

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

FELIPE HIDEO IGAWA RIBEIRO
FERNANDA FRANCO TONELOTTI

MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO ECONÔMICA
DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO

São Paulo
2010

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

FELIPE HIDEO IGAWA RIBEIRO

FERNANDA FRANCO TONELOTTI

MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO ECONÔMICA
DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO

Trabalho de conclusão de curso
apresentado à Escola Politécnica para a
conclusão da graduação do curso de
Engenharia Química

São Paulo
2010

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

FELIPE HIDEO IGAWA RIBEIRO

FERNANDA FRANCO TONELOTTI

MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO ECONÔMICA
DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO

Trabalho de conclusão de curso
apresentado à Escola Politécnica para a
conclusão da graduação do curso de
Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Jorge Andrey
Wilhems Gut

Co-orientador: Prof. Dr. Pedro de
Alcântara Pessoa Filho

São Paulo
2010

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado aos nossos pais e irmãos, que se fizeram presentes durante todo o curso de graduação e nos forneceram apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao professor orientador Prof. Dr. Jorge Andrey Wilhems Gut pela dedicação, ao professor coorientador Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessoa Filho pela experiência transmitida, ao professor convidado para composição da banca examinadora Prof. Dr. José Luis Pires Camacho pelo apoio e à professora responsável pela disciplina PQI 2000 (Trabalho de Conclusão de Curso II), Profa. Dra. Isabel Correia Guedes, pela colaboração.

RESUMO

Foi utilizado o método de Ketchum para a resolução de uma coluna de destilação genérica e multicomponente. Por ser este baseado no método de Newton Global, necessita de estimativas iniciais próximas à solução. Para a obtenção de valores iniciais de temperatura, composição e vazões satisfatórios, foi implementada uma modificação do método de “bubble point”. Para se aumentar a estabilidade e melhorar a convergência do método, foi utilizada a busca unidimensional no cálculo do fator de amortecimento. Foi escolhida uma coluna depropanizadora para a simulação e validação do modelo e posterior otimização econômica. A função objetivo minimizada representa os custos operacionais gerados pelo consumo energético. O algoritmo de otimização utilizado foi o do Gradiente Reduzido Generalizado. As propriedades termodinâmicas foram calculadas a partir da equação de estado de Peng-Robinson.

ABSTRACT

The Ketchum method was implemented to solve a general and multicomponent distillation column. Because this is based on the Global Newton method, it requires good initial estimates. In order to obtain such values for the temperatures, compositions and flows, it was implemented a modified bubble point method. To improve convergence and stability, an unidirectional search algorithm was used in the calculation of the damping factor. It was chosen a depropanizer column in order to validate the developed model and further optimization. The minimized objective function represents the operational costs generated by the energy consumption. The optimization algorithm used was the Generalized Reduced Gradient. The thermodynamics properties were calculated from the Peng-Robinson equation of state.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama de blocos para cálculo do Ponto de Bolha P	26
Figura 2 - Diagrama de blocos para cálculo do Ponto de Bolha T	27
Figura 3 - Diagrama de blocos para o cálculo do <i>Flash</i> PT	29
Figura 4 - Esquema de uma coluna de destilação	30
Figura 5 - Esquema de um estágio de equilíbrio	31
Figura 6 - Diagrama de blocos do método de Ketchum	37
Figura 7 - Diagrama de blocos da estimativa inicial	40
Figura 8 - Isotermas (Peng-Robinson)	48
Figura 9 - Gás Ideal X Gás Real	49
Figura 10 - Modelagem do ELV por Peng-Robinson ($T = 353,15\text{ K}$)	50
Figura 11 - Modelagem do ELV por Peng-Robinson ($T = 363,15\text{ K}$)	50
Figura 12 - Perfis de Temperatura	53
Figura 13 - Linearidade da Constante de Equilíbrio	53
Figura 14 - Perfil de composição	54
Figura 15 - Perfil de vazão de líquido	54
Figura 16 - Perfil de vazão de vapor	55
Figura 17 - Comportamento do erro	56
Figura 18 - Estudo da busca unidimensional	57
Figura 19 - Pureza do produto	61
Figura 20 – Função objetivo de custo	61
Figura 21 - Restrição de pureza	62
Figura 22 - Curvas de nível e restrições da função objetivo	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros da equação de estado (Peng-Robinson).....	20
Tabela 2: Parâmetros Ω e ψ da equação de estado (Peng-Robinson)	20
Tabela 3: Regra de misturas	21
Tabela 4: Parâmetros da Equação de Estado na forma polinomial.....	21
Tabela 5: Parâmetros σ e ε da equação de estado (Peng-Robinson)	21
Tabela 6: Regra de misturas	22
Tabela 7: Parâmetros da equação da fugacidade.....	22
Tabela 8: Parâmetros para o calculo da entalpia	23
Tabela 9 - Resultados da simulação	51
Tabela 10 - Resultados da otimização	64

LISTA DE SÍMBOLOS

Notação	Nomenclatura
P	Pressão
R	Constante universal dos gases
T	Temperatura
a	Parâmetro da equação de Peng-Robinson
b	Parâmetro da equação de Peng-Robinson
V	Volume
ε	Constante da equação de Peng-Robinson
σ	Constante da equação de Peng-Robinson
a_i	Parâmetro da equação de Peng-Robinson para o componente i
b_i	Parâmetro da equação de Peng-Robinson para o componente i
ψ	Constante da equação de Peng-Robinson
α	Parâmetro da equação de Peng-Robinson
T_{ci}	Temperatura crítica do componente i
P_{ci}	Pressão crítica do componente i
Ω	Constante da equação de Peng-Robinson
ω	Fator acêntrico
T_R	Temperatura reduzida
a_{ij}	Parâmetro da equação de Peng-Robinson para misturas
k_{ij}	Parâmetro de interação binária
Z	Fator de compressibilidade
C_1	Constante do polinômio cúbico
C_2	Constante do polinômio cúbico
C_3	Constante do polinômio cúbico
ϕ_i^V	Coefficiente de atividade do componente i da fase gasosa
ϕ_i^L	Coefficiente de atividade do componente i da fase líquida
f_i^L	Fugacidade do componente i da fase líquida
f_i^V	Fugacidade do componente i da fase gasosa
K_i	Constante de equilíbrio do componente i
A_i	Parâmetros para cálculo da fugacidade e da entalpia
B_i	Parâmetros para cálculo da fugacidade e da entalpia
A	Parâmetros para cálculo da fugacidade e da entalpia
B	Parâmetros para cálculo da fugacidade e da entalpia
V_m	Volume molar
H	Entalpia
H°	Entalpia no estado padrão
H^R	Função de afastamento da entalpia
T_{REF}	Temperatura de referência
C_p	Calor específico
B^*	Parâmetros para cálculo da entalpia
T_{cj}	Temperatura crítica do componente j

P_{cj}	Pressão crítica do componente j
T_i^{sat}	Temperatura de saturação do componente i
P_i^{vap}	Pressão de vapor do componente i
f_{oi}	Parâmetros para cálculo da entalpia
f_{oj}	Parâmetros para cálculo da entalpia
ω_i	Fator acêntrico do componente i
ω_j	Fator acêntrico do componente j
Ω_a	Constante para cálculo da entalpia
C_{pA}	Constante para cálculo do C_p
C_{pB}	Constante para cálculo do C_p
C_{pC}	Constante para cálculo do C_p
C_{pD}	Constante para cálculo do C_p
\tilde{F}_j	Vazão molar da corrente de alimentação no prato j
\tilde{B}	Vazão molar da corrente de fundo
\tilde{D}	Vazão molar da corrente de topo
$\tilde{z}_{i,j}$	Fração molar do componente i na corrente de alimentação do prato j
\tilde{x}_{iD}	Fração molar do componente i na corrente de topo
\tilde{x}_{iB}	Fração molar do componente i na corrente de fundo
\tilde{L}_j	Vazão molar de líquido no prato j
\tilde{V}_j	Vazão molar de vapor no prato j
\tilde{L}_{j-1}	Vazão molar de líquido no prato j-1
\tilde{V}_{j+1}	Vazão molar de líquido no prato j+1
\tilde{x}_{ij}	Fração molar do componente i (fase líquida) no prato j
\tilde{y}_{ij}	Fração molar do componente i (fase vapor) no prato j
$\tilde{x}_{i,j-1}$	Fração molar do componente i (fase líquida) no prato j-1
$\tilde{y}_{i,j+1}$	Fração molar do componente i (fase vapor) no prato j+1
\tilde{x}_{i1}	Fração molar do componente i (fase líquida) no condensador
\tilde{L}_1	Vazão molar de líquido no condensador
\tilde{y}_{i2}	Fração molar do componente i (fase vapor) no prato 2
\tilde{V}_2	Vazão molar de vapor no prato 2
$\tilde{y}_{i,NP}$	Fração molar do componente i (fase vapor) no prato refeedor
\tilde{V}_{NP}	Vazão molar de vapor no refeedor

$\tilde{x}_{i, NP-1}$	Fração molar do componente i (fase líquido) no prato NP-1
\tilde{L}_{NP-1}	Vazão molar de líquido no prato NP-1
\tilde{K}_{ij}	Constante de equilíbrio do componente i no prato j
\tilde{H}_j	Entalpia da corrente de vapor no prato j
\tilde{h}_j	Entalpia da corrente de líquido no prato j
\tilde{h}_{j-1}	Entalpia da corrente de líquido no prato j-1
\tilde{H}_{j+1}	Entalpia da corrente de vapor no prato j+1
\tilde{h}_F	Entalpia da corrente líquida de alimentação
\tilde{H}_F	Entalpia da corrente vapor de alimentação
\tilde{H}_2	Entalpia da corrente de vapor no prato 2
\tilde{h}_1	Entalpia da corrente de líquido no condensador
\tilde{Q}_C	Carga térmica do condensador
\tilde{V}_{NP-1}	Vazão molar de vapor no prato n-1
\tilde{H}_{NP-1}	Entalpia da corrente de vapor no prato n-1
\tilde{Q}_R	Carga térmica do refeedor
\tilde{L}_{NP}	Vazão molar de líquido no refeedor
\tilde{h}_{NP}	Entalpia da corrente de líquido no refeedor
μ_i	Potencial químico do componente i
p_i	Pressão parcial do componente i
U_j	Retirada lateral de líquido do prato j
W_j	Retirada lateral de vapor do prato j
Q_j	Troca de calor no prato j
NP	Número de pratos
N_c	Número de componentes
GL	Graus de liberdade
U_j	Acúmulo do prato j
Θ	Fator de relaxação
T_{topo}	Temperatura do primeiro prato
T_{fundo}	Temperatura do último prato
T_j	Temperatura do prato j
$g_{i,i}$	Balanço de massa do componente i do prato j
E_j	Balanço de energia do prato j
M_j	Balanço de massa global do prato j
S_j	Somatória do prato j
J	Matriz Jacobiano
η	Fator de amortecimento/aceleração
p_k	Vetor das variáveis da coluna agrupados por estágio (x_{ij} , T_j , L_j , V_j)
$F(p_k)$	Vetor das funções $g_{i,j}$, E_j , M_j e S_j (agrupadas por estágio)

C_{OP}	Custo operacional (função objetivo)
R	Refluxo
T_f	Temperatura da corrente de alimentação

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1. Processos de Destilação.....	16
2.2. Propriedades Termodinâmicas	16
2.3. Modelagem da coluna.....	17
2.4. Otimização	18
3. MODELAGEM.....	20
3.1. Modelos para obtenção das propriedades termodinâmicas.....	20
3.2. Equilíbrio Líquido-Vapor.....	24
3.3. Coluna.....	29
3.3.1. Método de Ketchum.....	31
3.3.2. Algoritmo.....	37
4. SIMULAÇÃO	48
4.3. Equilíbrio Líquido-Vapor.....	49
4.4. Coluna.....	51
4.4.1. Avaliação dos perfis de temperatura, composição e vazão.	52
4.4.2. Estudo dos parâmetros θ e η	55
5. OTIMIZAÇÃO	58
5.1. Método	58
5.2. Aplicação	59
6. CONCLUSÕES	65
7. REFERÊNCIAS.....	66
Anexo 1 – Método de Newton-Raphson	68
Anexo 2 - Método de Broyden	69
Anexo 3 – Busca Unidimensional	70

1. INTRODUÇÃO

A destilação é o método de separação baseado na diferença de composição entre uma fase líquida em ebulição e o vapor formado por ela. Essa diferença de composição é resultante da diferença entre as pressões de vapor, ou volatilidades, dos componentes da mistura. (Fair, R. J., 2005).

Os primeiros estudos do processo de destilação datam da Idade Média (por volta do ano 800) e foram realizados pelo criador do alambique, o alquimista islâmico Abu Musa Jabir ibn Hayyan.

Os sistemas de separação modelados prato a prato começaram a ser estudados na década de 30. Porém apenas nos anos 70, com o advento de computadores digitais, é que se puderam desenvolver os modelos rigorosos.

É interessante a busca pela otimização das condições operacionais das colunas de destilação pois esta operação é, provavelmente, o método de separação mais utilizado nas indústrias químicas e petroquímicas de todo o mundo e, devido às necessidades de condensação e vaporização de misturas, o gasto energético e os custos operacionais envolvidos nesse processo são elevados.

A realização de testes em plantas industriais de operação contínua é normalmente inviável e, assim, faz-se necessário o desenvolvimento de um modelo matemático que represente o processo com fidelidade.

Este trabalho consiste na modelagem de uma coluna de destilação genérica, contínua e multicomponente através de um método rigoroso. O equipamento foi também otimizado a fim de se obter menor custo operacional.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Processos de Destilação

Uma coluna de destilação é um equipamento projetado para a separação de componentes de uma mistura e que permite o contato entre as fases líquida e vapor da mesma. A vazão de líquido através dos pratos é descendente e a de vapor é ascendente, de tal maneira que existe contato entre as fases e ocorre transferência de massa e de energia entre elas (Holland, C.D., 1981).

