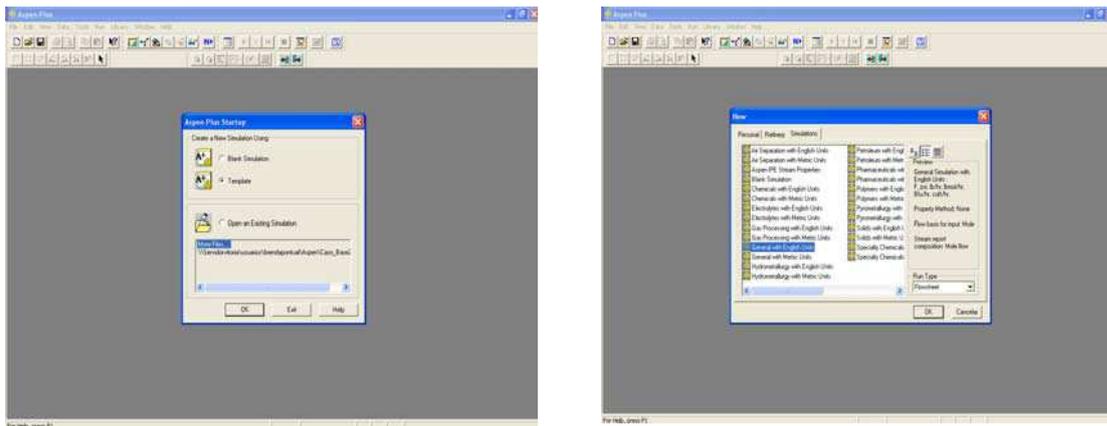
Devido a dificuldade em representar a coluna real através da rotina *RadFrac*<sup>TM</sup> usando o sistema *overhead* (condensador e decantador inseridos na rotina), foi usado o modelo *reboiled absorption*, acrescentado em seguida um condensador (modelo *Heater*<sup>TM</sup>) e um decantador (*Decanter*<sup>TM</sup>). A rotina *RadFrac*<sup>TM</sup> detecta, caso exista, uma segunda fase líquida em qualquer estágio, assume estágios de equilíbrio e pode ser especificada eficiências de 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, eficiência essa determinada em trabalhos de Machado (2005). A coluna possui 26 estágios, incluindo o refeedor do tipo termosifão.

O processo em estudo é constituído por uma coluna de desidratação (secagem) e retirada de leves, que funciona sem refluxo, sendo caracterizada como uma coluna de “stripping”.

A coluna de secagem é precedida de um decantador de lavagem aquosa. O decantador é alimentado por uma corrente de EDC proveniente do reator e de uma corrente de água para lavagem. Dele sai água de lavagem saturada de EDC e compostos orgânicos, e EDC úmido. A corrente de EDC úmido alimenta a coluna de secagem. No topo saem o azeótropo EDC/água e demais componentes leves, que são condensados e reciclados para o decantador, enquanto o produto de fundo é composto de EDC seco, com a especificação de 10 ppm de água.

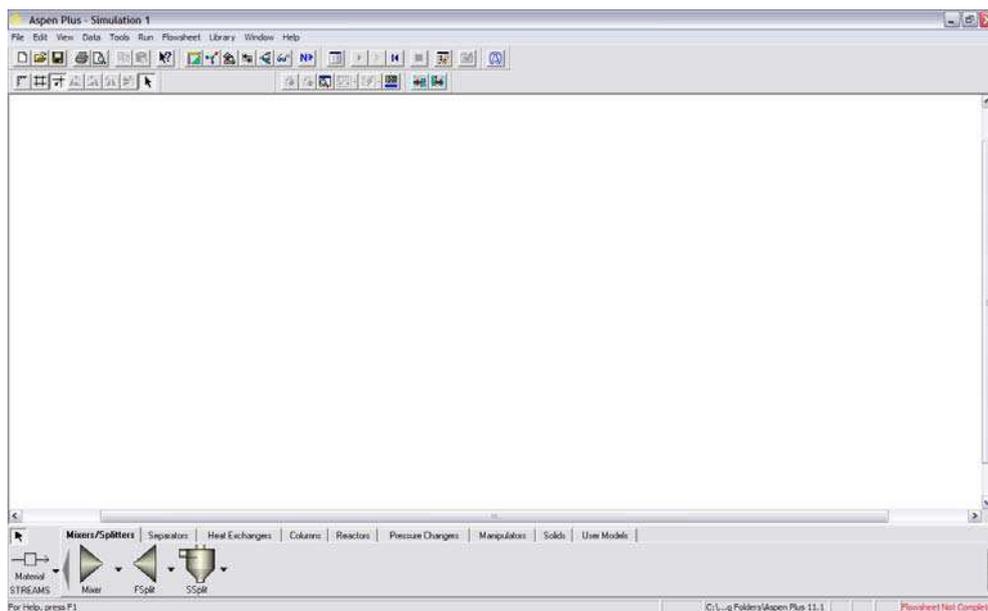
### 5.1.1. Montagem do Fluxograma do Processo

Inicialmente, abre-se o ícone do *Aspen Plus User Interface*; em seguida escolhe-se o modelo referente às unidades de trabalho (unidades métricas); para isso, clica-se em “*template*” e seleciona o modelo, conforme a Figura 10.



**Figura 10 – Unidades métricas estabelecidas para o processo.**

O Aspen então abre uma janela em branco onde abaixo estão disponíveis as correntes (ex: “*material streams*”) e os equipamentos (ex: “*separators e columns*”), conforme mostra a Figura 11. Para o início da montagem do fluxograma do processo foram seguidos os seguintes passos: os equipamentos foram:



**Figura 11 – Janela inicial em branco para montagem do fluxograma.**

- Em *separators* escolhe-se o modelo *Decanter* para definir o decantador de lavagem, que executa cálculos de equilíbrio líquido-líquido e cálculos de líquido-água livre;
- Em *Pressure Changer*, a rotina *Pump* foi a escolhida para definir a bomba;
- Em *columns*, a rotina *RadFrac* e o modelo *STRIP2* para definir a coluna de secagem;
- Em *Heat Exchangers*, opta-se pela rotina *Heater*, para definir o condensador, uma vez que calcula ponto de bolha e de orvalho; remove ou adiciona uma quantidade de calor especificada pelo usuário e determina a carga de aquecimento ou resfriamento requerido para alcançar certa fração de vapor.

Para as conexões dos equipamentos, inicialmente seleciona-se *material streams*, que deixa visível todas as correntes possíveis. Para conectar os equipamentos e criar as correntes desejadas foi só verificar o tipo de corrente que se deseja no equipamento passando por cima de cada seta, clicar na seta desejada e soltar, arrastar até o equipamento que desejava conectar, verificar novamente o tipo de corrente que se deseja e clicar. Feitas todas as conexões, o fluxograma foi alinhado de acordo com o que foi descrito anteriormente, como mostra a Figura 1.

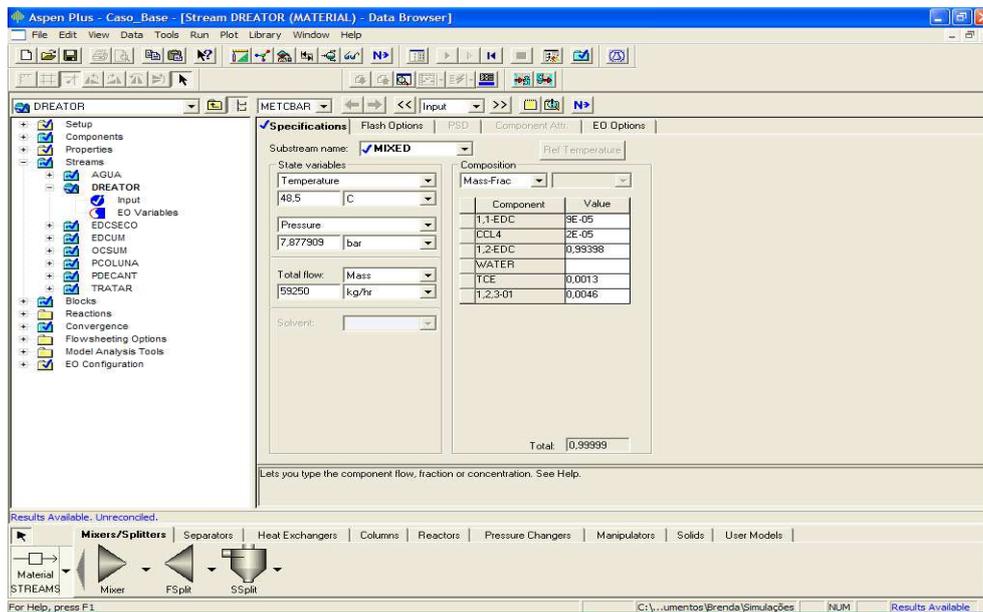
### 5.1.2. Dados termodinâmicas

No *menu Data*, é selecionado o comando “*Data Browser*”. Nesta janela são definidos os componentes presentes no processo e o modelo termodinâmico para cálculo das propriedades termodinâmicas e representação do equilíbrio de fases. Os componentes são:

- 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;  $(C_2H_3Cl_3)$ );
- tetracloroeto de carbono ( $CCl_4$ );
- 1,2,3-triclorobenzeno (1,2,3-01;  $(C_6H_3Cl_3)$ );
- água (WATER;  $(H_2O)$ ).

No modelo matemático, utilizou-se o NRTL-RK. No *menu Tools*, clica-se em *Next* após cada passo completado.

Na corrente de EDC, DREATOR, tem-se a vazão total e a composição, conforme mostra a Figura 12. Além da vazão, 59.250 kg/h, e composição, é introduzido o valor da pressão, 7,88 bar, e da temperatura, 48,5 °C. O procedimento é idêntico para a definição da corrente de água (pura), AGUA, sendo a vazão de 4.000 kg/h, temperatura de 40 °C e pressão de 3 bar.

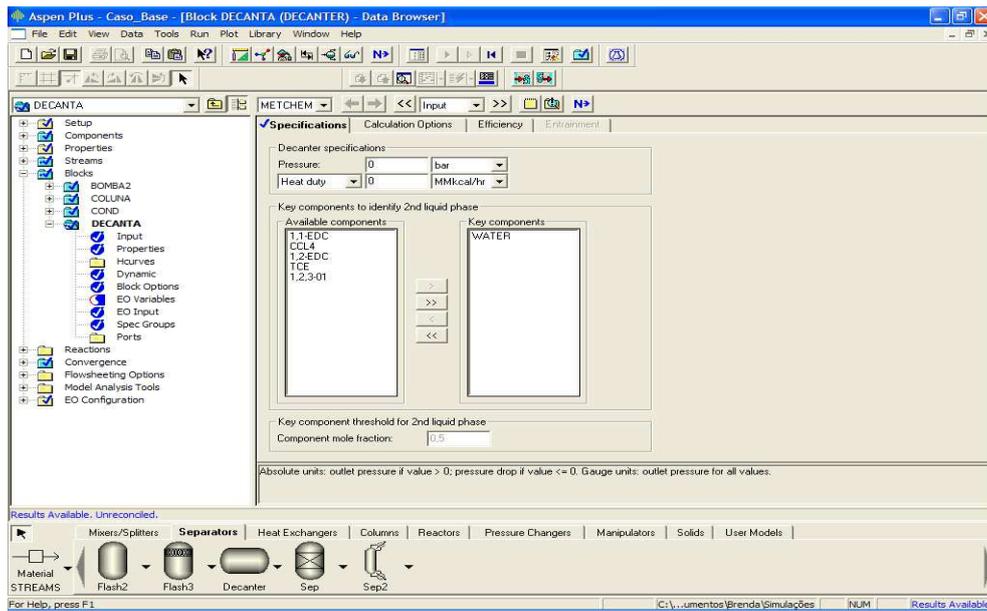


**Figura 12 – Definição da corrente de EDC - DREATOR .**  
(Fonte: Machado, 2005)

### 5.1.3. Especificação dos Equipamentos

#### Decantador de lavagem

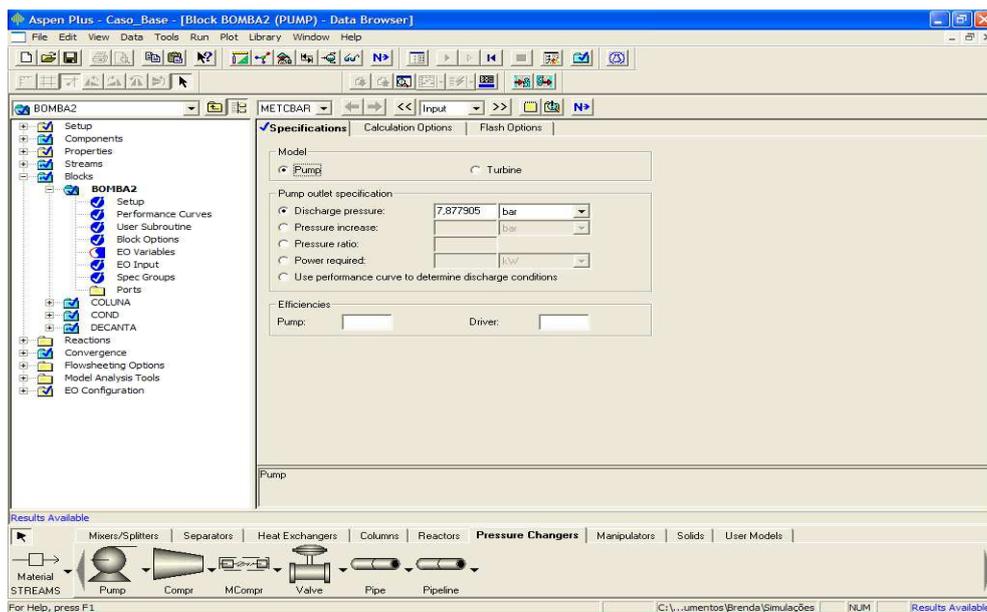
Ao abrir o decantador, conforme apresentado na Figura 13, vê-se que o equipamento apresenta dois graus de liberdade. Especificou-se a pressão e a carga térmica como sendo nulas, e o componente chave da segunda fase líquida como sendo água.



**Figura 13 – Especificação da condição operacional do decantador de lavagem - DECANTA.**

## Bomba

Esse equipamento apresenta um grau de liberdade; a condição de operação da bomba é definida como sendo 7,88 bar de pressão de descarga, conforme a Figura 14.



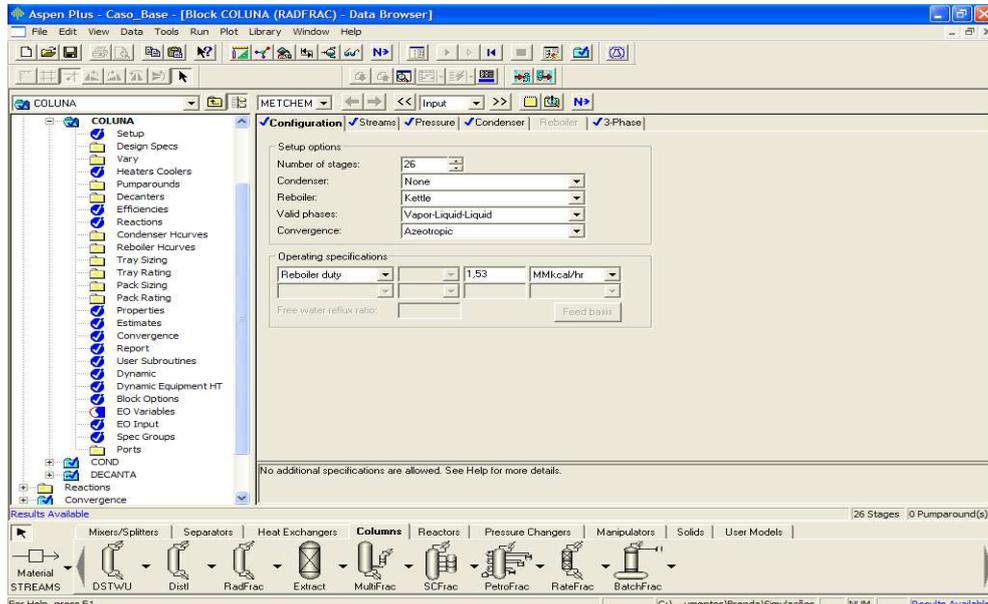
**Figura 14 – Especificação da condição operacional da bomba – BOMBA2.**

## Coluna de secagem

Os seguintes passos foram dados para especificarmos a coluna de secagem:

1. No *menu Configuration*: define-se o número de estágios igual a 26; no condensador selecionou-se *None*, as fases definidas são vapor-líquido-líquido e a convergência, azeotrópica. Com apenas um grau de liberdade, a variável especificou-se uma carga térmica de 1,53.MMkcal/h ( $10^6$  kcal/h), carga usada na empresa;
2. Em *streams*: o estágio de alimentação é o prato 1, o topo;
3. Em *pressure*: as pressões de topo e variação de pressão da coluna são definidos como 1,03 bar e 0,32 bar, respectivamente;
4. No *menu 3-Phase*: selecionou-se o estágio inicial 1 e o estágio final 26. O componente chave da segunda fase líquida fica sendo a água.

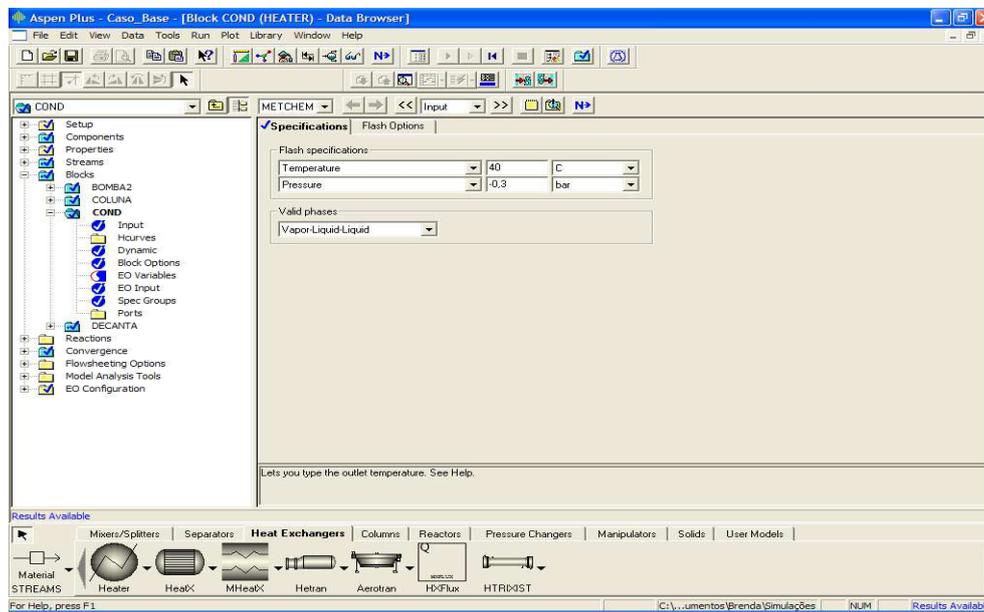
A Figura 15 ilustra os detalhes para definição das condições de entrada da coluna de secagem referente ao passo 1.



**Figura 15 – Especificação da coluna de secagem - COLUNA.**

## Condensador

Ao abrir o condensador, a temperatura e a pressão de descarga foram fornecidas conforme a Figura 16.



**Figura 16 – Especificação do condensador - COND.**

## 5.2. Simulação no Estado Estacionário com Intercambiador

Um dos objetivos de quase todos os trabalhos que envolvem o processo de destilação é minimizar o consumo energético, já que esse é responsável por uma boa fatia do custo total de operação de uma planta. Este trabalho estudou a possibilidade de integração energética de parte da corrente da base da coluna com a corrente de sua alimentação. Além de poder possibilitar a diminuição do consumo geral de energia da planta, também foi observada a influência da temperatura da corrente de alimentação sobre a carga térmica do refeedor.

Para a montagem do fluxograma adicionou-se um intercambiador e um divisor (no Aspen, em Mixers/Splitter, Split) de modo a pré-aquecer a corrente de alimentação com parte da corrente de fundo da coluna, conforme Figura 2. Em alguns momentos a vazão da corrente de EDC seco é dividida e mandada parte para a estocagem, parte para uma segunda coluna de destilação, coluna de destilação secundária ou coluna de resíduo ou pesados. Desta forma foi especificado que apenas 50% da corrente da base da coluna é direcionada para o intercambiador, de onde sai a uma temperatura de 47°C, mínimo exigido para a convergência

da simulação. Isto ocorre porque a uma temperatura menor que essa, os perfis de temperatura das correntes quente e fria ao longo do intercambiador se cruzam (**cross over**), **interferindo assim na convergência e causando a parada da simulação.**

Na primeira parte deste estudo foi fixada a taxa de destilado e manipulada a corrente de alimentação. Com isso pode-se observar qual a influência da corrente de alimentação na carga térmica usando o intercambiador.

A especificação da retirada de destilado foi de 6.341 kg/h, isto é o que corresponde aos 5,2 m<sup>3</sup>/h determinado como retirada na planta.