As dimensões das colunas usadas industrialmente são impressionantes: podem alcançar 103 m de comprimento e ter diâmetros de até 50 ft. As pressões de operação variam desde, aproximadamente 2000 até $3,5 \cdot 10^6$ Pa. (Holland, C.D., 1981).

O vapor que deixa o primeiro prato entra em um condensador onde pode ser parcial ou totalmente condensado. O líquido resultante é coletado em um acumulador de onde se obtém o refluxo e o produto de topo. Quando o vapor é totalmente condensado e o destilado é totalmente líquido, o condensador é total. Quando o vapor é parcialmente condensado, existe um refluxo líquido e o destilado está na fase vapor, o condensador é parcial. O líquido que se obtém no fundo da coluna passa por um refeedor onde é parcialmente vaporizado. A fase vapor retorna ao equipamento em fluxo ascendente e o líquido, chamado de produto de fundo, é removido da coluna (Holland, C.D., 1981).

2.2. Propriedades Termodinâmicas

O projeto de equipamentos para operações de separação envolve o cálculo do equilíbrio e das entalpias das fases. A termodinâmica clássica utiliza-se de relações entre pressão, volume e temperatura para a obtenção das propriedades

necessárias. Essas relações são chamadas de equações de estado (Henley, E. J., Seader, J. D., 1968).

A equação de estado recomendada para descrever o comportamento de substâncias apolares em condições próximas às de saturação é a de Peng-Robinson, que é equivalente à de Soave para vapores saturados (Prausnitz, J. M. et al, 1988).

A variação nas propriedades termodinâmicas (entalpia, entropia, energia interna, fugacidade, energia livre de Gibbs, etc) está relacionada às variáveis de operação da coluna de destilação modelada. Portanto, é de extrema importância a análise das variações nessas propriedades com mudanças na temperatura, pressão e outras variáveis independentes de um sistema (Prausnitz, et al, 1988).

As entalpias de cada fase são calculadas a partir das funções de afastamento desta propriedade. A função de afastamento é obtida a partir da equação de estado e é definida como sendo a diferença entre o valor de uma propriedade termodinâmica nas condições do estado de gás ideal com relação à mesma substância ou composição de mistura em determinadas condições de temperatura e pressão (Prausnitz, et al, 1988).

2.3. Modelagem da coluna

As equações dos balanços de massa e de energia referentes à coluna (incluindo-se o condensador e o refeedor) podem ser resolvidas através de métodos rigorosos como, por exemplo, o Método de Thiele and Geddes, o Método da Relaxação, o Método de Newton-Raphson e o Método de Ketchum.

Método de Thiele and Geddes: as temperaturas de cada estágio são consideradas variáveis independentes (Holland, C.D., 1981).

O Método da Relaxação consiste em se determinar a solução de uma coluna considerando que esta opere em regime transiente. Neste método, a coluna tem sua partida com líquido em todos os estágios e alimentação no ponto de bolha. O equipamento é levado ao estado estacionário através de aproximações sucessivas das equações no regime não estacionário (Kister, H. Z., 1992). Este é um método

bastante estável independentemente da complexidade da coluna, da dependência composição com os valores de K e dos valores iniciais escolhidos. Porém, a convergência torna-se muito lenta a medida que se aproxima da solução, o que torna impraticável a sua utilização para o uso comum.

O método de Newton Global utiliza-se de uma quasi-linearização do sistema de equações da coluna para corrigir simultaneamente as variáveis e minimizar os erros nas equações dos balanços de massa global, por componente, de entalpia e da equação da soma. Para a resolução de problemas de destilação, normalmente o método de Newton-Raphson deve ser amortizado para que a convergência seja atingida de forma mais estável. Porém, quando os valores iniciais são muito diferentes da solução, a convergência não pode ser garantida mesmo com a amortização.

O Método de Ketchum consiste em uma combinação entre os métodos da Relaxação e de Newton-Raphson e será posteriormente explicado.

2.4. Otimização

A otimização de processos é utilizada, dentre outros, para os seguintes fins:

- aumentar rendimento de processos;
- reduzir custos operacionais;
- diminuir a geração de poluentes;
- aumentar a taxa de geração de produtos;
- reduzir a necessidade de manutenção;
- ajustar parâmetros de modelos matemáticos de simulação.
-

As etapas a serem seguidas para a resolução de um problema de otimização são:

- 1) Definição das variáveis a serem manipuladas e determinação das restrições do processo ou do produto;

- 2) Definição de uma função objetivo que pode estar relacionada, por exemplo, ao custo do processo, ao lucro, ao consumo de energia e às especificações dos produtos;
- 3) Desenvolvimento de um modelo matemático que represente o processo e as restrições com fidelidade. As restrições podem ser escritas na forma de igualdades ou desigualdades;
- 4) Aplicação de um algoritmo de otimização adequado ao problema;
- 5) Verificar a coerência das respostas e a sensibilidade dos resultados à mudanças nas hipóteses adotadas.

Existem vários algoritmos de otimização que se utilizam de programação linear e não linear que podem ser utilizados para a resolução de problemas de engenharia. Dentre os mais utilizados estão:

- Simplex: busca, através da programação linear, o ponto ótimo sobre as intersecções das restrições com a função objetivo.
- Gradiente Reduzido Generalizado (GRG): Através da linearização das funções (expansão de Taylor) em cada iteração, busca o mínimo (ou o máximo) da função objetivo através da substituição das restrições no gradiente desta função, reduzindo o número de variáveis independentes (daí o nome de gradiente reduzido).
- Programação Quadrática Sucessiva (SQP): Aproximação da função objetivo por uma função quadrática e as restrições por equações lineares, de forma a encontrar o mínimo (ou máximo) da função objetivo.

3. MODELAGEM

3.1. Modelos para obtenção das propriedades termodinâmicas

Para a resolução de problemas de destilação envolvendo misturas multicomponentes, são necessários dados sobre o equilíbrio líquido-vapor e sobre a entalpia. Essas propriedades podem ser obtidas através da utilização de uma única equação de estado ou da combinação desta com correlações empíricas (Holland, C.D., 1981).

Para o desenvolvimento deste trabalho, optou-se por utilizar a equação de estado de Peng-Robinson, que é adequada para se avaliar o comportamento de misturas de hidrocarbonetos.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{(V + \varepsilon.b).(V + \sigma.b)}$$

Equação 1: Equação de Estado de Peng-Robinson

$$a_i(T) = \frac{\psi \cdot \alpha \cdot R^2 \cdot T_{ci}^2}{P_{ci}}$$

$$b_i = \frac{\Omega \cdot R \cdot T_{ci}}{P_{ci}}$$

$$\alpha(T_R, \omega) = [1 + (0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,2699 \cdot \omega^2 \cdot (1 - T_{Ri}^{1/2}))]^2$$

Tabela 1: Parâmetros da equação de estado (Peng-Robinson)

Ω	ψ
0,07780	0,45724

Tabela 2: Parâmetros Ω e ψ da equação de estado (Peng-Robinson)

Considerando-se a regra clássica de misturas ($k_{ij} = 0$), tem-se:

$$\begin{aligned}
 a_{ij} &= \sqrt{a_i \cdot a_j} \\
 b &= \sum_i x_i b_i \\
 a &= \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}
 \end{aligned}$$

Tabela 3: Regra de misturas

Cálculo do Volume Molar

Para um dado par de pressão e temperatura, a equação de estado de Peng-Robinson tem três raízes, que são os volumes molares. O menor valor encontrado corresponde ao volume do líquido saturado, o maior, ao do vapor saturado e o valor intermediário não tem sentido físico, pois, para um aumento de pressão, ocorre um aumento de volume, o que contraria os dados experimentais.

Os volumes molares foram calculados através de um algoritmo de resolução de polinômios cúbicos.

$$V^3 + C_1 \cdot V^2 + C_2 \cdot V + C_3 = 0$$

Equação 2: Equação de Estado na forma polinomial

Onde,

$$\begin{aligned}
 C_1 &= \sigma b_i + \varepsilon b_i - b_i - \frac{RT}{P} \\
 C_2 &= \varepsilon \sigma b_i^2 - \sigma b_i^2 - \varepsilon b_i^2 - \frac{RT \cdot \sigma b_i}{P} - \frac{RT \cdot \varepsilon b_i}{P} + \frac{a_i}{P} \\
 C_3 &= -\varepsilon P \sigma b_i^3 - RT \cdot \varepsilon \sigma b_i^2 - a_i b_i
 \end{aligned}$$

Tabela 4: Parâmetros da Equação de Estado na forma polinomial

σ	ε
$1 + \sqrt{2}$	$1 - \sqrt{2}$

Tabela 5: Parâmetros σ e ε da equação de estado (Peng-Robinson)

Cálculo da fugacidade

$$\ln \frac{\hat{f}_i}{P \cdot z_i} = \frac{B_i}{B} \cdot (Z - 1) - \ln(Z - BP) - \frac{A^2}{2\sqrt{2} \cdot B} \cdot \left(\frac{2 \cdot \bar{A}_i^2}{A^2} - \frac{B_i}{B} \right) \cdot \ln \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2}) \cdot B \cdot P}{Z + (1 - \sqrt{2}) \cdot B \cdot P} \right)$$

Equação 3: Equação para o calculo da fugacidade

$$A_i = \frac{a_i^{1/2} \cdot \alpha^{1/2}}{R \cdot T}$$

$$B_i = \frac{b_i}{R \cdot T}$$

Tabela 6: Regra de misturas

$$A = \sum_i z_i \cdot A_i$$

$$B = \sum_i z_i \cdot B_i$$

$$A^2 = \sum_i \sum_j z_i \cdot z_j \cdot A_i \cdot A_j$$

$$\bar{A}_i^2 = A_i \sum_j z_j \cdot A_j$$

$$Z = \frac{P \cdot V_m}{R \cdot T}$$

Tabela 7: Parâmetros da equação da fugacidade

Observação: para o cálculo da entalpia da fase líquida faz-se $z = x$ e, para o cálculo da fase vapor faz-se $z = y$.

Cálculo da entalpia

A função de afastamento da entalpia é dada por:

$$H^o(T_{REF}, P, z) - H(T, P, z) = \left(-\frac{a}{2b\sqrt{2}} + \frac{T}{2b\sqrt{2}} \cdot \frac{\partial a}{\partial T} \right) \cdot \ln \left(\frac{Z - 0,414 \cdot B^*}{Z + 0,414 \cdot B^*} \right) - R \cdot T(Z - 1)$$

Equação 4: Calculo da função afastamento

$$H(T, P, z) = \sum_i z_i \cdot H^O(T_{REF}, P) + \sum_i z_i \cdot \int C_p \cdot dT - H^R(T, P, z)$$

Equação 5: Equação para o calculo da entalpia

$$B^* = \frac{b.P}{RT}$$

$$\frac{\partial a}{\partial T} = \frac{-R}{2} \cdot \left(\frac{\Omega_a}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sum_i \sum_j \left\{ z_i \cdot z_j \cdot \left[f_{wj} \cdot \left(\frac{a_i \cdot T_{cj}}{P_{cj}} \right)^{\frac{1}{2}} + f_{wi} \cdot \left(\frac{a_j \cdot T_{ci}}{P_{ci}} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\}$$

$$f_{\omega i} = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega_i - 0,26992 \cdot \omega_i^2$$

$$f_{\omega j} = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega_j - 0,26992 \cdot \omega_j^2$$

$$\Omega_a = 0,45724$$

Tabela 8: Parâmetros para o calculo da entalpia

Observação: para o cálculo da entalpia da fase líquida faz-se $z = x$ e, para o cálculo da fase vapor faz-se $z = y$.

Para a obtenção do C_p , utilizou-se:

$$C_p = C_{pA} + C_{pB} \cdot T + C_{pC} \cdot T^2 + C_{pD} \cdot T^3$$

Equação 6: Calculo do Cp

$$\int_{T_{REF}}^T C_p \cdot dT = C_{pA}(T - T_{REF}) + \frac{C_{pB} \cdot (T^2 - T_{REF}^2)}{2} + \frac{C_{pC} \cdot (T^3 - T_{REF}^3)}{3} + \frac{C_{pD} \cdot (T^4 - T_{REF}^4)}{4}$$

Equação 7: Integral da equação de Cp

Estimativa das pressões de vapor

Antoine

$$\ln(P_{vp}) = A - \frac{B}{T - C}$$

Equação 8 - Equação de Antoine

Saul e Wagner

$$\ln(P_{vpR}) = \frac{1}{T_R} \left[A \cdot (1 - T_R) + B \cdot (1 - T_R)^{1.5} + C \cdot (1 - T_R)^3 + D \cdot (1 - T_R)^6 \right]$$

Equação 9 - Equação de Saul e Wagner

3.2. Equilíbrio Líquido-Vapor

Como a destilação é um processo de separação baseado no equilíbrio das fases líquida e vapor, faz-se necessário a modelagem deste equilíbrio.

Para uma fase líquida em equilíbrio com uma gasosa, vale a seguinte relação:

$$\begin{aligned} \hat{f}_i^L &= \hat{f}_i^V \\ \hat{f}_i^L &= x_i \cdot \Phi_i^L \cdot P \\ \hat{f}_i^V &= y_i \cdot \Phi_i^V \cdot P \end{aligned}$$

Equação 10: Relação de equilíbrio

Portanto:

$$x_i \cdot \Phi_i^L = y_i \cdot \Phi_i^V$$

Equação 11: Relação de equilíbrio

Rearranjando, tem-se que:

$$y_i = K_i \cdot x_i$$

Onde:

$$K_i = \frac{\Phi_i^L}{\Phi_i^V}$$

A partir das relações acima, foram modelados três casos de equilíbrio líquido vapor (ELV): Ponto de bolha dada a temperatura (BOL P); Ponto de bolha dada a pressão (BOL T) e Cálculo Flash PT.