A segunda etapa da simulação com intercambiador foi fixar a taxa de destilado em 1.049 kg/h (valor correspondente de destilado para a menor carga térmica utilizada) e a alimentação do processo em 59.250 m<sup>3</sup>/h, e modificou-se a temperatura da corrente de alimentação da coluna de 50°C a 60°C, a cada 5°C. Com isso pode-se observar a influência da temperatura da corrente de alimentação da coluna sobre o possível surgimento de uma segunda fase líquida ao longo da coluna.

### 5.3. Simulação Dinâmica

O resultado fornecido pela simulação estacionária foi usado como valor inicial para as simulações dinâmicas, as quais foram realizadas com auxílio do simulador *Aspen Dynamics*<sup>TM</sup>, também versão 11.1. Durante a exportação do *Aspen Plus*<sup>TM</sup> para o *Aspen Dynamics*<sup>TM</sup> automaticamente são adicionados controladores de nível e de pressão.

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

Primeiramente deve-se preparar o sistema no estado estacionário. Aciona-se o modo dinâmico ainda no *Aspen Plus*.

O número **1**, indicado na Figura 17, apresenta o ícone do modo dinâmico, que será acionado para adição de dados necessários para exportação. O número **2** mostra onde deverão ser colocados esses dados. Número **3** indica os dados adicionais requeridos que devem ser inseridos para gerar a simulação dinâmica, tais como: Dados da geometria de pratos, *sump* (no caso de colunas de destilação), geometria de vaso de decantação e etc...

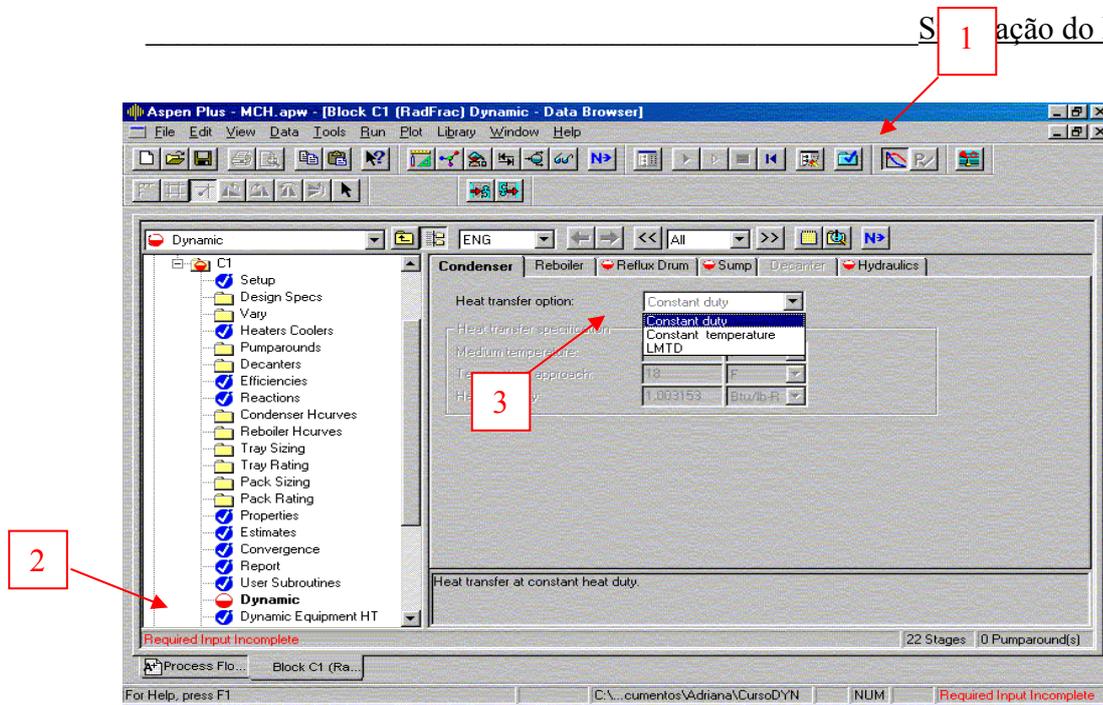


Figura 17 – Ícone que aciona o modo dinâmico.

Ao exportar do *Aspen Plus* para o *Aspen Dynamics*, se grava a simulação com outro nome. Tal procedimento é feito apenas como reserva para o caso de haver uma necessidade de alteração na simulação estacionária original, desta forma tem-se um controle de qual arquivo gerou a simulação dinâmica, preservando as entradas iniciais. Depois vai a *File* → *Export* e salva o arquivo como o tipo: *Pressure Driven Dyn Simulation*, Figura 18.

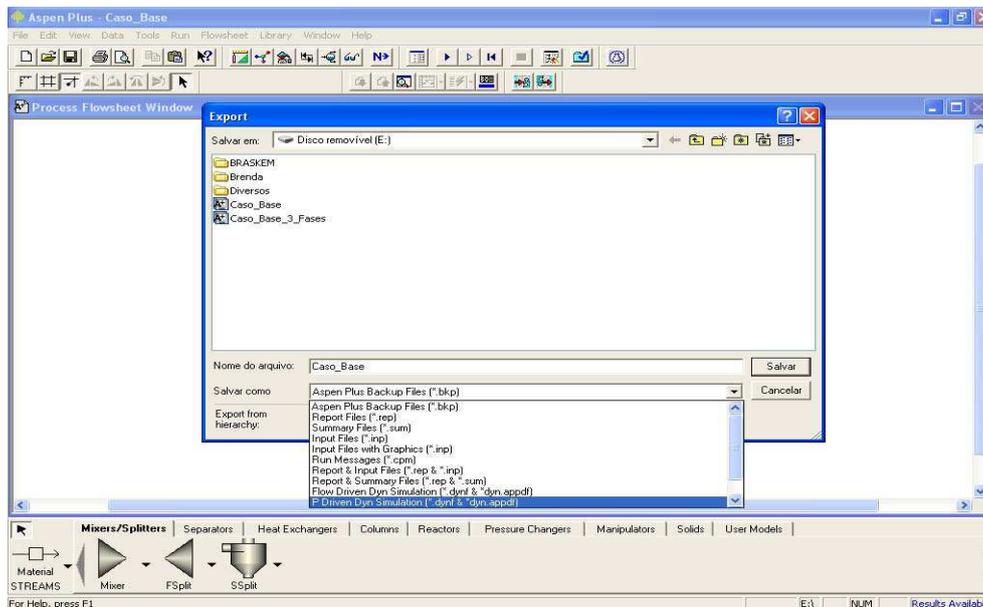
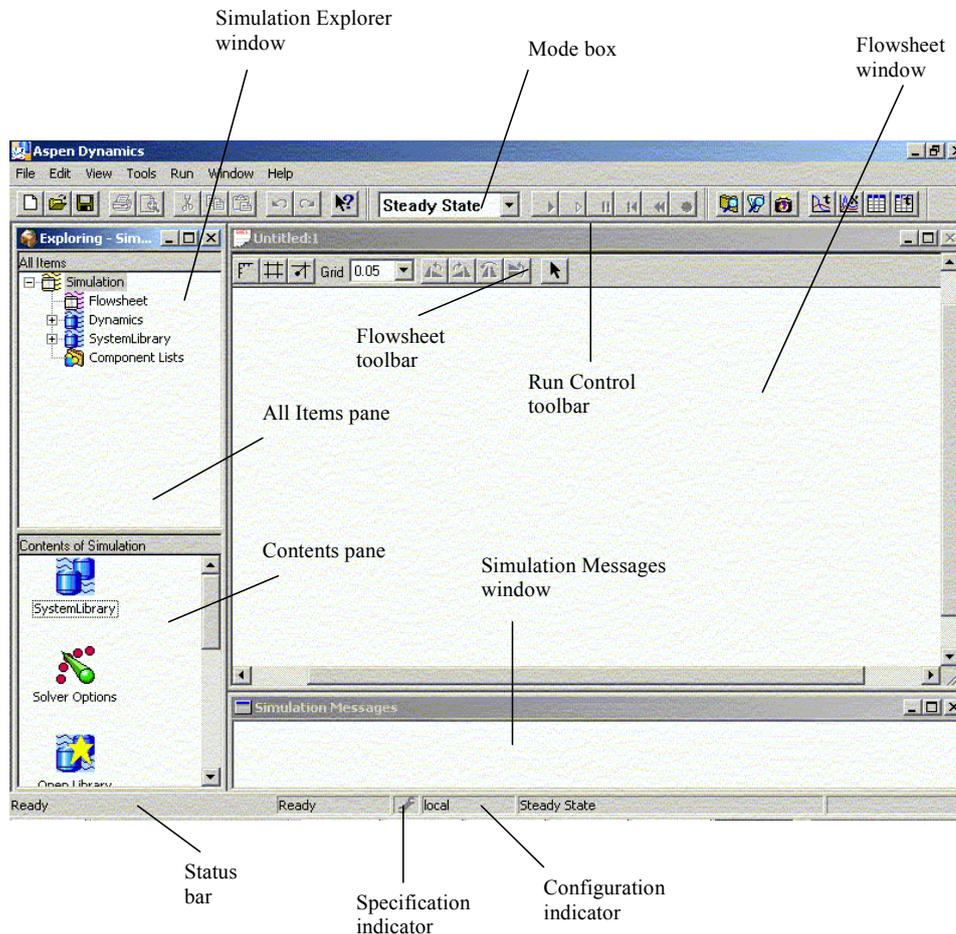


Figura 18 – Salvando arquivo como Pressure Driven Dyn Simulation.

No *Pressure Driven Simulation*, as pressões são dados de entrada e as vazões, quando requeridas, são calculadas em função das vazões e da geometria do sistema.

Na Figura 19 pode-se visualizar a tela de *default* do Dynamics.



**Figura 19 – Tela de default do Dynamics.**

Devido a dificuldade de convergência é necessário realizar uma inicialização dos valores das variáveis de estado (as variáveis de estado são aquelas que são diferenciadas em relação ao tempo). Logo, modifica-se a modalidade de funcionamento para *Initialization*, inicializando o funcionamento (botão mostrado através da seta ou em *Menu Run* → *Run*, ou ainda pode ser pressionando F5). Ver Figura 20.