Ponto de bolha P

São especificados a composição da fase líquida (x_i) e a temperatura do sistema e se calcula a pressão e a composição da fase vapor (y_i).

Sendo N_c o número de componentes, este sistema tem $(N_c + 1)$ incógnitas: P e y_i . Assim, são necessárias $(N_c + 1)$ equações para resolvê-lo.

$$x_i \cdot \Phi_i^L = y_i \cdot \Phi_i^V \quad (N_c \text{ equações})$$

$$\sum_i y_i = 1 \quad (1 \text{ equação})$$

Este sistema de equações foi resolvido pelo método de Newton-Raphson (ANEXO A). Como este método de resolução exige boas estimativas iniciais, foi utilizada a lei de Raoult para se calcular y_i e P iniciais.

$$y_i \cdot P = x_i \cdot P_i^{sat}$$

Sendo que:

$$P = \sum_i x_i \cdot P_i^{sat}$$

As pressões de saturação para cada componente foram calculadas através das leis de Antoine e de Saul e Wagner.

O algoritmo de cálculo é explicitado a seguir:

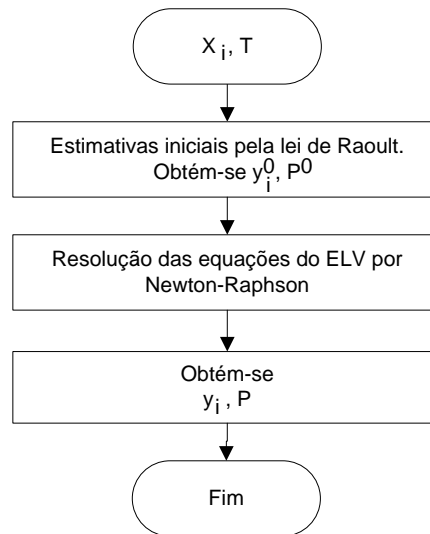


Figura 1 - Diagrama de blocos para cálculo do Ponto de Bolha P

Ponto de bolha T

São especificados a composição da fase líquida (x_i) e a pressão do sistema e se calcula a temperatura e a composição da fase vapor (y_i).

Sendo N_c o número de componentes, este sistema tem $(N_c + 1)$ incógnitas: T e y_i . Assim, são necessárias $(N_c + 1)$ equações para resolvê-lo.

$$x_i \cdot \Phi_i^L = y_i \cdot \Phi_i^V \quad (N_c \text{ equações})$$

$$\sum_i y_i = 1 \quad (1 \text{ equação})$$

Este sistema de equações foi resolvido pelo método de Newton-Raphson (ANEXO A). Como este método de resolução exige boas estimativas iniciais. Diferentemente do caso anterior, não é possível a utilização da lei de Raoult diretamente, pois para a determinação da pressão de saturação de cada componente, é necessária a temperatura do sistema. Assim, foi definida a seguinte equação para a estimativa inicial da temperatura:

$$T = \sum_i x_i T_i^{sat}$$

Sendo que T_i^{sat} foi calculada para cada componente na pressão da coluna.

A partir da temperatura anteriormente estimada, calcularam-se as pressões de saturação de cada componente e obteve-se a composição da fase vapor através da lei de Raoult.

$$y_i \cdot P = x_i \cdot P_i^{sat}$$

As pressões de saturação para cada componente foram calculadas através das leis de Antoine e de Saul e Wagner.

O algoritmo de cálculo é explicitado a seguir:

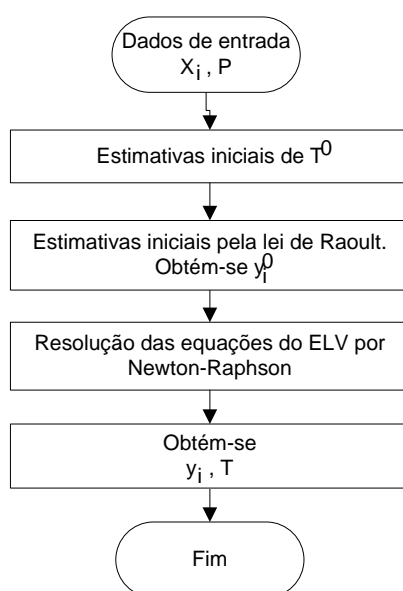
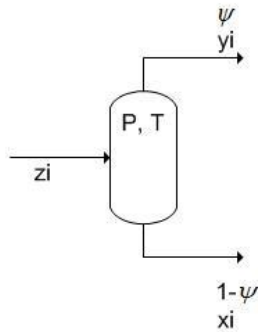


Figura 2 - Diagrama de blocos para cálculo do Ponto de Bolha T

Flash PT



Uma corrente parcialmente vaporizada (F) é alimentada em um tambor flash, no qual ocorre a separação das fases vapor e líquida. Através das relações de ELV, é possível se calcular a composição das duas fases que deixam o tambor e a fração vaporizada da corrente de alimentação.

O equacionamento do tambor de flash é dado por:

Balanço material por componente:

$$F.z_i = \psi.F.y_i + (1-\psi).F.x_i$$

Relação de equilíbrio:

$$y_i = K_i.x_i$$

Equação da somatória:

$$\sum_i y_i = \sum_i x_i = 1$$

Da combinação destas três equações obtém-se a equação Rachford-Rice:

$$f(\psi) = \sum_i \frac{z_i.(K_i - 1)}{1 + \psi.(K_i - 1)} = 0$$

Deve-se, então, resolver esta equação pelo método de Newton-Raphson (Anexo A). A derivada desta equação, que será utilizada no método, tem forma analítica:

$$f'(\psi) = -\sum_i \frac{z_i \cdot (K_i - 1)^2}{[1 + \psi \cdot (K_i - 1)]^2} = 0$$

A estimativa inicial do algoritmo é obtida fazendo-se $x_i = z_i$ e utilizando-se a lei de Raoult para o cálculo da composição da fase vapor.

O algoritmo de resolução do flash PT é apresentado a seguir:

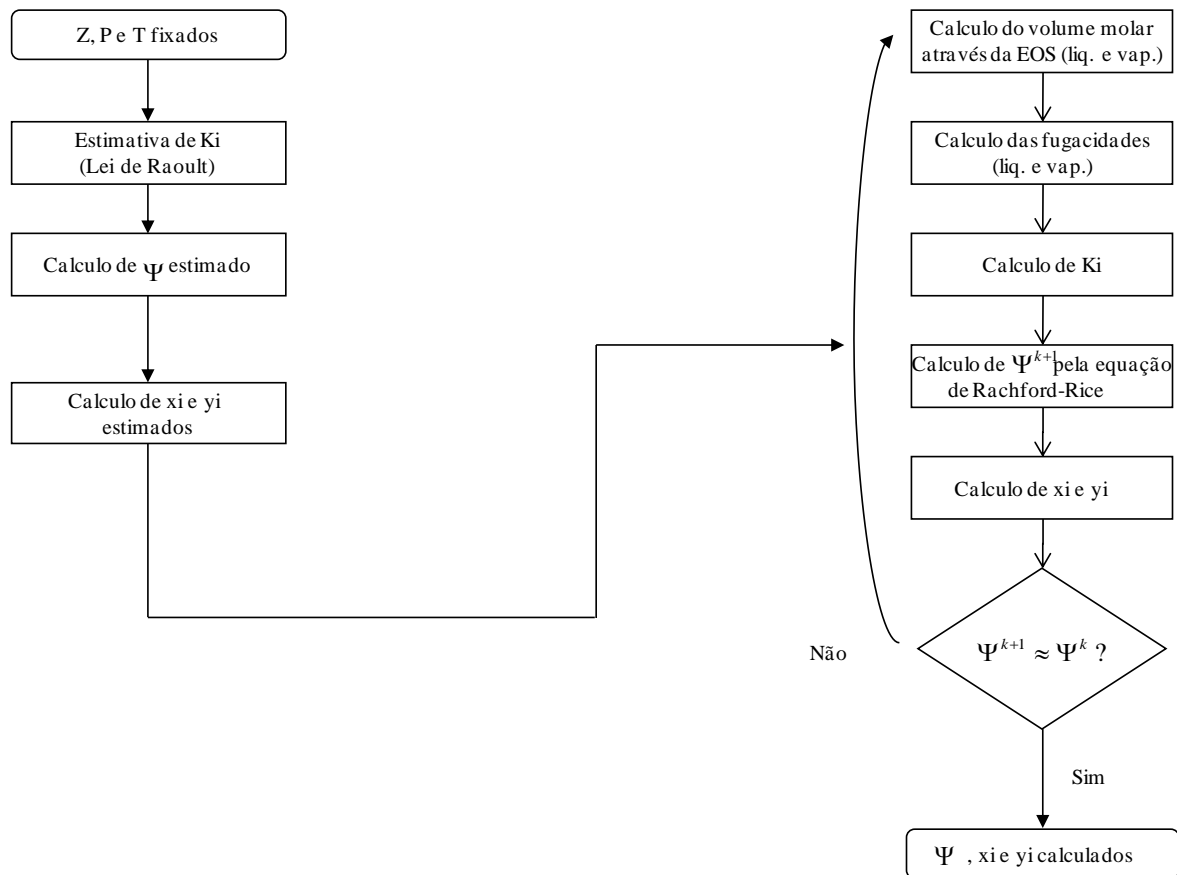


Figura 3 - Diagrama de blocos para o cálculo do *Flash* PT

3.3. Coluna

A modelagem de colunas de destilação é feita através de balanços materiais, balanços de energia e condições de equilíbrio para cada componente em cada estágio de equilíbrio.

A partir do seguinte esquema de uma coluna de destilação genérica:

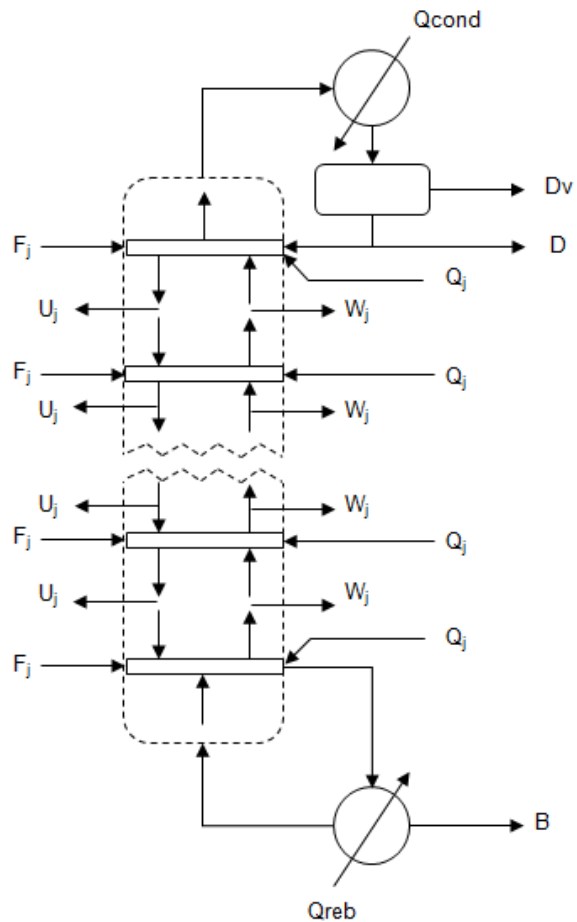


Figura 4 - Esquema de uma coluna de destilação

Foram feitas as seguintes simplificações:

- Estágios de equilíbrio ideais;
- Não há retiradas laterais (U_j e W_j);
- Condensador total;
- Pressão constante ao longo da coluna;
- Estágios adiabáticos ($Q_j = 0$).

Logo, a partir destas simplificações, um estágio de equilíbrio j pode representado por:

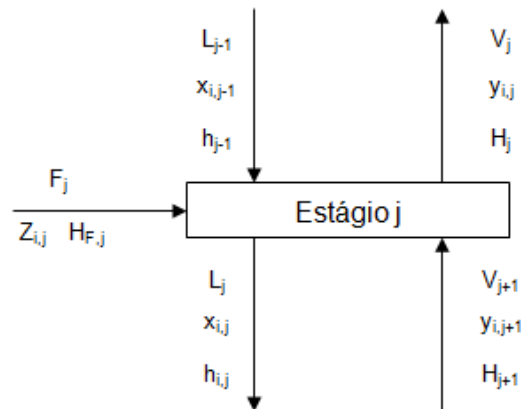


Figura 5 - Esquema de um estágio de equilíbrio

Há diversos algoritmos de resolução de problemas de destilação, tais como: Método *inside out*, matriciais, Newton global, *bubble-point*, Relaxação, entre outros. Optou-se por utilizar o método de Ketchum, que é uma variação do método de Newton global e da relaxação.

3.3.1. Método de Ketchum

O método de proposto por Ketchum (Ketchum, 1979) combina os algoritmos da Relaxação e de Newton-Raphson, eliminando as dificuldades e problemas encontrados no seu uso separado. Segue abaixo a aplicação do método de Ketchum para a modelagem de uma coluna genérica e multicomponente.

A coluna a ser resolvida possui NP estágios de equilíbrio e um número de alimentações que pode variar entre 1 e NP. Não são consideradas injeções laterais de vapor. A mistura a ser separada é composta por N_c componentes e a fase líquida uma solução ideal.

As variáveis a serem determinadas para cada prato são: temperatura (T), vazões de líquido e de vapor (L e V , respectivamente) e concentrações dos componentes na fase líquida (x_i). Além destas, são incógnitas a corrente de refluxo (L_D) e a vazão de destilado. O número total de variáveis a serem determinadas é, portanto,

$$NP.(N_c + 3) + 2 = N_v$$

Segue abaixo, as equações da soma e o equacionamento dos balanços de massa global e por componente e de energia.

Equacionamento

- Primeiro prato

Balanço de massa global:

$$M_1 = \tilde{L}_D + \tilde{V}_2 - \tilde{L}_1 - \tilde{V}_1 + \tilde{F}_1 = \frac{d\tilde{U}_1}{dt}$$

Equação 12 - Balanço de massa global para o primeiro prato (transiente)

Balanço de massa por componente:

$$g_{i,1} = \tilde{x}_{i,D} \cdot \tilde{L}_D + \tilde{x}_{i,2} \cdot \tilde{K}_{i,2} \cdot \tilde{V}_2 - \tilde{x}_{i,1} \cdot \tilde{L}_1 - \tilde{x}_{i,1} \cdot \tilde{K}_{i,1} \cdot \tilde{V}_1 + \tilde{F}_1 \cdot \tilde{z}_{i,1} = \tilde{U}_1 \frac{d\tilde{x}_{i,1}}{dt}$$

Equação 13 - Balanço de massa por componente para o primeiro prato (transiente)

Balanço de energia:

$$E_1 = \tilde{L}_D \cdot \tilde{h}_D + \tilde{V}_2 \cdot \tilde{H}_2 - \tilde{L}_1 \cdot \tilde{h}_1 - \tilde{V}_1 \cdot \tilde{H}_1 + \tilde{F}_1 \cdot \tilde{h}_1 = \tilde{C}_{p_1} \cdot \tilde{U}_1 \cdot \frac{dT_1}{dt}$$

Equação 14 - Balanço de energia para o primeiro prato (transiente)

Equação da soma:

$$S_1 = \sum_{i=1}^c \tilde{x}_{i,1} = 1$$

Equação 15 - Equação da soma para o primeiro prato

- Pratos intermediários (1 < j < N)

Balanço de massa global:

$$M_j = \tilde{L}_D + \tilde{V}_2 - \tilde{L}_1 - \tilde{V}_1 + \tilde{F}_1 = \frac{d\tilde{U}_j}{dt}$$

Equação 16 - Balanço de de massa global para pratos intermediários (transiente)

Balanço de massa por componente:

$$g_{i,j} = \tilde{x}_{i,j-1} \cdot \tilde{L}_{j-1} + \tilde{x}_{i,j+1} \cdot \tilde{K}_{i,j+1} \cdot \tilde{V}_{j+1} - \tilde{x}_{i,j} \cdot \tilde{L}_j - \tilde{x}_{i,j} \cdot \tilde{K}_{i,j} \cdot \tilde{V}_j + \tilde{F}_j \cdot \tilde{z}_{i,j} = \tilde{U}_j \frac{d\tilde{x}_{i,j}}{dt}$$

Equação 17 - Balanço de massa por componente para pratos intermediários (transiente)

Balanço de energia:

$$E_j = \tilde{L}_{j-1} \cdot \tilde{h}_{j-1} + \tilde{V}_{j+1} \cdot \tilde{H}_{j+1} - \tilde{L}_j \cdot \tilde{h}_j - \tilde{V}_j \cdot \tilde{H}_j + \tilde{F}_j \cdot \tilde{h}_j = \tilde{C}_{p_1} \cdot \tilde{U}_1 \cdot \frac{dT_j}{dt}$$

Equação 18 - Balanço de energia para pratos intermediários (transiente)

Equação da soma:

$$S_j = \sum_{i=1}^c \tilde{x}_{i,j} = 1$$

Equação 19 - Equação da soma

- Refervedor (Prato N)

Balanço de massa global:

$$M_N = \tilde{L}_{N-1} - \tilde{L}_N - \tilde{V}_N + \tilde{F}_N = \frac{d\tilde{U}_N}{dt}$$

Equação 20 - Balanço de massa global para o último prato (transiente)

Balanço de massa por componente:

$$g_{i,N} = \tilde{x}_{i,N-1} \cdot \tilde{L}_{N-1} - \tilde{x}_{i,N} \cdot \tilde{L}_N - \tilde{x}_{i,N} \cdot K_{i,N} \cdot \tilde{V}_N + \tilde{F}_N \cdot \tilde{z}_{i,N} = \tilde{U}_N \frac{d\tilde{x}_{i,N}}{dt}$$

Equação 21 - Balanço de massa por componente para o último prato (transiente)

Balanço de energia:

$$E_N = \tilde{L}_{N-1} \cdot \tilde{h}_{N-1} - \tilde{L}_N \cdot \tilde{h}_N - \tilde{V}_N \cdot \tilde{H}_N + \tilde{F}_N \cdot \tilde{h}_N + Q_R = \tilde{C}_{p,N} \cdot \tilde{U}_N \cdot \frac{dT_N}{dt}$$

Equação 22 - Balanço de energia para o último prato (transiente)

Equação da soma:

$$S_N = \sum_{i=1}^c \tilde{x}_{i,N} = 1$$

Equação 23 - Equação da soma

De forma a resolver estas equações, foi utilizado o método de Euler implícito, segundo o qual:

$$\tilde{x}_{i,j}^{t+\Delta t} = \tilde{x}_{i,j}^t + \Delta t \cdot \left(\frac{d\tilde{x}_{i,j}}{dt} \right)^{t+\Delta t} \therefore \left(\frac{d\tilde{x}_{i,j}}{dt} \right)^{t+\Delta t} = \frac{\tilde{x}_{i,j}^{t+\Delta t} - \tilde{x}_{i,j}^t}{\Delta t}$$

Equação 24 - Método de Euler implícito (composição)

$$\tilde{T}_j^{t+\Delta t} = \tilde{T}_j^t + \Delta t \cdot \left(\frac{d\tilde{T}_j}{dt} \right)^{t+\Delta t} \therefore \left(\frac{d\tilde{T}_j}{dt} \right)^{t+\Delta t} = \frac{\tilde{T}_j^{t+\Delta t} - \tilde{T}_j^t}{\Delta t}$$

Equação 25 - Método de Euler implícito (temperatura)

Sendo, também, o fator de relaxação definido por:

$$\theta = \frac{\Delta t}{\tilde{U}}$$

Considerando que o volume de líquido de cada prato (\tilde{U}) é independente do tempo, tem-se que $\frac{d\tilde{U}_j}{dt} = 0$.

Substituindo a Equação 24 e a Equação 25 na Equação 12 a Equação 23, obteve-se:

- Primeiro prato

Balanço de massa global:

$$M_1 = \tilde{L}_D^{t+\Delta t} + \tilde{V}_2^{t+\Delta t} - \tilde{L}_1^{t+\Delta t} - \tilde{V}_1^{t+\Delta t} + \tilde{F}_1^{t+\Delta t} = 0$$

Equação 26 - Balanço de massa para o primeiro prato (Ketchum)

Balanço de massa por componente:

$$g_{i,1} = \theta \left[\tilde{x}_{i,D}^{t+\Delta t} \cdot \tilde{L}_D^{t+\Delta t} + \tilde{x}_{i,2}^{t+\Delta t} \cdot \tilde{K}_{i,2}^{t+\Delta t} \cdot \tilde{V}_2^{t+\Delta t} - \tilde{x}_{i,1}^{t+\Delta t} \cdot \tilde{L}_1^{t+\Delta t} - \tilde{x}_{i,1}^{t+\Delta t} \cdot \tilde{K}_{i,1}^{t+\Delta t} \cdot \tilde{V}_1^{t+\Delta t} + \tilde{F}_1^{t+\Delta t} \cdot \tilde{z}_{i,1}^{t+\Delta t} \right] - \tilde{x}_{i,1}^{t+\Delta t} + \tilde{x}_{i,1}^t = 0$$

Equação 27 - Balanço de massa por componente para o primeiro prato (Ketchum)

Balanço de energia:

$$E_1 = \theta \left[\tilde{L}_D^{t+\Delta t} \cdot \tilde{h}_D^{t+\Delta t} + \tilde{V}_2^{t+\Delta t} \cdot \tilde{H}_2^{t+\Delta t} - \tilde{L}_1^{t+\Delta t} \cdot \tilde{h}_1^{t+\Delta t} - \tilde{V}_1^{t+\Delta t} \cdot \tilde{H}_1^{t+\Delta t} + \tilde{F}_1^{t+\Delta t} \cdot \tilde{h}_1^{t+\Delta t} \right] - \tilde{C}p_1^{t+\Delta t} \cdot (\tilde{T}_1^{t+\Delta t} - \tilde{T}_1^t) = 0$$

Equação 28 - Balanço de energia para o primeiro prato (Ketchum)

Equação da soma:

$$S_1 = \sum_{i=1}^c \tilde{x}_{i,1}^{t+\Delta t} = 1$$

Equação 29 - Equação da soma (Ketchum)

- Pratos intermediários (1<j<N)

Balanço de massa global:

$$M_j = \tilde{L}_{j-1}^{t+\Delta t} + \tilde{V}_{j+1}^{t+\Delta t} - \tilde{L}_j^{t+\Delta t} - \tilde{V}_j^{t+\Delta t} + \tilde{F}_j^{t+\Delta t} = 0$$

Equação 30 - Balanço de massa global para pratos intermediários (Ketchum)

Balanço de massa por componente:

$$g_{i,j} = \theta \left[\tilde{x}_{i,j-1}^{t+\Delta t} \cdot \tilde{L}_{j-1}^{t+\Delta t} + \tilde{x}_{i,j+1}^{t+\Delta t} \cdot \tilde{K}_{i,j+1}^{t+\Delta t} \cdot \tilde{V}_{j+1}^{t+\Delta t} - \tilde{x}_{i,j}^{t+\Delta t} \cdot \tilde{L}_j^{t+\Delta t} - \tilde{x}_{i,j}^{t+\Delta t} \cdot \tilde{K}_{i,j}^{t+\Delta t} \cdot \tilde{V}_j^{t+\Delta t} + \tilde{F}_j^{t+\Delta t} \cdot \tilde{z}_{i,j}^{t+\Delta t} \right] - \tilde{x}_{i,j}^{t+\Delta t} + \tilde{x}_{i,j}^t = 0$$

Equação 31 - Balanço de massa por componente para pratos intermediários (Ketchum)

Balanço de energia:

$$E_j = \theta \left[\tilde{L}_{j-1}^{t+\Delta t} \cdot \tilde{h}_{j-1}^{t+\Delta t} + \tilde{V}_{j+1}^{t+\Delta t} \cdot \tilde{H}_{j+1}^{t+\Delta t} - \tilde{L}_j^{t+\Delta t} \cdot \tilde{h}_j^{t+\Delta t} - \tilde{V}_j^{t+\Delta t} \cdot \tilde{H}_j^{t+\Delta t} + \tilde{F}_j^{t+\Delta t} \cdot \tilde{h}_j^{t+\Delta t} \right] - \tilde{Cp}_j^{t+\Delta t} \cdot (\tilde{T}_j^{t+\Delta t} - \tilde{T}_j^t) = 0$$

Equação 32 - Balanço de energia para pratos intermediários (Ketchum)

Equação da soma:

$$S_j = \sum_{i=1}^c \tilde{x}_{i,j}^{t+\Delta t} = 1$$

Equação 33 – Equação da soma para pratos intermediários (Ketchum)

- Refervedor (Prato N)

Balanço de massa global:

$$M_N = \tilde{L}_{N-1}^{t+\Delta t} - \tilde{L}_N^{t+\Delta t} - \tilde{V}_N^{t+\Delta t} + \tilde{F}_N^{t+\Delta t} = 0$$

Equação 34 - Balanço de massa global para o último prato (Ketchum)

Balanço de massa por componente:

$$g_{i,N} = \theta \left[\tilde{x}_{i,N-1}^{t+\Delta t} \cdot \tilde{L}_{N-1}^{t+\Delta t} - \tilde{x}_{i,N}^{t+\Delta t} \cdot \tilde{L}_N^{t+\Delta t} - \tilde{x}_{i,N}^{t+\Delta t} \cdot \tilde{K}_{i,N}^{t+\Delta t} \cdot \tilde{V}_N^{t+\Delta t} + \tilde{F}_N^{t+\Delta t} \cdot \tilde{z}_{i,N}^{t+\Delta t} \right] - \tilde{x}_{i,N}^{t+\Delta t} + \tilde{x}_{i,N}^t = 0$$

Equação 35 - Balanço de massa por componente para o último prato (Ketchum)

Balanço de energia:

$$E_N = \theta \left[\tilde{L}_{N-1}^{t+\Delta t} \cdot \tilde{h}_{N-1}^{t+\Delta t} - \tilde{L}_N^{t+\Delta t} \cdot \tilde{h}_N^{t+\Delta t} - \tilde{V}_N^{t+\Delta t} \cdot \tilde{H}_N^{t+\Delta t} + \tilde{F}_N^{t+\Delta t} \cdot \tilde{h}_N^{t+\Delta t} + \tilde{Q}_R^{t+\Delta t} \right] - \tilde{Cp}_N^{t+\Delta t} \cdot (\tilde{T}_N^{t+\Delta t} - \tilde{T}_N^t) = 0$$

Equação 36 - Balanço de Energia para o último prato (Ketchum)

Equação da soma:

$$S_N = \sum_{i=1}^c \tilde{x}_{i,N}^{t+\Delta t} = 1$$

Equação 37 - Equação da soma para o último prato (Ketchum)

Em cada prato, há $N_c + 3$ equações a serem resolvidas, totalizando $NP \cdot (N_c + 3)$ equações para a coluna. Calculando o número de graus de liberdade deste sistema:

$$GL = \underbrace{NP \cdot (N_c + 3) + 2}_{\text{Variáveis}} - \underbrace{NP \cdot (N_c + 3)}_{\text{Equações}}$$

$$GL = 2$$

Portanto, devem-se especificar duas variáveis para a coluna, sendo que o equacionamento deve ser escrito de maneira diferente de acordo com esta escolha.