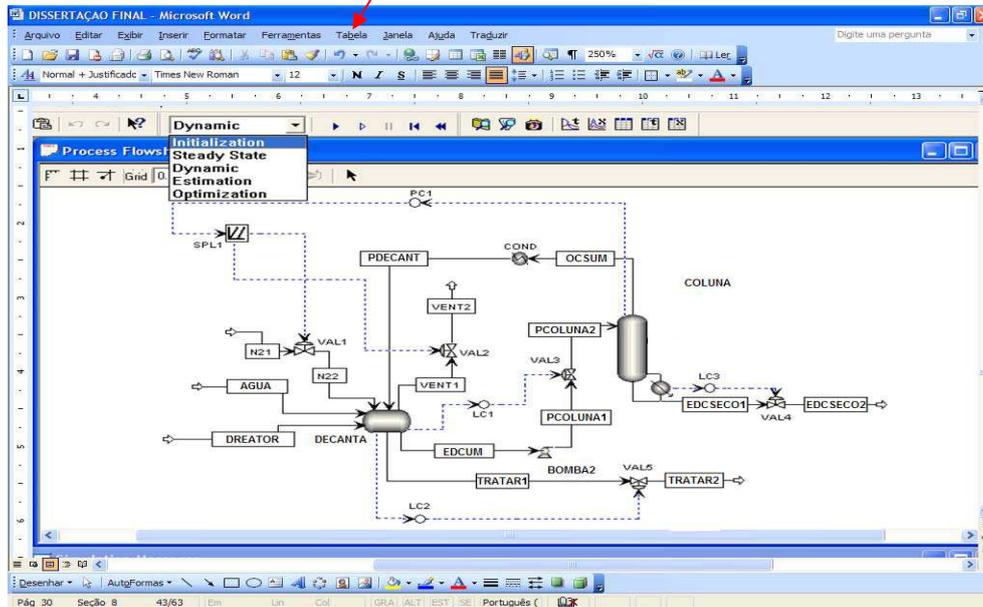


Figura 20 – Modificação da modalidade de funcionamento.

Em seguida realiza-se a simulação dinâmica mudando a modalidade de funcionamento para *dynamic* e ainda deve-se determinar o tempo de simulação: *Menu Run* → *Pause at*, Figura 21.

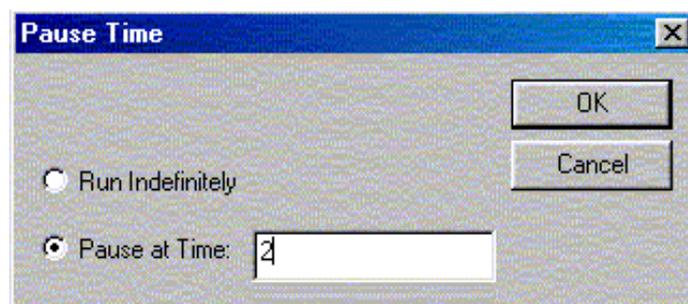


Figura 21 – Determinação do tempo de simulação.

Para o estudo do comportamento dinâmico, com o botão direito sobre a coluna, a opção *manipulate* permitiu fazer perturbações ao sistema.

### 5.3. Verificação dos Resultados

O próximo passo foi dar início à simulação selecionando a opção *Run* na barra de *menu*. No canto inferior direito aparecerá, em azul, a frase “*Results Available*”, que indica que a simulação convergiu e que os resultados estão disponíveis corretamente.

Para ver os resultados da simulação, clica-se no *menu Run* para, em seguida, selecionar o item *Check Results*, que mostra os resultados. Ver Figura 22.

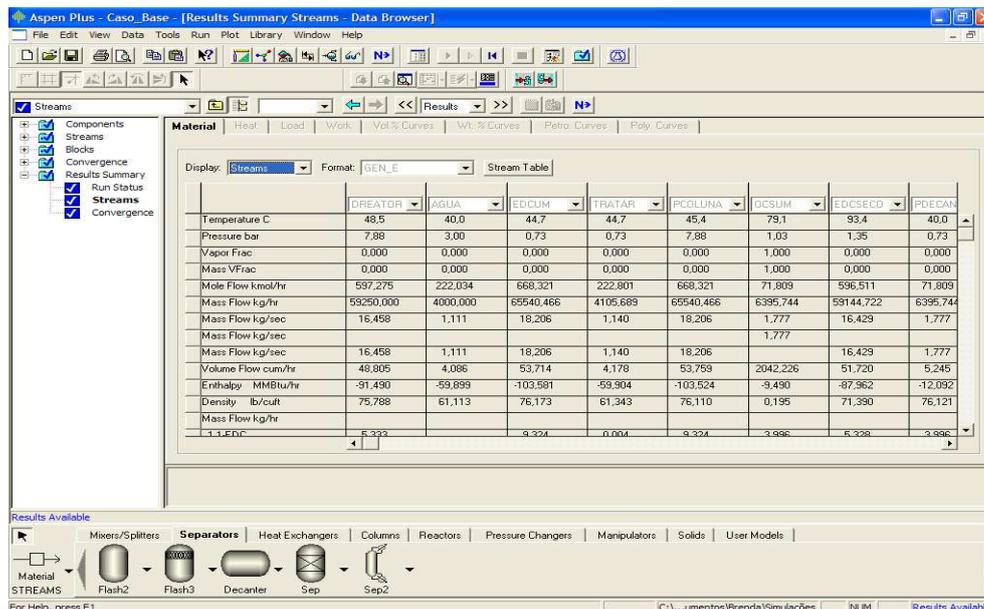


Figura 22 – Verificação dos Resultados.

### Validação do Modelo para Simulação e Comparação dos Dados

O fluxograma de processo usado como caso base, Figura 1, é o passo inicial para a comparação dos resultados.

Como citado anteriormente, a coluna em estudo trata-se de uma coluna em operação de uma planta comercial de produção. Para a comparação dos dados obtidos pela simulação realizada foram fornecidos pela empresa, Braskem, dados de operação.

Feita a simulação no estado estacionário, os resultados obtidos foram comparados com os dados fornecidos (dados reais), ver Tabela 5.

**Tabela 5 – Comparação dos resultados gerados com os dados reais.**

		Unidades	Dados Reais	Dados Simulados	Erro (%)
Corrente de EDC*		kg/h	59.250	-	
Corrente de Água*		kg/h	4.000	-	
Corrente PCOLUNA (Alimentação da coluna)	Vazão	kg/h	64.790	65.540,466	1,16
	T	°C	46,7	45,4	-2,56
	P	bar	7,88	7,88	0,00
	X <sub>EDC</sub>	Kg EDC/ KgPCOLUNA	0,993	0,99304	0,00
	X <sub>água</sub>	ppm	2.500	2.420	-3,36
Temperatura na coluna	Topo	°C	79	79,06	0,08
	Prato 6	°C	85	86,98	2,33
	Base	°C	93	93,37	0,40
Especificação do produto (X <sub>água</sub> )		ppm	10	2,4036. 10 <sup>-8</sup>	-
Retirada de destilado*		m <sup>3</sup> /h	5,2	5,245	0,87

\* Para uma carga térmica de  $1,53 \cdot 10^6$  kcal/h.

(Fonte: Empresa Braskem)

A comparação dos resultados foi expressa por erro percentual. Nesta comparação observou-se que os valores estimados pelo Aspen (dados simulados) são bem representativos quando comparados com os dados da planta. Com isto podemos considerar o fluxograma do processo montado no simulador como aceitável para nosso trabalho.

## 6. ANÁLISE DOS RESULTADOS

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

No estudo do estado estacionário a análise de sensibilidade foi feita modificando a vazão de alimentação da coluna e a carga térmica. Durante as simulações, apenas uma das variáveis foi modificada, enquanto as demais permaneciam constantes.

### 6.1. Variação na Carga Térmica

A oscilação da concentração de água na base da coluna, especificada como menor que 10ppm, é uma preocupação constante da unidade de produção. Uma vez que a retirada da água pelo topo é realizada diretamente através da manipulação da carga térmica do refeedor, é essencial conhecer as conseqüências desta manipulação.

Para essa análise de sensibilidade, a corrente de alimentação do processo (corrente DREATOR) foi mantida constante em 59.250 kg/h e a carga térmica do refeedor foi fixada modificada. Para a determinação dos valores a serem utilizados foram feitas muitas simulações com variados valores de carga térmica no intervalo de  $1,0 \cdot 10^6$  kcal/h a  $1,9 \cdot 10^6$  kcal/h. Após as várias simulações os valores simulados foram (1, 1,05, 1,09, 1,1, 1,108, 1,2, 1,5 e 1,9)  $\cdot 10^6$  kcal/h consecutivamente. A maior quantidade de valores escolhidos entre  $1,0 \cdot 10^6$  Kcal/h e  $1,2 \cdot 10^6$  kcal/h se deve ao fato de nesta região se encontrar a mudança de comportamento dos perfis de temperatura e concentração de água. Para tais simulações os resultados gerados possibilitaram traçar os gráficos das Figuras 23, 24 e 25.

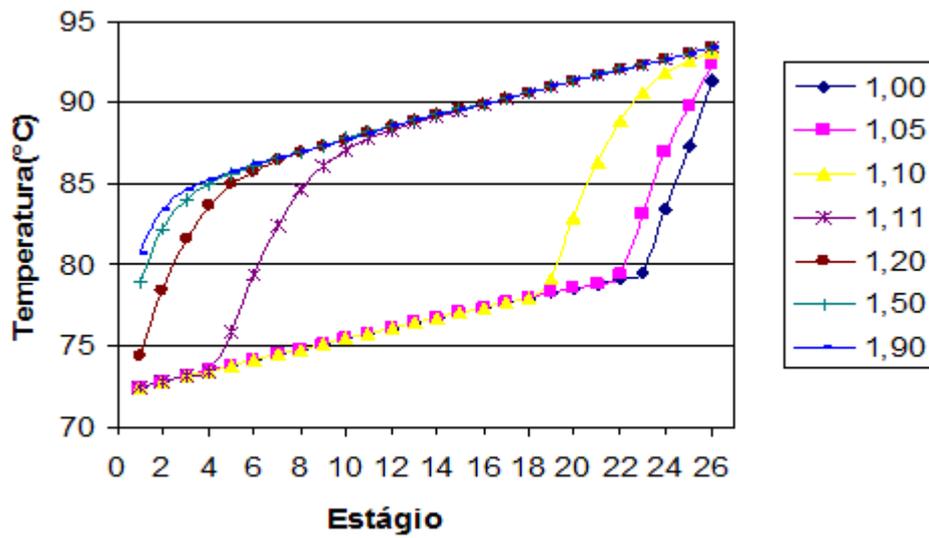


Figura 23 – Perfil de temperatura ao longo da coluna de secagem, para simulações com variações na carga térmica do refervedor.

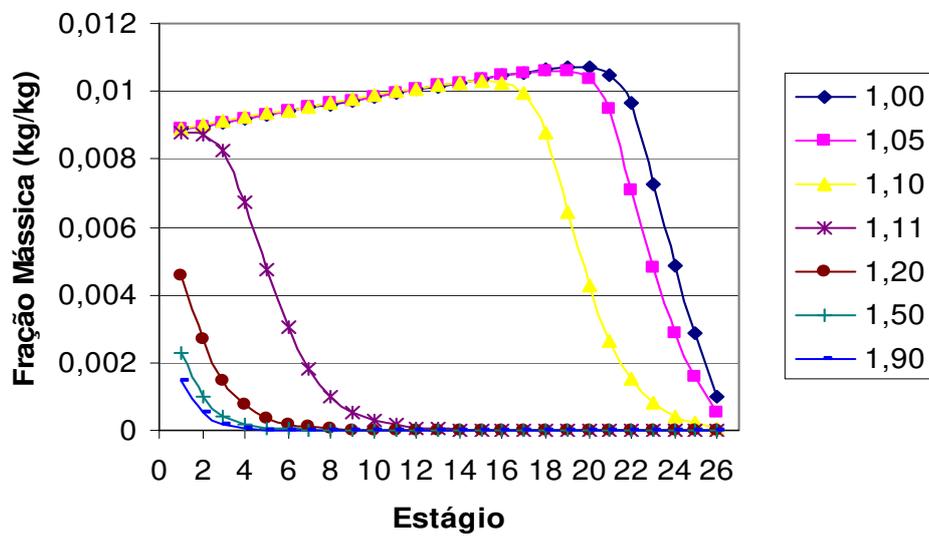
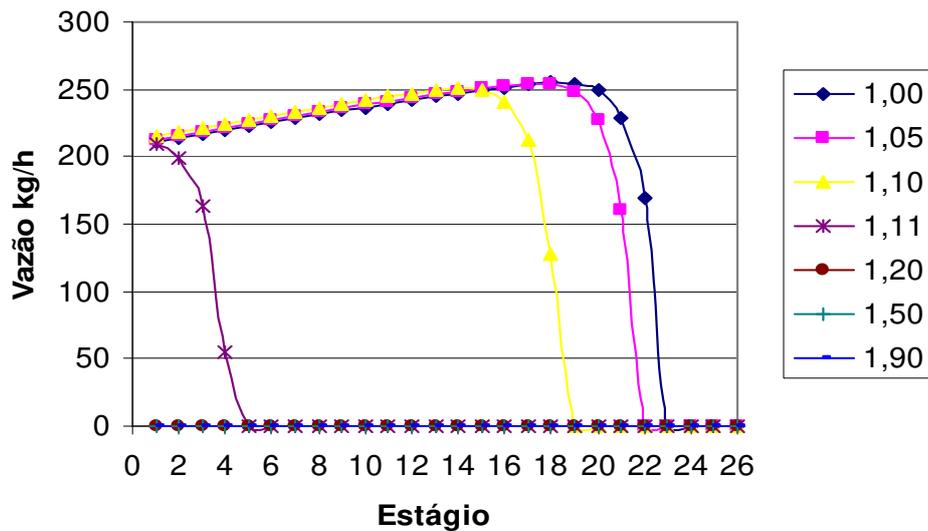


Figura 24 – Perfil de concentração de água ao longo da coluna de secagem, para simulações com variações na carga térmica do refervedor.



**Figura 25 – Vazão da segunda fase líquida ao longo da coluna de secagem, para simulações com variações na carga térmica do refeedor.**

Na Figura 23 os perfis de temperatura ao longo da coluna apresentam comportamentos distintos à medida que a carga térmica é modificada. Até uma carga térmica de  $1,10 \cdot 10^6$  kcal/h a curva permanece na parte inferior do gráfico, enquanto que acima disto a curva passa ligeiramente para parte superior.

Apesar da planta em operação trabalhar com  $1,53 \cdot 10^6$  kcal/h, para uma alimentação de 59.250 kg/h, a utilização de apenas  $1,20 \cdot 10^6$  kcal/h já seria o suficiente para garantir a restrição da base de 10 ppm de água exigido, e ainda garante a ausência da segunda fase líquida que prejudica a eficiência da destilação. E ainda em termos de carga térmica, teríamos:

**Tabela 6 – Comparação entre as cargas térmicas real e sugerida.**

Alimentação (kg/h)	Carga Térmica Real ( $10^6$ kcal/h)	Carga Térmica Sugerida ( $10^6$ kcal/h)	(%) Diferença
59.250	1,523	1,200	-21,21

Com o auxílio da Figura 24 pode-se observar que esse comportamento se deve ao acúmulo de água ao longo da coluna. Este fato provoca o surgimento de uma segunda fase líquida, mostrada na Figura 25.

Na simulação em que são usados  $1,10 \cdot 10^6$  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 1<sup>o</sup> e 2<sup>o</sup> fase líquida, até o prato em que há o equilíbrio entre as duas fases líquidas, com a tabela de solubilidade do sistema EDC-H<sub>2</sub>O pode-se verificar que a composição de água na 1<sup>o</sup> fase é semelhante a solubilidade de água em EDC e que a composição de EDC na 2<sup>o</sup> fase é semelhante a solubilidade de EDC em água. A partir desta comparação observasse 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, a 1<sup>o</sup> fase líquida, fase rica em EDC, se satura com a água e a partir deste momento há a formação de uma segunda fase líquida, que é rica em água. Ver Tabela 6.

**Tabela 7 – Comparação da fração mássica de EDC e Água com a solubilidade (% mássico) do sistema EDC(1)-H<sub>2</sub>O(2) calculada pelo Aspen Plus<sup>TM</sup>**

Número do Estágio	Temperatura (°C)	Fração Mássica		Aspen Plus <sup>TM</sup>	
		EDC na 2 <sup>o</sup> FL*	Água na 1 <sup>o</sup> FL*	EDC em H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> 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
18	77,941	1,539	0,696	1,533	0,694

\* FL = Fase líquida

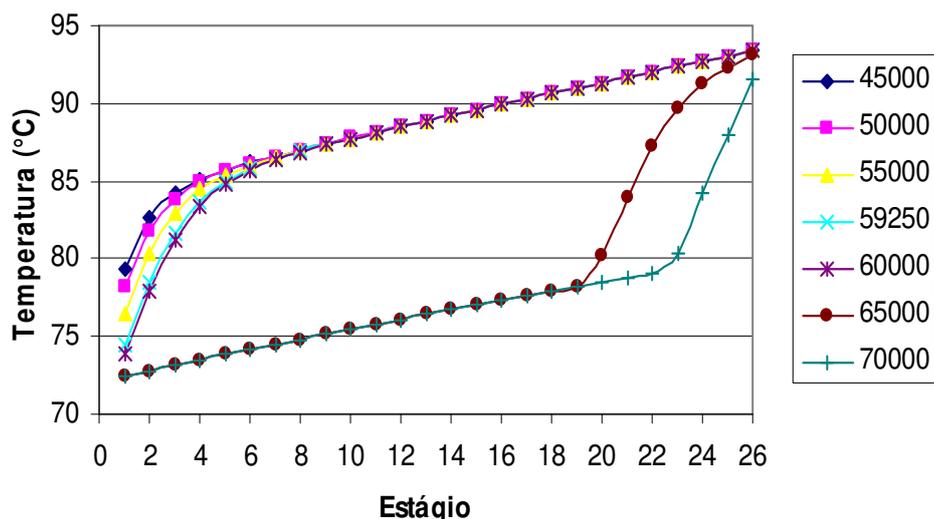
## 6.2. Variação na Vazão de Alimentação

A vazão de alimentação é uma variável que normalmente é modificada em função das necessidades operacionais (de produção). Dessa forma, dependendo da demanda do produto principal ou da matéria-prima, se faz necessário aumentar ou reduzir a vazão de alimentação. Diante disso, foram realizadas análises de sensibilidade variando a vazão de alimentação.

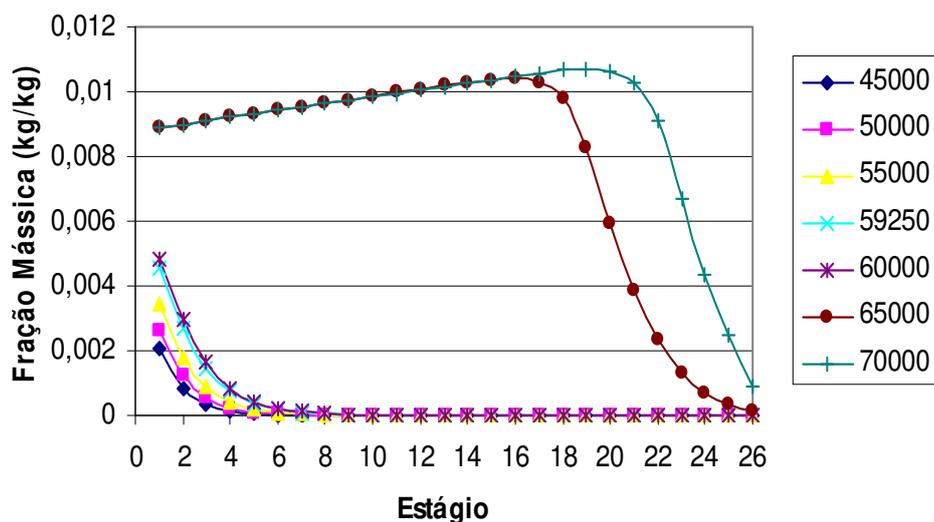
Como a variação da vazão da corrente de alimentação da coluna está diretamente ligada à variação da vazão da corrente de alimentação do processo e não se tem como modificar diretamente a vazão de alimentação da coluna, optou-se por variar a corrente de alimentação do processo.

Para a análise de sensibilidade da vazão de alimentação, a carga térmica fixada foi de 1,2.10<sup>6</sup> kcal/h por ter sido a menor carga térmica que apresentou ausência da segunda fase

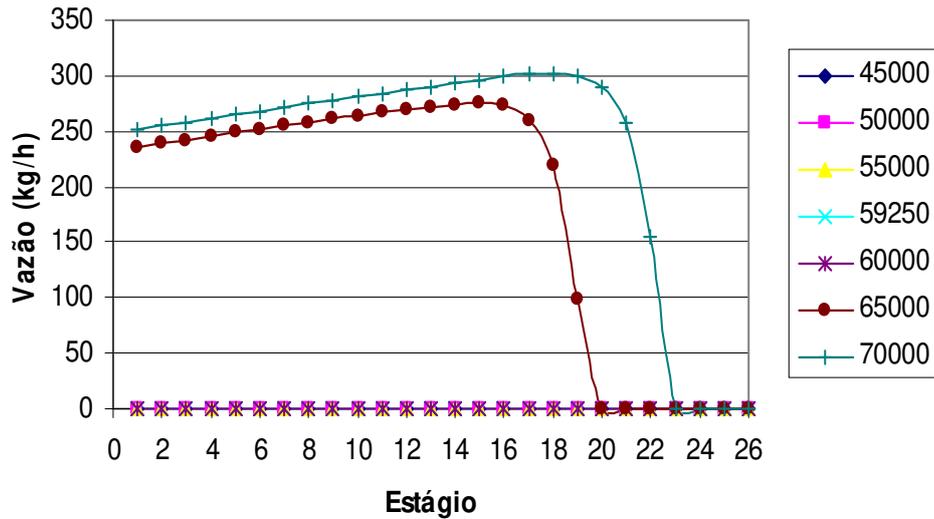
líquida, pois, como já foi dito anteriormente, a formação de duas fases líquidas no interior da coluna reduz a eficiência. Para os valores de vazão da corrente de EDC foram fixadas (45.000, 50.000, 55.000, 59.250, 60.000, 65.000 e 70.000) kg/h consecutivamente. Para tais simulações os resultados gerados possibilitaram traçar os gráficos das Figuras 26, 27 e 28, mostradas a seguir.