No caso apresentado neste trabalho, escolheu-se especificar a razão de refluxo (L_D/D) e a vazão de destilado (D). O valor da vazão de fundo (B) é encontrado através de um balanço global na coluna. A consequência de se ter estas variáveis especificadas, é a de que o valor de V_1 e L_{NP} estão determinados.

$$V_1 = L_D + D \Rightarrow V_1 = R \cdot (D + 1)$$

$$L_{NP} = B$$

Para este caso, a equação do balanço global do primeiro prato (**Equação 26**) foi substituída pela especificação de V_1 e o balanço de energia do último prato (**Equação 36**) pela especificação de L_{NP} .

O sistema de equações formado acima é resolvido pelo método de Ketchum, descrito no Item 3.3.2.

O incremento de tempo é representado pelo valor atribuído ao fator de relaxação e quanto menor for o intervalo de tempo escolhido, menores são as mudanças nos perfis de temperatura, vazão e composição e mais exata torna-se a simulação do estado não-estacionário. Independentemente do valor escolhido para o intervalo de tempo, porém, é realizada apenas uma iteração do método de Newton-Raphson.

Este método é eficiente por duas razões principais (Ketchum, 1979):

- As alterações em uma variável influenciam e são influenciadas pelas alterações de todas as outras variáveis;
- A combinação dos dois métodos possibilita o amortecimento do método de Newton-Raphson e evita sua instabilidade particularmente quando os valores iniciais não são próximos à solução.

Para que essa estabilidade fosse garantida, também foi necessário que se limitassem as taxas de variação dos perfis de vazão, composição e temperatura, o que também fez com que o grau de amortização do método não fosse tão elevado quanto seria para a implementação do Método de Newton-Raphson não combinado ao da Relaxação. As faixas adotadas para a variação dos perfis foram:

$$0,5.L_{inicial} < L < 1,5.L_{inicial}$$

$$0,5.V_{inicial} < V < 1,5.V_{inicial}$$

$$T_{inicial} - 20K < T < T_{inicial} + 20K$$

$$x_{inicial} - 0,1 < x < x_{inicial} + 0,1$$

Caso os valores encontrados estejam acima das faixas determinadas, são utilizados os limites superiores das restrições. Caso estejam abaixo, são utilizados os limites inferiores.

3.3.2. Algoritmo

Na figura Figura 6 está apresentado o algoritmo de resolução da coluna de destilação pelo método de Ketchum.

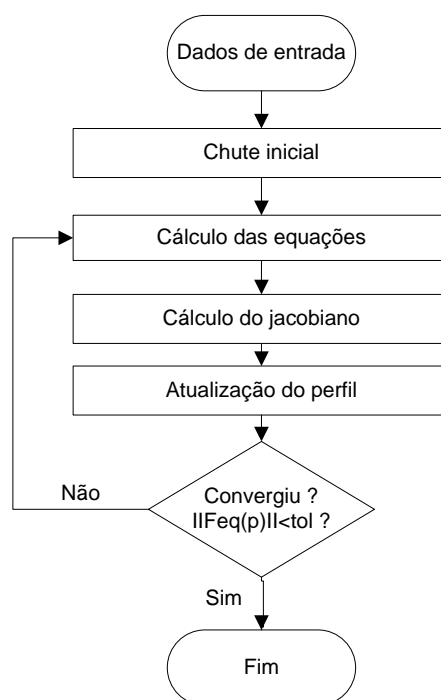


Figura 6 - Diagrama de blocos do método de Ketchum

O detalhamento de cada uma das etapas é descrito a seguir:

Dados de entrada

Os seguintes dados de entrada são lidos:

- componentes do sistema;

- pressão da coluna;
- número de estágios;
- razão de refluxo;
- vazão de destilado;
- correntes de alimentação;
- pratos de alimentação.

Para cada corrente de alimentação é, primeiramente, realizado um cálculo *Flash* PT na pressão da coluna e temperatura da própria corrente. A fração líquida é adicionada ao prato de alimentação e a fração de vapor é alimentada no prato imediatamente acima.

Estimativa Inicial

O método de Ketchum é baseado no algoritmo de Newton-Raphson e, portanto, para se garantir a convergência, é necessária a utilização de uma estimativa inicial próxima à solução.

Para esta etapa, será utilizado o equacionamento convencional para um estágio de equilíbrio (estado estacionário):

Balanço por componente:

$$1^{\circ} \text{ prato: } \tilde{x}_{i,D} \cdot \tilde{L}_D + \tilde{V}_2 \cdot K_{i,2} \cdot \tilde{x}_{i,2} - \tilde{x}_{i,j} \cdot \tilde{L}_1 + \tilde{V}_1 \cdot K_{i,1} \cdot \tilde{x}_{i,1} + \tilde{F}_1 \cdot \tilde{z}_{i,1} = 0$$

Equação 38 - Balanço por componente para o primeiro prato (Estimativa inicial)

$$2^{\circ} \text{ prato até NP - 1: } \tilde{x}_{i,j-1} \cdot \tilde{L}_{j-1} + \tilde{V}_{j+1} \cdot K_{i,j+1} \cdot \tilde{x}_{i,j+1} - \tilde{x}_{i,j} \cdot \tilde{L}_j + \tilde{V}_j \cdot K_{i,j} \cdot \tilde{x}_{i,j} + \tilde{F}_j \cdot \tilde{z}_{i,j} = 0$$

Equação 39 - Balanço por componente para pratos intermediários (Estimativa inicial)

$$\text{Último prato: } \tilde{x}_{i,NP-1} \cdot \tilde{L}_{NP-1} - \tilde{x}_{i,B} \cdot \tilde{L}_B - \tilde{V}_{NP} \cdot K_{i,NP} \cdot \tilde{x}_{i,NP} + \tilde{F}_{NP} \cdot \tilde{z}_{i,NP} = 0$$

Equação 40 - Balanço por componente para o último prato (Estimativa inicial)

Balanço de massa global:

$$1^{\circ} \text{ prato: } \tilde{L}_D + \tilde{V}_2 - \tilde{L}_1 + \tilde{V}_1 + \tilde{F}_1 = 0$$

Equação 41 - Balanço de massa global para o primeiro prato (Estimativa inicial)

$$2^{\circ} \text{ prato até NP-1: } \tilde{L}_{j-1} + \tilde{V}_{j+1} - \tilde{L}_j + \tilde{V}_j + \tilde{F}_j = 0$$

Equação 42 - Balanço de massa global para pratos intermediários (Estimativa inicial)

$$\text{Último prato: } \tilde{L}_{NP-1} - \tilde{L}_B - \tilde{V}_{NP} + \tilde{F}_{NP} = 0$$

Equação 43 - Balanço de massa global para o último prato (Estimativa inicial)

Balanço de energia:

$$1^{\circ} \text{ prato: } \tilde{h}_D \cdot \tilde{L}_D + \tilde{H}_2 \cdot \tilde{V}_2 - \tilde{h}_1 \cdot \tilde{L}_1 + \tilde{H}_1 \cdot \tilde{V}_1 + \tilde{H}_{F1} \cdot \tilde{F}_1 = 0$$

Equação 44 - Balanço de energia para o primeiro prato (Estimativa inicial)

$$2^{\circ} \text{ prato até NP-1: } \tilde{h}_{j-1} \cdot \tilde{L}_{j-1} + \tilde{H}_{j+1} \cdot \tilde{V}_{j+1} - \tilde{h}_j \cdot \tilde{L}_j + \tilde{H}_j \cdot \tilde{V}_j + \tilde{H}_{Fj} \cdot \tilde{F}_j = 0$$

Equação 45 - Balanço de energia para pratos intermediários (Estimativa inicial)

$$\text{Último prato: } \tilde{h}_{NP-1} \cdot \tilde{L}_{NP-1} - \tilde{h}_B \cdot \tilde{L}_B - \tilde{H}_{NP} \cdot \tilde{V}_{NP} + \tilde{H}_{FNP} \cdot \tilde{F}_{NP} = 0$$

Equação 46 - Balanço de energia para o último prato (Estimativa inicial)

O diagrama de blocos que ilustra as etapas a serem realizadas para a determinação da estimativa inicial estão apresentados na Figura 7.

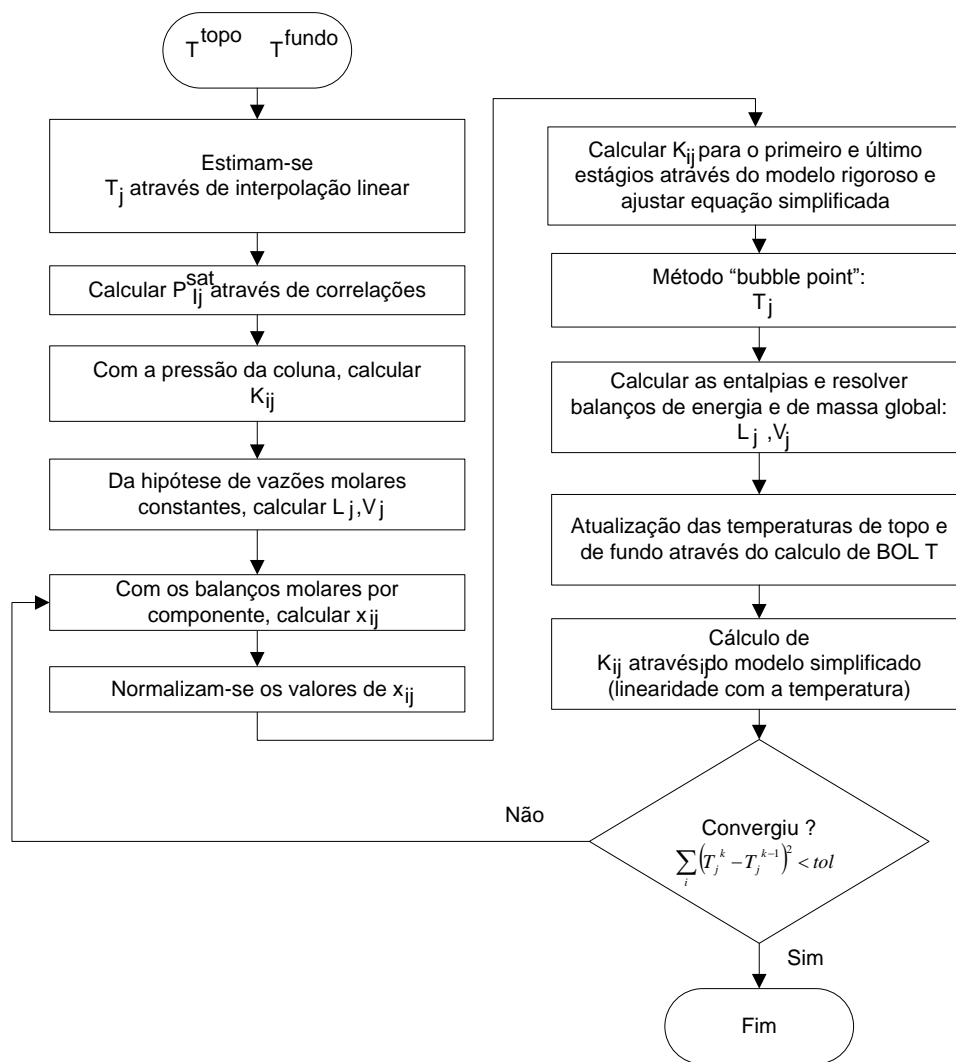


Figura 7 - Diagrama de blocos da estimativa inicial

As temperaturas do topo e do fundo iniciais são, respectivamente, as de ebulição do componente mais volátil e do componente mais pesado. As temperaturas dos outros estágios são determinadas a partir de uma interpolação linear (perfil linear de temperatura):

$$T_j = \frac{T_{fundo} - T_{topo}}{NP - 1} + T_{j-1}, \text{ para } 2 < j < NP$$

Através das equações de Antoine e Saul e Wagner (Item 3.1), calcula-se a pressão de saturação de cada componente na temperatura de cada prato. A razão entre esses valores e a pressão da coluna representa o valor da constante de equilíbrio (K) para cada componente em cada prato.

$$K_{i,j} = \frac{P_{i,j}^{sat}}{P}$$

Da hipótese de que as vazões molares são constantes (*“constant molar overflow”*), obtém-se os valores de L e V de cada estágio. Através dos balanços molares por componente e dos valores de L, V e K, podem ser determinadas as composições de cada prato (Equações 38, 39 e 40), resolvendo-se o sistema linear tridiagonal formado.

$$A = \begin{bmatrix} L_D \cdot x_D - L_1 - V_1 \cdot K_{i,1} & V_2 \cdot K_{i,2} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & L_{j-1} & -L_j - V_j \cdot K_{i,j} & V_{j+1} \cdot K_{i,j+1} & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 0 & L_{NP-1} & -L_{NP} - V_{NP} \cdot K_{i,NP} \end{bmatrix}$$

$$x = \begin{bmatrix} x_{i,1} \\ \cdot \\ x_{i,j} \\ \cdot \\ x_{i,NP} \end{bmatrix}$$

$$b = \begin{bmatrix} F_1 \cdot z_{i,1} \\ \cdot \\ F_j \cdot z_{i,j} \\ \cdot \\ F_{NP} \cdot z_{i,NP} \end{bmatrix}$$

Resolver $A \cdot x = b$ para cada i componente.

O sistema linear pode ser resolvido por métodos como, por exemplo, fatoração LU ou eliminação gaussiana. No caso do programa desenvolvido em linguagem C++, foi utilizada a fatoração LU.

Este perfil inicial (x, L, V e T) não é suficientemente próximo à resposta para que seja garantida a convergência e, portanto, essa estimativa deve ser refinada através de um método “*bubble point*” modificado.

Neste método, calculam-se as temperaturas de cada estágio através da solução direta da equação descrita no método BOL T (Item 3.2). Em seguida, são calculadas as composições de cada prato (balanços molares por componentes), L e V (balanços de energia e de massa global em cada prato).

Para a convergência da temperatura, esse método exige grandes esforços devido à não-linearidade das equações rigorosas da constante de equilíbrio. Porém, como nesta etapa da resolução é desejado apenas um perfil estimado da coluna, adota-se a hipótese de que a variação de K entre os estágios é linear com a temperatura.