**Figura 26 – Perfil de temperatura ao longo da coluna de secagem, para simulações com variações na vazão de alimentação.**



**Figura 27 – Perfil de concentração de água ao longo da coluna de secagem, para simulações com variações na vazão de alimentação.**



**Figura 28 – Vazão da segunda fase líquida ao longo da coluna de secagem, para simulações com variações na vazão de alimentação.**

O comportamento observado para essa nova série de simulações, com a carga térmica constante, foi similar ao comportamento anterior, com alimentação constante.

Considerando que todas as outras variáveis são mantidas constantes, a carga térmica do refeedor é diretamente proporcional à vazão da alimentação do sistema (DREATOR). Por outro lado, se a carga térmica for mantida constante, o efeito da variação da vazão da alimentação será semelhante àquele causado pela variação da carga térmica do refeedor. Dessa forma, resultados semelhantes aos apresentados nas Figuras 23, 24 e 25 foram obtidos para modificações na vazão de alimentação do sistema.

Ainda pode-se acrescentar que, com uma carga térmica do refeedor de  $1,2 \cdot 10^6$  kcal/hr pode-se alimentar o processo com uma corrente de até 60.000 kg/h sem que haja a formação de uma segunda fase líquida dentro da coluna.

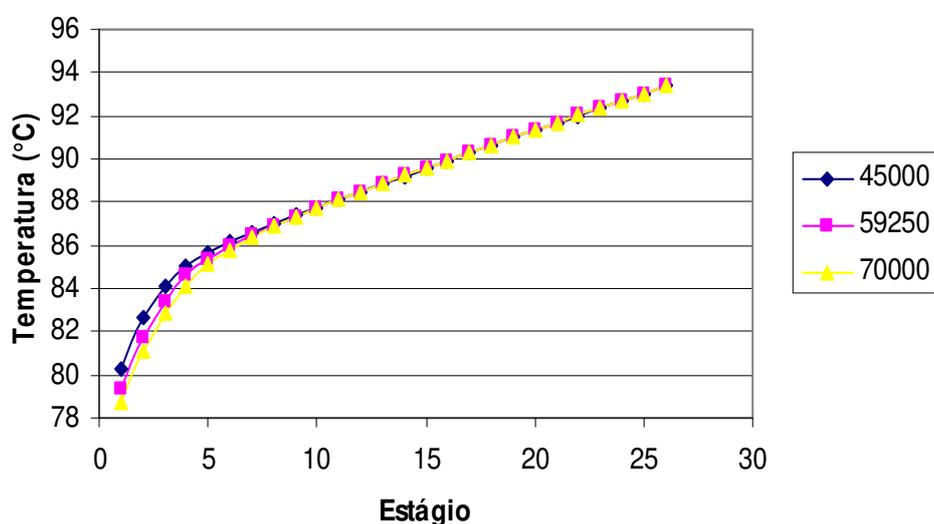
### 6.3. Simulação no Estado Estacionário com Intercambiador

Com a inclusão do intercambiador a temperatura da corrente de entrada da coluna tem sua temperatura elevada devido à troca térmica realizada. Conforme mostrado na Tabela 7.

**Tabela 8 – Comparação entre a temperatura da corrente de entrada da coluna, com e sem intercambiador.**

Alimentação (kg/h)	Temp. sem Inter. (°C)	Temp. com Inter. (°C)
45.000	45,2	65,5
59.250	45,6	66,3
70.000	46,0	66,7

Com esse aumento de temperatura, com o auxílio do gráfico do perfil de temperatura, Figura 29, pode-se observar que a temperatura ao longo da coluna também aumentou. Apesar do aumento no vazão da corrente de alimentação, não houve o surgimento da segunda fase líquida como ocorreu nas simulações sem intercambiador.

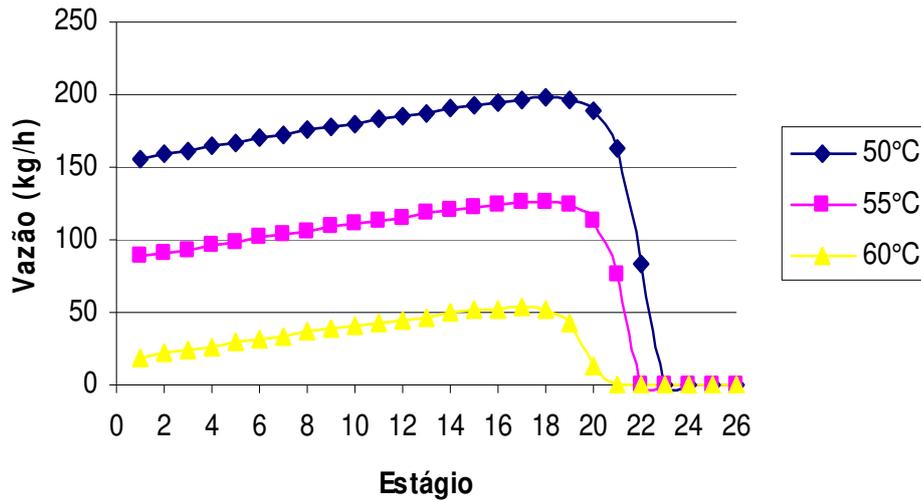
**Figura 29 – Perfil de temperatura ao longo da coluna de secagem, com intercambiador no processo.**

Para o cálculo da energia economizada com o intercambiador incluso utilizou-se a simulação do caso base inicial, com especificação na coluna de taxa de destilado igual a 6.341 kg/h, e a simulação com intercambiador incluso, com as mesmas condições operacionais. O resultado é apresentado na Tabela 8.

**Tabela 9 – Comparação entre as cargas térmicas, com e sem intercambiador.**

Alimentação (kg/h)	Carga térmica com Intercambiador. (10 <sup>6</sup> kcal/h)	Carga térmica sem Intercambiador (10 <sup>6</sup> kcal/h)	(%) Diferença
59.250	1,523	1,167	-23,37

Para a segunda parte da simulação com intercambiador, foi utilizado como especificação da coluna a taxa de destilado de 1.049,5 kg/h e fluxo da corrente de alimentação de 59.250 kg/h por ser a situação simulada que utilizou a menor carga térmica e que conteve maior fluxo de água ao longo de coluna. A partir do gráfico traçado com os resultados destas simulações, Figura 30, pode-se ver que o aumento da temperatura da corrente de alimentação da coluna provoca a diminuição na quantidade de água dentro da coluna.



**Figura 30 – Vazão da segunda fase líquida ao longo da coluna, com intercambiador no processo – segunda parte.**

O efeito da temperatura da alimentação da coluna sobre a formação das duas fases líquidas pode ser explicado com base no balanço de energia. Considerando que todas as outras variáveis são mantidas constantes, quanto maior a temperatura da alimentação, menor deveria ser a carga térmica do refeedor. Como a carga térmica foi mantida constante, o efeito do aumento da temperatura da alimentação é semelhante àquele causado pela elevação da carga térmica do refeedor.

## 6.4. Simulação Dinâmica

Conforme discutido nos itens 6.2 e 6.3, os resultados obtidos para as simulações com perturbações na carga térmica da coluna de secagem mantendo constante a alimentação do sistema, foram semelhantes aos resultados apresentados para perturbações na vazão de alimentação do processo (corrente DREATOR) mantendo constante a carga térmica do

refervedor, e o aumento (ou redução) da temperatura da alimentação provoca o mesmo efeito causado pelo aumento (ou redução) na carga térmica do refervedor mantendo constantes as demais variáveis, respectivamente. Dessa forma, os resultados do comportamento dinâmico do processo diante de uma perturbação na carga térmica do refervedor também serão válidos para o caso de perturbações na vazão de alimentação do processo, e na temperatura da alimentação da coluna.

O estudo da dinâmica do processo foi realizado considerando-se a configuração apresentada na Figura 31 e partindo da condição padrão da planta: carga térmica do refervedor de  $1,52 \cdot 10^6$  kcal/h e vazão da corrente de alimentação do processo (DREATOR) igual a 59.250 kg/h. O objetivo específico foi verificar quão rapidamente o perfil de temperatura dos pratos e a concentração de H<sub>2</sub>O na base mudam; desde uma condição onde existe apenas uma fase líquida para uma onde se observa a presença de duas fases líquidas, quando um distúrbio na carga térmica do refervedor é provocado.

Conforme citado anteriormente, os resultados fornecidos pela simulação estacionária foram usados como valor inicial para as simulações dinâmicas. Durante a exportação do *Aspen Plus*<sup>TM</sup> para o *Aspen Dynamics*<sup>TM</sup>, automaticamente são adicionados controladores de nível e de pressão. O único controle de pressão adicionado é o da pressão de topo e que foi retirado por ser diferente daquele observado na planta. Industrialmente, a pressão de topo é controlada por um controlador do tipo splitrange, o qual foi implementado conforme mostra a Figura 31. É importante citar **que os parâmetros dos controladores foram aqueles sugeridos pelo *Aspen Dynamics*<sup>TM</sup> e são eles:**

**Tabela 10** – Parâmetros dos controladores usados na simulação dinâmica.

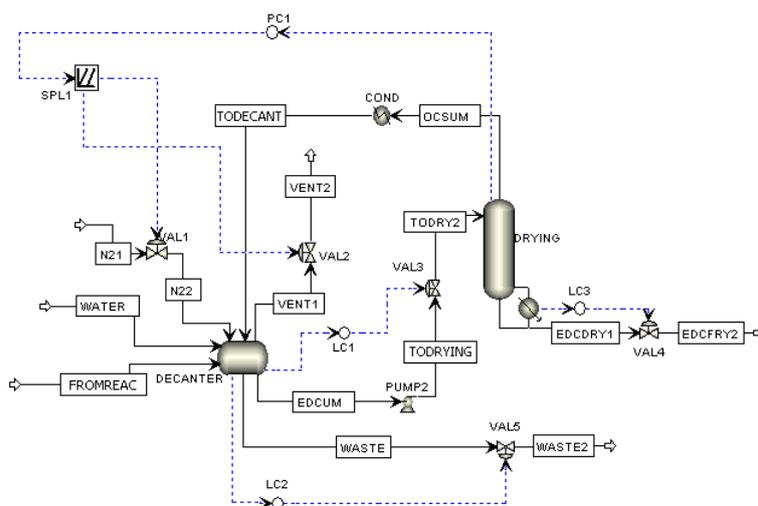
Controlador	Set Point	Proporcional	Integral	Derivativo
LC1	1,00 m	10%(0,10)	60.000 min	-
LC2	0.30 m	10%(0,10)	60.000 min	-
LC3	0.70 m	10%(0,10)	60.000 min	-
SPL1				

Outra diferença entre os fluxogramas mostrados nas Figuras 1 e 31 é a presença das correntes de nitrogênio (N21 e N22) e de alívio (VENT1 e VENT2) e de válvulas. No fluxograma da Figura 31 o decantador considera a possibilidade da existência da fase vapor: equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV). As vazões das correntes N21 (N22) e VENT1 (VENT2) são insignificantes quando comparadas com as outras vazões do processo.

A perturbação foi realizada após 2 horas de operação no estado estacionário e o valor da carga térmica do refeedor foi reduzido para  $1,0 \cdot 10^6$  kcal/h em uma perturbação do tipo rampa, num intervalo de tempo equivalente a 1 hora.

A Figura 32 apresenta o valor da pressão para os pratos onde industrialmente se dispõe de indicação de temperatura. O sistema de controle atua na pressão do decantador, de modo que, na coluna, a maior eficiência do controlador será sentida no topo da coluna. A ausência de modificação no valor da pressão garante que a mudança no valor da temperatura, principalmente no topo, se deve exclusivamente à mudança na composição do prato. De fato, a pressão no topo oscila após a perturbação, mas ao final do novo estado estacionário o controlador consegue restaurar o valor inicial da pressão. No prato 6 já se observa um pequeno off-set entre o valor inicial e o final, que é ainda maior para a base da coluna. Vale salientar que a diminuição no valor da pressão em todos os pratos é decorrência da redução na vaporização, que por sua vez é causada pela redução na carga térmica do refeedor. O transiente do processo tem duração de cerca 2 h.

A análise da Figura 33, que apresenta o valor da temperatura ao longo do tempo, se torna mais interessante quando realizada em conjunto com a Figura 32. Para os 3 pratos a oscilação e mudança na pressão é mínima. Por outro lado, para os pratos 1 e 6 a mudança na temperatura é significativa, o que indica mudança razoável na composição do prato. Mais especificamente, significa a presença de  $H_2O$  nesses pratos: formando ou não duas fases líquidas. O entendimento da Figura 33 se torna mais completo com auxílio da Figura 34.

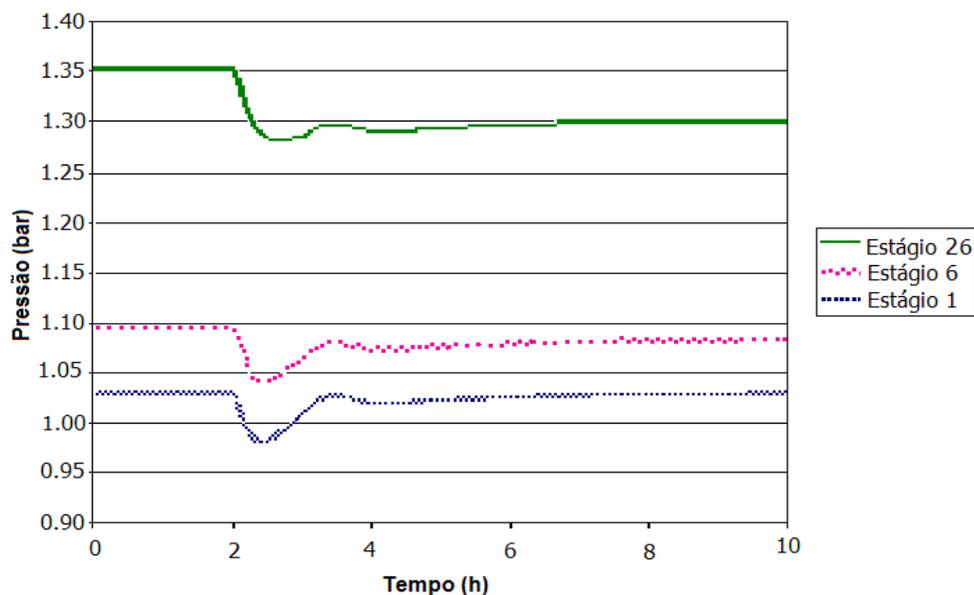


**Figura 31 – Fluxograma de processo da desidratação de EDC usado para simulações dinâmicas.**

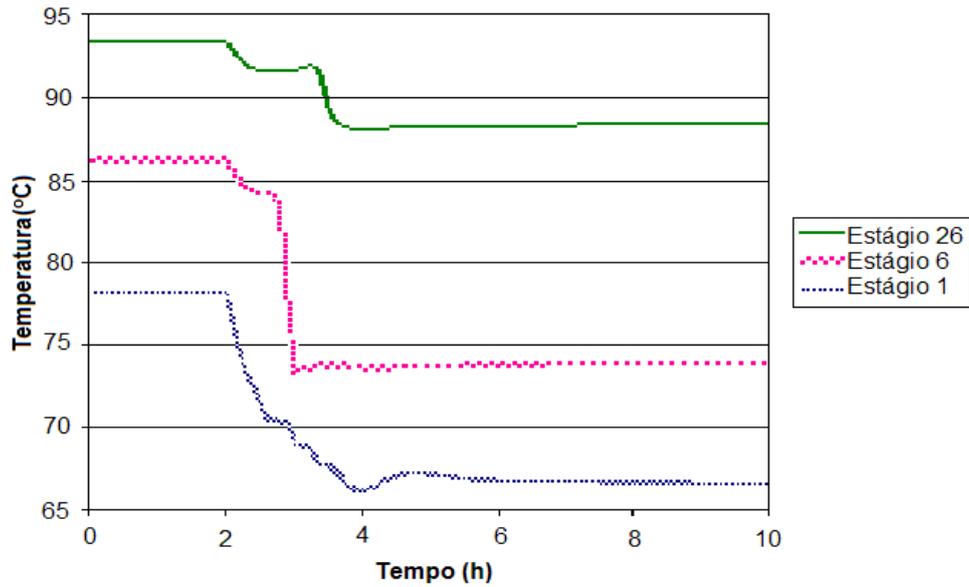
(Fonte: pela autora/Aspen)

De acordo com a Figura 33, após a perturbação ( $t > 2.0$  h) a temperatura do prato 1 muda rapidamente, enquanto que para o prato 6 a mudança é mais suave. Meia hora após a perturbação ( $t = 2.5$  h) os pratos 1 e 6 apresentam uma redução de aproximadamente 7 e 2 °C, respectivamente e, conforme pode ser observado na Figura 34, nesse instante de tempo o perfil de temperatura ao longo da coluna ainda não apresenta a forma que caracteriza a presença de duas fases líquidas nos pratos. Depois de 0.5 h da perturbação os comportamentos se invertem: a mudança de temperatura no prato 6 é muito mais rápida do que para o prato 1 e, 1 h após a perturbação ( $t = 3.0$  h), a Figura 34 mostra que a coluna já apresenta duas fases líquidas até o prato 7.

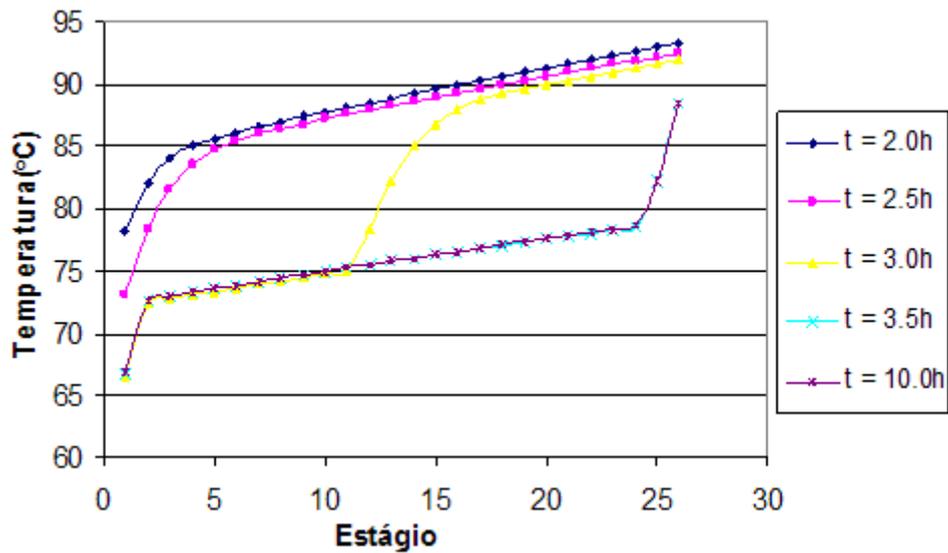
Conforme os resultados apresentados nas Figuras 33 e 34 e lembrando que a perturbação na carga térmica do refulvedor teve duração de 1 hora, podemos observar que entre 3.0 e 3.5 h a indicação de temperatura dos pratos 1 e 6 é de pouca utilidade. Ou seja, as modificações de temperatura (e conseqüente formação de duas fases líquidas) ocorrerão nos pratos inferiores. Para o tempo igual a 3.5 h observa-se a presença de duas fases líquidas para quase todos os pratos da coluna. Para esse tempo, praticamente, o novo estado estacionário já foi alcançado, o que pode ser comprovado pelo perfil de temperatura para o tempo equivalente a 10 h de operação.



**Figura 32 – Comportamento da pressão ao longo do tempo.**



**Figura 33 – Comportamento da temperatura ao longo do tempo.**



**Figura 34 – Perfil de temperatura para tempos distintos.**

Com base na discussão a respeito da indicação de temperatura dos pratos 1 e 6, uma alternativa para controlar (evitar) a formação de duas fases líquidas na parte inferior da coluna é analisar a diferença entre os valores de temperatura desses dois pratos e usar essa diferença para manipular a carga térmica do refeedor.