Equação de K simplificada: $K_{i,j} = A_{i,j} + B_{i,j} \cdot T_j$, onde A e B são constantes ajustadas para a coluna. Este ajuste é feito através do cálculo do K_i para o primeiro e último estágios, através de um modelo rigoroso e posterior interpolação linear.

Equação de *bubble point*: $\sum_i K_{i,j} x_{i,j} = 1$

Substituindo a equação de K simplificada: $\sum_i (A_{i,j} + B_{i,j} \cdot T_j) \cdot x_{i,j} = 1$

Simplificando: $T_j = \frac{1 - \sum_i A_{i,j} \cdot x_{i,j}}{\sum_i B_{i,j} \cdot x_{i,j}}$

Com os valores de T calculados, calcula-se as entalpias do líquido e vapor de cada estágio, e resolver os balanços de massa global e de energia, em termos de L_j e V_j . Como já descrito no equacionamento do método de Ketchum, especificou-se a taxa de refluxo e a vazão de destilado sendo necessário, portanto, a substituição de alguma equação para forçar o valor de V_1 . Novamente, optou-se por substituir o balanço de massa global do primeiro prato. Estas equações irão formar um sistema linear, sendo resolvidos para obter L_j e V_j .

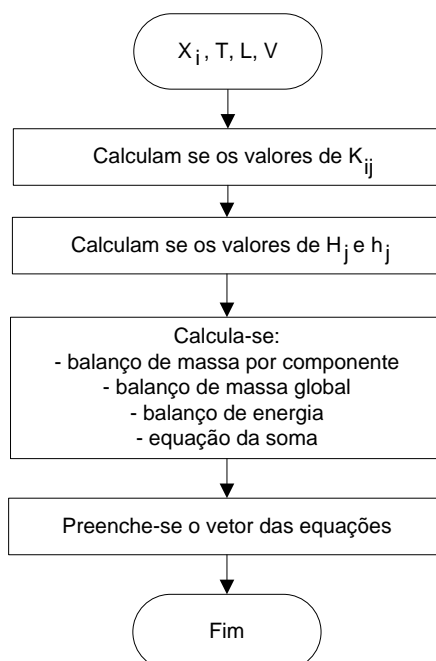
Após o cálculo dos valores de L_j e V_j , calculam-se os valores de K_{ij} em cada prato a partir da equação simplificada encontrada anteriormente e se recomeça o processo iterativo, com a resolução dos balanços de massa por componente.

Como critério de convergência deste algoritmo, adotou-se que a somatório dos erros ao quadrado das temperaturas de cada prato devem ser menores que uma tolerância pré-especificada.

$$\sum_i (T_j^k - T_j^{k-1})^2 < 10^{-7}$$

Calculo das equações

Com os valores de x e T da última interação, calculam-se os valores de K_{ij} , h_j e H_j através dos modelos rigorosos (Item 3.1). Com estes valores, calculam-se os valores das equações de cada prato (Equações 26 a 37), e os armazena em um vetor $\vec{F}(\vec{P}_k)$.



O agrupamento das equações e das incógnitas (se por prato, por tipo, etc) influência na forma do sistema a ser resolvido. O agrupamento por tipo de equações é computacionalmente mais eficiente para colunas com poucos pratos e muitos componentes. Já para colunas com muitos pratos e poucos componentes, o agrupamento por pratos é mais eficiente (Goldstein e Stanfield, 1970). Neste trabalho, portanto, optou-se por agrupar as equações por pratos.

$$\vec{F}(\vec{p}_k) = \begin{bmatrix} g_{1,1} \\ \dots \\ g_{Nc,1} \\ E_1 \\ M_1 \\ S_1 \\ \dots \\ \dots \\ g_{1,NP} \\ \dots \\ g_{Nc,NP} \\ E_{NP} \\ M_{NP} \\ S_{NP} \end{bmatrix}$$

Como as ordens de grandeza das equações diferem muito, é necessário normalizá-las, de forma a evitar instabilidade numérica. Para isso, na modelagem apresentada neste relatório, as equações dos balanços de massa global e por componente e de energia foram escritas de tal maneira que resultaram em uma fração cujo valor é igual a 1. A equação de soma não necessita de normalização, já que seu valor é 1. Seguem, para ilustração, as equações resultante para um prato qualquer j.

Balanço de massa global:

$$M_1 = \frac{\tilde{L}_D^{t+\Delta t} + \tilde{V}_2^{t+\Delta t} + \tilde{F}_1^{t+\Delta t}}{\tilde{L}_1^{t+\Delta t} + \tilde{V}_1^{t+\Delta t}} - 1 = 0$$

Equação 47 - Balanço de massa global normalizado

Balanço de massa por componente:

$$g_{i,j} = \frac{\tilde{x}_{i,j-1}^{t+\Delta t} \cdot \tilde{L}_{j-1}^{t+\Delta t} + \tilde{x}_{i,j+1}^{t+\Delta t} \cdot \tilde{K}_{i,j+1}^{t+\Delta t} \cdot \tilde{V}_{j+1}^{t+\Delta t} + \tilde{F}_j^{t+\Delta t} \cdot \tilde{z}_j^{t+\Delta t}}{\tilde{x}_{i,j}^{t+\Delta t} \cdot \tilde{L}_j^{t+\Delta t} + \tilde{x}_{i,j}^{t+\Delta t} \cdot \tilde{K}_{i,j}^{t+\Delta t} \cdot \tilde{V}_j^{t+\Delta t} + \frac{\tilde{x}_{i,j}^{t+\Delta t} - \tilde{x}_{i,j}^t}{\theta}} - 1 = 0$$

Equação 48 - Balanço de massa por componente normalizado

Balanço de energia:

$$E_j = \frac{\tilde{L}_{j-1}^{t+\Delta t} \cdot \tilde{h}_{j-1}^{t+\Delta t} + \tilde{V}_{j+1}^{t+\Delta t} \cdot \tilde{H}_{j+1}^{t+\Delta t} + \tilde{F}_j^{t+\Delta t} \cdot \tilde{h}_j^{t+\Delta t}}{\tilde{L}_j^{t+\Delta t} \cdot \tilde{h}_j^{t+\Delta t} + \tilde{V}_j^{t+\Delta t} \cdot \tilde{H}_j^{t+\Delta t} + \frac{\tilde{Cp}_j^{t+\Delta t} \cdot (T_j^{t+\Delta t} - T_j^t)}{\theta}} - 1 = 0$$

Equação 49 - Balanço de Energia normalizado

Cálculo do Jacobiano

O agrupamento das equações por estágios faz com que a matriz Jacobiana tenha a forma tridiagonal em blocos, pois as variáveis de um estágio (x, T, L e V) influenciam as equações do próprio estágio e a do logo acima e logo abaixo.

$$J = \begin{bmatrix} [..] & [..] & 0 & 0 & \cdot & \cdot & 0 \\ [..] & [..] & [..] & 0 & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & [..] & [..] & [..] & \cdot & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & [..] & [..] & [..] & 0 \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & [..] & [..] & [..] \\ 0 & \cdot & \cdot & 0 & 0 & [..] & [..] \end{bmatrix}$$

Onde [..] representa a sub-matriz das derivadas das equações de um prato pelas variáveis deste ou dos pratos vizinhos.

$$[..] = \begin{bmatrix} \frac{\partial g_{1,j}}{\partial x_{1,j}} & \dots & \frac{\partial g_{1,j}}{\partial x_{Nc,j}} & \frac{\partial g_{1,j}}{\partial T_j} & \frac{\partial g_{1,j}}{\partial L_j} & \frac{\partial g_{1,j}}{\partial V_j} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial g_{Nc,j}}{\partial x_{1,j}} & \dots & \frac{\partial g_{Nc,j}}{\partial x_{Nc,j}} & \frac{\partial g_{Nc,j}}{\partial T_j} & \frac{\partial g_{Nc,j}}{\partial L_j} & \frac{\partial g_{Nc,j}}{\partial V_j} \\ \frac{\partial E_j}{\partial x_{1,j}} & \dots & \frac{\partial E_j}{\partial x_{Nc,j}} & \frac{\partial E_j}{\partial T_j} & \frac{\partial E_j}{\partial L_j} & \frac{\partial E_j}{\partial V_j} \\ \frac{\partial M_j}{\partial x_{1,j}} & \dots & \frac{\partial M_j}{\partial x_{Nc,j}} & \frac{\partial M_j}{\partial T_j} & \frac{\partial M_j}{\partial L_j} & \frac{\partial M_j}{\partial V_j} \\ \frac{\partial S_j}{\partial x_{1,j}} & \dots & \frac{\partial S_j}{\partial x_{Nc,j}} & \frac{\partial S_j}{\partial T_j} & \frac{\partial S_j}{\partial L_j} & \frac{\partial S_j}{\partial V_j} \end{bmatrix}$$

Neste trabalho, as derivadas foram calculadas através da diferenciação numérica central.

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{f(x+h) - 2f(x) + f(x-h)}{h^2}, \text{ onde o passo é definido por: } h = x \cdot 10^{-7}$$

O cálculo do Jacobiano é a etapa da iteração que mais requer poder computacional, pois considerando que há $NP \cdot (N_c + 3)$ variáveis, serão necessários o calculo de $[NP \cdot (N_c + 3)]^2$ derivadas. Além disso, derivadas de balanços por componente dependem do valor de K, que requer um *loop* de convergência para o seu cálculo. Portanto, para um alto número de pratos ou componentes este cálculo torna-se impraticável.

Pode-se aproveitar o fato de grande parte da matriz jacobiana ser zero. Como um prato só irá afetar o prato acima e abaixo, pode-se reduzir o número de derivadas a serem calculadas. Outra maneira de agilizar o cálculo da matriz Jacobiana é utilizar o método de Broyden (ANEXO 2). Esse método atualiza os valores do Jacobiano, não sendo necessário recalculá-lo a cada passo da interação. No entanto, o método de Broyden admite que as funções são lineares no intervalo considerado, o que instabiliza o método de Newton-Raphson nas iterações iniciais. De forma a garantir a convergência, adotou-se como critério a atualização do

Jacobiano por Broyden quando a norma do erro for menor que a raiz da tolerância absoluta escolhida (10^{-7}).

Atualização do perfil

Com o Jacobiano calculado, utiliza-se a fórmula do método de Newton-Raphson para calcular o valor das variáveis da próxima iteração.

$$J(p^k)(\Delta p^k) = -F(x^k)$$

Resolvendo este sistema linear, obtém-se o perfil da próxima iteração.

$$p^{k+1} = p^k + \eta \cdot \Delta p^k, \text{ onde } \eta \text{ é o fator de amortecimento}$$

O critério de convergência do algoritmo é:

$$\|F(p^k)\| < 10^{-7}$$

De forma a acelerar e melhorar a estabilidade da convergência, pode-se utilizar um algoritmo de busca unidimensional para se encontrar um valor de η que reduza ao mínimo a norma do vetor de funções em cada passo da iteração. Este procedimento está descrito no Anexo 3.

Com o valor do fator de amortecimento calculado, obtém-se o perfil para a próxima iteração, reiniciando as etapas do algoritmo.

4. SIMULAÇÃO

4.1. Programa

Os algoritmos descritos no Item 3 foram implementados em linguagem C++. Para a manipulação de matrizes, vetores e a soluções de algumas equações, utilizou-se a biblioteca GSL¹ (GNU Scientific Library), um software livre contendo uma grande gama de funções matemáticas.

4.2. Equação de estado de Peng-Robinson

A Figura 8 ilustra as isotermas calculadas pelo modelo de Peng-Robinson para a mistura 0,5 propano, 0,3 n-butano e 0,2 n-hexano.

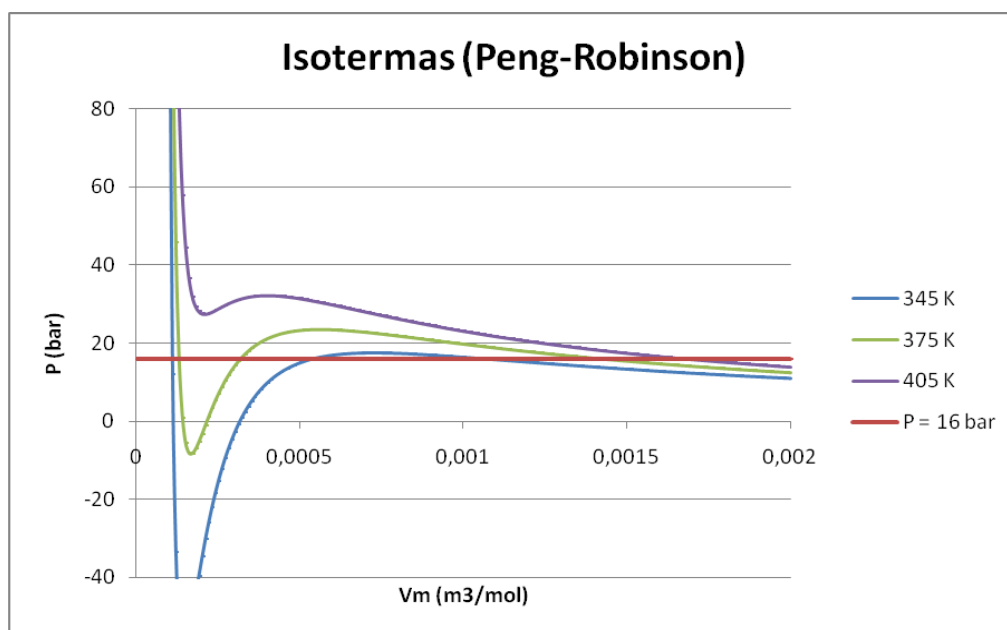


Figura 8 - Isotermas (Peng-Robinson)

Como pode ser observado nesta figura, para cada temperatura, existem três volumes molares para a pressão de 16 bar. O menor volume corresponde a fase

¹ <http://www.gnu.org/software/gsl/>

líquida e o maior, a fase vapor. O volume intermediário não tem sentido físico e é descartado.

É interessante ressaltar que gases reais a baixas pressões têm comportamentos semelhantes à de gases ideais. No caso do gás real, modelado por Peng-Robinson, este comportamento pode ser observado na Figura 10.

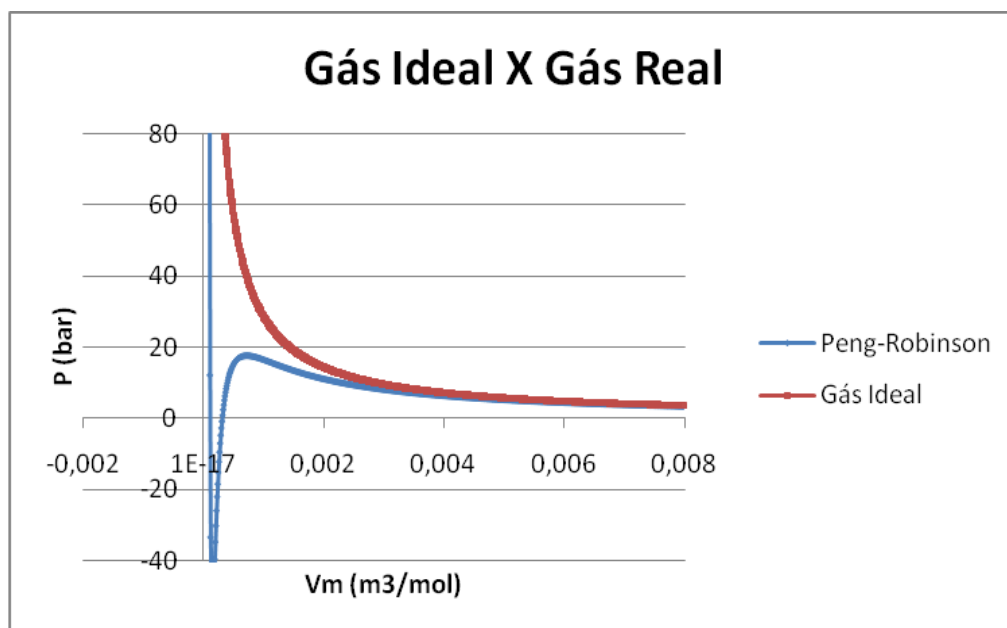


Figura 9 - Gás Ideal X Gás Real

4.3. Equilíbrio Líquido-Vapor

Com o objetivo de se validar o modelo desenvolvido para representar o equilíbrio líquido-vapor, os gráficos gerados pelo modelo (BOL P) foram comparados os dados experimentais registrados no (Kay, 1970). Obteve-se, para a mistura de propano e n-butano a 353,15 e 363,15 K:

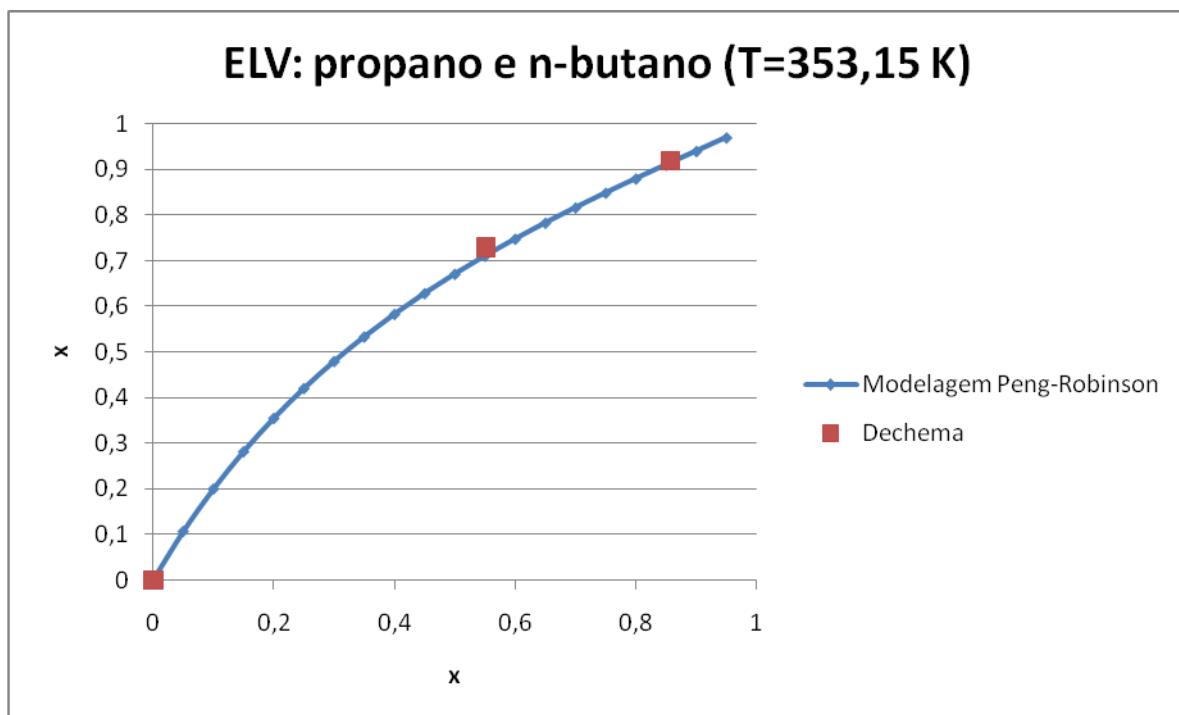


Figura 10 - Modelagem do ELV por Peng-Robinson (T = 353,15 K)

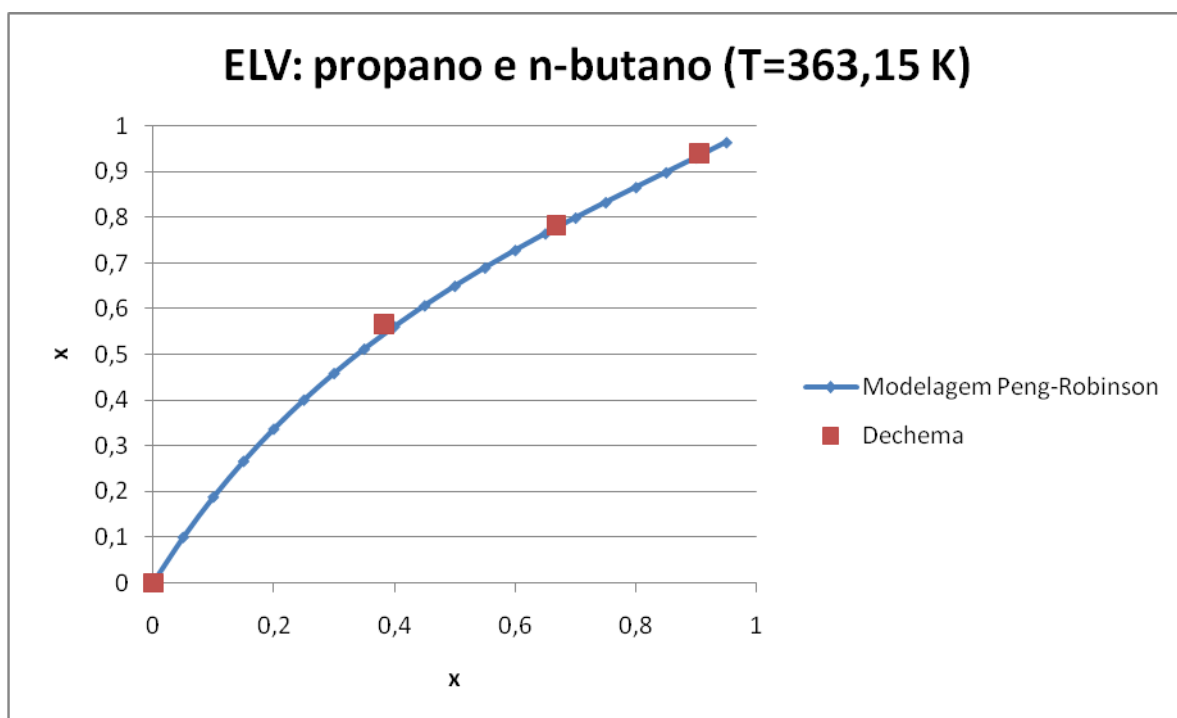


Figura 11 - Modelagem do ELV por Peng-Robinson (T = 363,15 K)

Como pode ser observado nas figuras acima, os modelos programados representam fielmente a realidade.

4.4. Coluna

A coluna escolhida para ser simulada foi uma depropanizadora cujas características são apresentadas a seguir:

Número de estágios de equilíbrio	31
Prato de Alimentação	16
Razão de Refluxo	4,6

Composição Alimentação	
Componente Fração molar (%)	
propeno	27,9428
propano	15,9014
isobutano	14,6235
isobuteno	18,4701
n-butano	9,1254
trans-buteno	13,9368

Alimentação		
Vazão	966258	mol/h
Temperatura	75	°C
Pressão	19	kgf/cm ² _g

Os resultados referentes à alguns pratos, obtidos através da simulação, estão registrados na tabela a seguir juntamente com os fornecidos pelo software comercial AspenPlus®.

Tabela 9 - Resultados da simulação

	Prato 1			Prato 8		
	Modelo	AspenPlus®	Desvio (%)	Modelo	AspenPlus®	Desvio (%)
propeno	0,578415	0,578428	0,00	0,247558	0,247404	0,06
propano	0,367130	0,366946	0,05	0,200874	0,199921	0,48
isobutano	0,035410	0,035363	0,13	0,280241	0,278498	0,63
isobuteno	0,016653	0,016598	0,33	0,200400	0,198583	0,92
n-butano	0,001042	0,001025	1,69	0,029568	0,029129	1,51
trans-buteno	0,001350	0,001641	17,73	0,041359	0,046466	10,99
T (K)	326,18	326,20	0,01	349,25	349,36	0,03
L x 10 ⁻⁴ (mol/h)	197,94	197,87	0,03	177,07	177,67	0,33
V x 10 ⁻⁴ (mol/h)	243,50	243,50	0,00	221,74	223,23	0,67

	Prato 24			Prato 31		
	Modelo	AspenPlus®	Desvio (%)	Modelo	AspenPlus®	Desvio (%)
propeno	0,010513	0,010788	2,55	0,000487	0,000506	3,84
propano	0,014478	0,014664	1,27	0,001127	0,001147	1,76
isobutano	0,314810	0,312817	0,64	0,250706	0,250739	0,01
isobuteno	0,346794	0,343905	0,84	0,329189	0,329214	0,01
n-butano	0,125317	0,124281	0,83	0,165556	0,165562	0,00
trans-buteno	0,188088	0,193544	2,82	0,252936	0,252831	0,04
T (K)	376,53	376,37	0,04	379,34	379,09	0,07
L x 10 ⁻⁴ (mol/h)	287,43	285,84	0,56	53,14	53,14	0,00
	233,61	232,04	0,68	234,29	232,52	0,76

Cargas térmicas			
	Modelo	AspenPlus®	Desvio (%)
Condensador (Wx10 ⁻⁴)	-818,23	-816,55	0,21
Refrervedor (Wx10 ⁻⁴)	861,75	860,73	0,12

Como pode ser observado nas tabelas acima, tanto as cargas térmicas quanto os perfis de temperatura, composição e vazão obtidos pelo modelo estão bastante próximos aos fornecidos pelo software AspenPlus®, o que comprova a validade do programa desenvolvido. As diferenças podem ser explicadas por pequenas diferenças nos valores de pressão e temperatura críticas utilizadas pelo software.

4.4.1. Avaliação dos perfis de temperatura, composição e vazão.

Seguem abaixo algumas análises importantes com relação aos perfis de temperatura, composição e vazão.

Temperatura

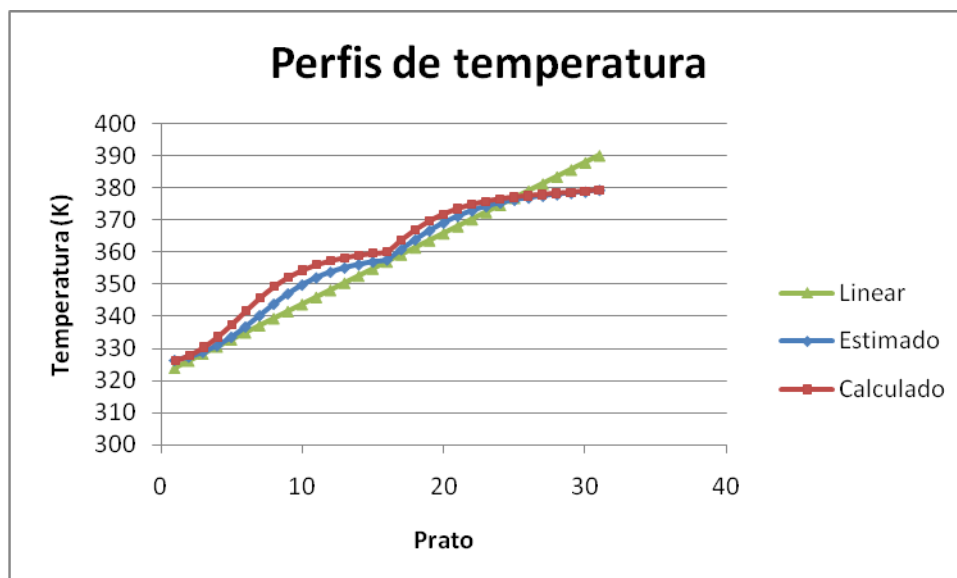


Figura 12 - Perfis de Temperatura

O perfil estimado é o referente à estimativa inicial e é obtido a partir do linear e do método bubble point modificado. Como pode ser observado na Figura 12, este perfil é bastante próximo ao calculado, o que evidencia a consistência das hipóteses adotadas de que a variação da constante de equilíbrio de cada componente é linear com a temperatura (Figura 13). Esta variação linear é devido a proximidade ao ideal da fase líquida e vapor.