## 7. CONCLUSÃO

A boa concordância observada entre os valores fornecidos pelo *Aspen Plus*<sup>TM</sup> e os dados de planta (validação da simulação) nos permite concluir, principalmente, que o modelo termodinâmico (NRTL-RK) usado é adequado para representar o equilíbrio entre as fases (ELLV). Do ponto de vista do equilíbrio entre fases, ao longo da coluna há uma inversão no comportamento dos principais componentes que estão presentes no sistema: o EDC se comporta como o componente menos volátil e a H<sub>2</sub>O como o mais volátil, características de uma coluna de destilação azeotrópica heterogênea.

Apesar do sistema EDC-Água ser azeotrópico heterogêneo, não há a formação de uma mistura com a composição igual ao do ponto azeotrópico ao longo da coluna por não haver água o suficiente dentro desta.

Em relação à configuração atual, dependendo da carga térmica do refeedor ou da temperatura da corrente de alimentação da coluna, os perfis de temperatura ao longo da coluna apresentam comportamentos completamente distintos. Aparentemente, existe uma bifurcação separando em duas regiões a operação da coluna. Quanto menor a carga térmica do refeedor, mais pratos apresentarão duas fases líquidas. O perfil de temperatura se modifica para os casos onde ocorrem duas fases líquidas no interior da coluna.

A carga térmica do refeedor é uma variável 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. A presença de H<sub>2</sub>O 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 H<sub>2</sub>O na base da coluna. Em relação à condição operacional atual, é possível reduzir o consumo energético, mesmo trabalhando com duas fases líquidas na região superior da coluna, sem comprometer a especificação de H<sub>2</sub>O na base da coluna.

Apesar da planta em operação trabalhar com  $1,53 \cdot 10^6$  kcal/h, para uma alimentação de 59.250 kg/h, a utilização de apenas  $1,2 \cdot 10^6$  kcal/h já seria suficiente para garantir a restrição da base de 10 ppm de água exigido, e ainda garante a ausência da segunda fase líquida. Esta redução representa uma economia na carga térmica de 21,21%.

Considerando a integração energética (presença do intercambiador), se percebe o forte efeito da temperatura sobre o fenômeno de formação das duas fases líquidas. O aumento da temperatura da alimentação inibe a formação de duas fases líquidas, mantendo o produto de base livre de H<sub>2</sub>O e reduz a carga térmica do refeedor. A simulação feita com o uso do

intercambiador e com as mesmas condições de operação da planta, com 59.250 kg/h na alimentação do processo e 6.341 kg/h de taxa de destilado, resultou num uso de  $1,167.10^6$  kcal/h de carga térmica, que representa uma redução de 23,37% da carga térmica.

Do ponto de vista dinâmico, o processo apresenta transiente de aproximadamente duas horas, para uma perturbação com duração de uma hora na carga térmica do refeedor. A presença do controle de pressão no topo da coluna foi fundamental para garantir que a mudança na temperatura dos pratos é devido apenas à modificação na composição desses pratos. Para os pratos 1 e 6 a mudança na temperatura é significativa, o que indica a presença de H<sub>2</sub>O nesses pratos. Imediatamente após a perturbação ( $t > 2.0$  h) a temperatura do prato 1 muda rapidamente, enquanto para o prato 6 a mudança é mais suave, entretanto, para  $t > 2.5$  h os comportamentos se invertem. Para  $t \leq 2.5$  h o perfil de temperatura ao longo da coluna ainda não apresenta a forma que caracteriza a presença de duas fases líquidas nos pratos, já para  $t > 2.5$  h essa forma é apresentada. Para o tempo igual a 3.5 h observa-se a presença de duas fases líquidas para quase todos os pratos da coluna. Com base na discussão a respeito da indicação de temperatura dos pratos 1 e 6, uma alternativa para controlar (evitar) a formação de duas fases líquidas na parte mais inferior da coluna é analisar a diferença entre os valores de temperatura desses dois pratos e usar essa diferença para manipular a carga térmica do refeedor.

## **8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Algumas sugestões para trabalhos futuros podem ser feitas aproveitando-se este trabalho como escopo inicial. São elas:

- Estudar e detalhar a dinâmica da coluna de secagem levando em consideração não só a especificação de umidade da base, mas também as concentrações de leves e pesados;
- Propor um sistema de controle para a coluna de secagem com base na discussão a respeito da indicação de temperatura dos pratos 1 e 6 e usar essa diferença para manipular a carga térmica do refeedor, controle inferencial.

Esse tipo de controle sugerido é uma boa alternativa como forma de controle da coluna, pois dispensa o uso de análises com maiores frequências da corrente da base para verificação da especificação.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alliet-Gaubert, M.A., Gerbaud, V., Joulia, X., Sere Peyrigain, P. e Pons, M. (2000). Simulation Analysis of an Industrial Heterogeneous Azeotropic Distillation Column for Control, using operating paths. *Ind. Eng. Chem. Res.*

Ashton, N.A., Arrowsmith, A. e Yu, C.J. (1987). Distillation Hydraulics with Immiscible Liquids. *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, N° 104, B113, in Widagdo, S. e Seider, W.D. (1996). Azeotropic Distillation. *AIChE Journal*, 42, 1, 96-130.

Aspen Tecnology, Inc. (2001). Aspen Plus 11.1 Physical Property Methods and Models. Cambridge, MA.

Azeotropic Data – III (1973). *Advances in Chemistry Series 116*, American Chemical Society.

Bekiaris, N., Meski, G.A. e Morari, M. (1996). Multiple Steady State in Heterogeneous Azeotropic Distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35.

Bekiaris, N., Guttinger, T.E. e Morari, M. (2000), Multiple Steady State in Distillation: Effect of VL(L) Inaccuracies, *AIChE Journal*, 46, 5.

Ciric, A.R., Mumtaz, H.S., Corbett, G., Reagan, M., Seider, W.D., Fabiano, L.A., Kolesar, D.M. e Widagdo, S. (2000). Azeotropic Distillation with an Internal Decanter. *Comput. Chem. Engng.*, 24, 2435- 2446.

Davies, B., Ali, Z. e Porter, K.E. (1987). Distillation of Systems Containing Two Liquid Phases. *AIChE Journal*, 33, 161, in Widagdo, S. e seider, W.D. (1996). Azeotropic Distillation. *AIChE Journal*, 42, 1, 96-130.

Davies, B., Ali, Z. e Porter, K.E. (1991). Spray-to-Bubbly transition for Distillation Systems Containing Two Liquid Phases. *AIChE Journal*, 37, 4, 597, in Widagdo, S. e seider, W.D. (1996). Azeotropic Distillation. *AIChE Journal*, 42, 1, 96-130.

Dechema Chemistry Data Series, 1990.

Fien, G. e Liu, Y. (1994), Heuristic Synthesis and Shortcut Design of Separation Processes Using Residue Curves Maps: A Review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 33.2505-2522.

Gerbaud, V., Xavier, J., Ivonne, R-D., Olivier, B., Olivier, R., Alain, V., Pierre, C. (2006). Practical Residue Curve Map Analysis Applied to solvent recovery in non-Ideal Binary Mixtures by Batch Distillation Processes. *Chemical Engineering and Processing*, 45, 672-683.

Henley, E.J. e Seader, J.D. (1981). Equilibrium-Stage Separation Operation in Chemical Engineering. John Wiley & Sons, Inc., segunda edição, New York.

Henley, E. J. e Seader, J.D. (1998). Separation Process Principles, John Wiley & Sons, Inc: New York.

Herron, Jr., C.C., Krueleskie, B.K. e Fair, J.R. (1988). Hydrodynamics and Mass Transfer on Three-Phase Distillation Trays, AIChE Journal, 34, 1267, citado em Widagdo e Seider (1996).

Humphrey, J. (1995). Separation Processes-Playing a Critical Role, Chem. Eng. Progr., 91, 10.

Kister, H. Z. (1992). Distillation Design. McGraw-Hill, Inc, USA.

Kovach, J.W., III (1986). Heterogeneous Azeotropic Distillation – An Experimental and Theoretical Study. Phd Thesis, Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, in Widagdo, S. e Seider, W.D. (1996). Azeotropic Distillation. AIChE Journal, 42, 1, 96-130.

Kovach, J.W., III e Seider, W.D. (1987). Heterogeneous Azeotropic Distillation: Experimental and Simulation Results. AIChE Journal, 33, 8, 1300, in Widagdo, S. e Seider, W.D. (1996). Azeotropic Distillation. AIChE Journal, 42, 1, 96-130.

Kunesh, J., Kister, H., Lockett, M. e Fair, J. (1995). Distillation: Still Towering Over Other Options, Chem. Eng. Progr, 91, 10.

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

UNIFAC, Inst. Chem. Eng. Symp. Ser., N° 56, Intl. Symp. On Distillation. Rugby Magnussen, T., Michelsen, M.L., e Fredenslund, A. (1979). Azeotropic Distillation Using, England.

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.

Perry, R.H., Green, D.W. e Maloney, J.O. (1999). Perry's Chemical Engineer's Handbook. MacGraw-Hill, sétima edição, New York.

Prokopakis, G.J. e Seider, W.D. (1983). Dynamic Simulation of Azeotropic Distillation Towers. AIChE Journal, 29, 6, 1017-1029.

Reis, M.H.M. (2002). Desenvolvimento de um programa para geração de mapas de curvas residuais e aplicação a processos de destilação azeotrópica e extrativa. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

Renon, H., Prausnitz, J.M. (1968). Local Compositions in Thermodynamics Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE Journal*, 14, 135.

Rovaglio, M. e Doherty, M.F. (1990). Dynamics of Heterogeneous Azeotropic Distillation Columns. *AIChE Journal*, 36, 1, 39-52.

Silva, A.A.R. (2002). Redução do consumo de energia em um trem de destilação. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande

Skogestad, S. (1997). Dynamics and Control of Distillation Columns. A tutorial introduction. *Trans. IChemE*, 75, Part A.

Soave, G. e Feliu, J. A. (2002). Saving Energy in Distillation by Feed Splitting, *Applied Thermal Engineering*.

Van Ness, H.C., Smith, J.M. e Abbott, M.M. (1996). *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. MacGraw-Hill International Editions, quinta edição. New York.

Wang, C.J., Wong, D.S.H., Chien, I-L., Shih, R.F., Wang, S.J., Tsai, C.S. (1997). Experimental Investigation of Multiple Steady States and Parametric Sensitive in Azeotropic Distillation. *Comput. Chem. Engng.*, 21, S535-S540.

Widagdo, S. e Seider, W.D. (1996). Azeotropic Distillation. *AIChE Journal*, 42, 1, 96-130.