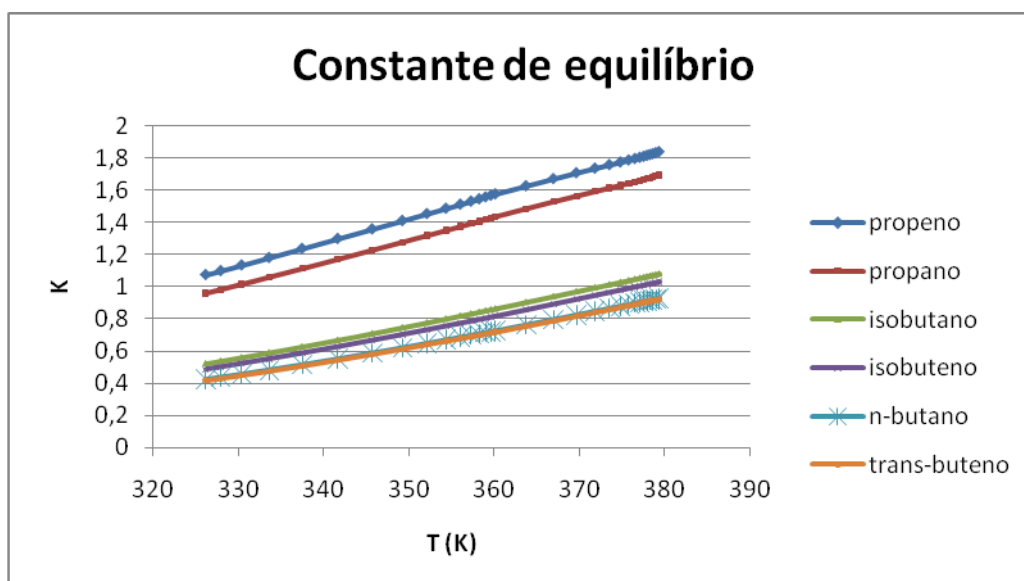


Figura 13 - Linearidade da Constante de Equilíbrio

Composição e vazão

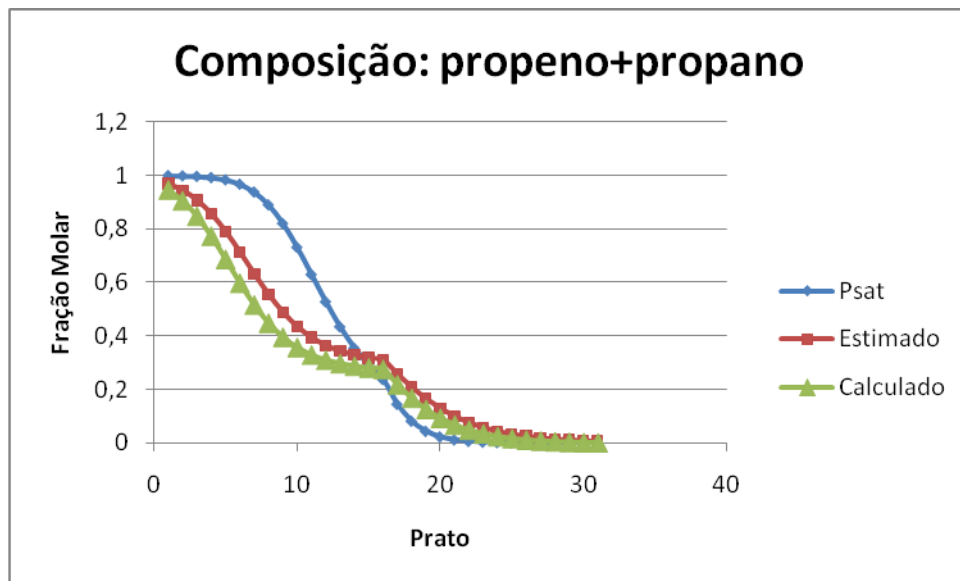


Figura 14 - Perfil de composição

O perfil de composição calculado através da pressão de saturação é consideravelmente diferente do real. Isso pode ser explicado pela linearidade do perfil da temperatura adotado para esta etapa da determinação da estimativa inicial.

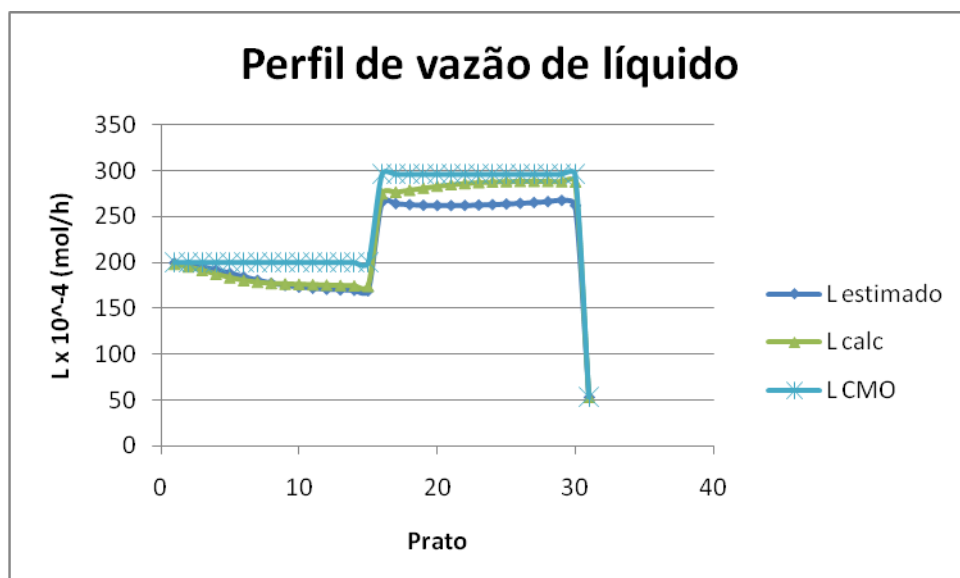


Figura 15 - Perfil de vazão de líquido

Há uma pequena diferença entre os perfis calculado e obtido pela hipótese de vazão constante (L CMO). Essa hipótese é resultado das considerações de que a

mistura tem calor sensível e de vaporização praticamente constante por todo o equipamento e de que o calor de mistura é desprezível (Kister, 1992).

Como o sistema em estudo é composto por uma mistura (propanos e butanos) com :

- massas moleculares e natureza dos componentes parecidas;
- entalpias de vaporização dos componentes parecidas;

Era esperado que a diferença observada fosse realmente pequena.

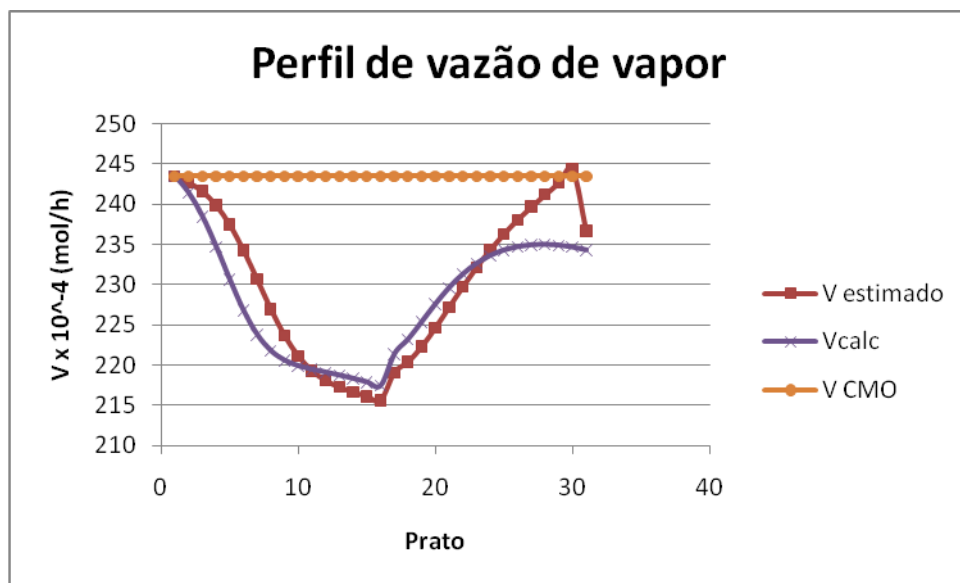


Figura 16 - Perfil de vazão de vapor

Assim como observado no perfil de vazão de líquido (Figura 15), os valores estimados e o calculados tem comportamento similar. No entanto, o valor calculado a partir da hipótese de vazão constante (V CMO) não representa o real. Isto pode ser explicado pelo fato de que essa hipótese não leva em consideração o efeito da alimentação líquida no prato 16, que perturba o perfil da vazão de vapor como observado na Figura 16.

4.4.2. Estudo dos parâmetros θ e η

O parâmetro θ é o fator de relaxação e os valores a ele atribuídos controlam o incremento de tempo, ou seja, controla o passo para a integração das equações no estado transiente. Quanto menor o seu valor, menores são as alterações nos perfis

de temperatura, vazão e composição e mais estável é a convergência. Porém, o número de iterações e o tempo necessário para a resposta ser alcançada são maiores. Maiores valores de teta resultam em uma convergência mais rápida e instável, aproximando-se do método de Newton Global (Ketchum, 1979).

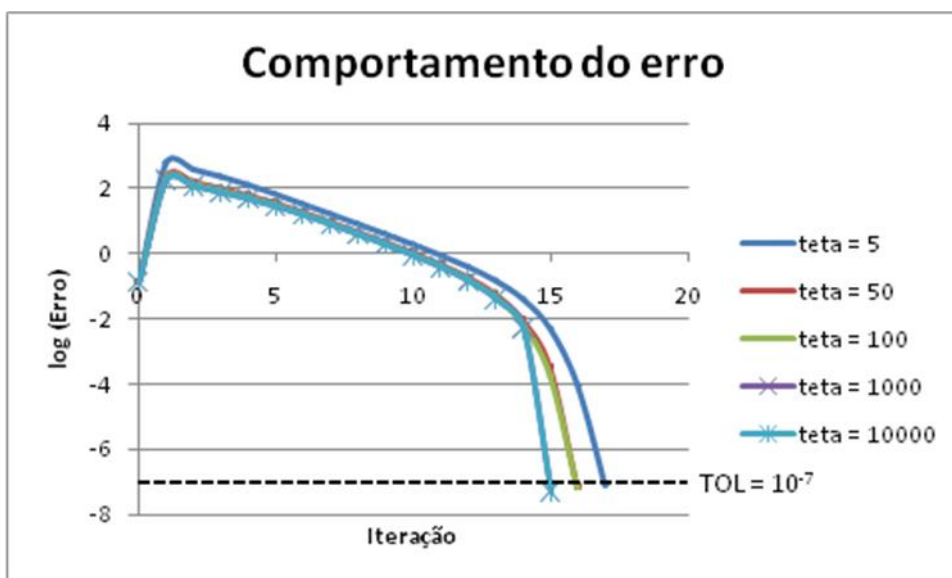


Figura 17 - Comportamento do erro

Como pode ser observado no gráfico, para um pequeno valor de teta (5), o método requer mais iterações para convergir e, que, com um aumento do valor deste parâmetro, o número de iterações diminui. No entanto, para valores altos, a diferença na velocidade do método é muito pequena, pois, como descrito acima, o método vai aproximando-se do método de Newton Global.

O parâmetro η é o fator de amortecimento ou aceleração do algoritmo de Newton-Raphson para a resolução de sistemas. Para a aceleração do método de Ketchum, foi implementada a busca unidimensional deste parâmetro conforme descrito no Item 3.3.2.

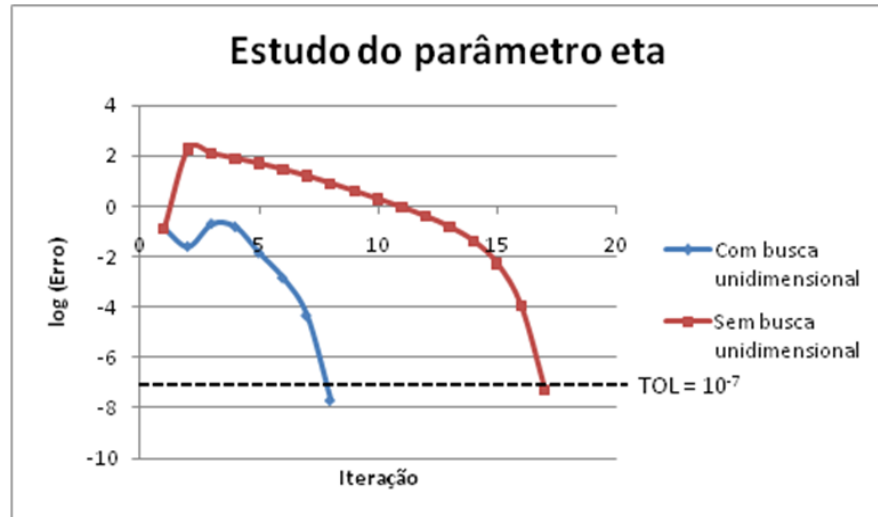


Figura 18 - Estudo da busca unidimensional

A busca unidimensional, além de diminuir o número de iterações pela metade, evitou o aparecimento de grandes erros no método de Ketchum, já que, a cada passo é determinado um valor de η que minimiza a função erro e impede a variação brusca das variáveis.

5. OTIMIZAÇÃO

5.1. Método

O método utilizado para a otimização foi o Método Generalizado do Gradiente Reduzido (“*Generalized Reduced Gradient*” - GRG).

Basicamente, este método utiliza-se de restrições lineares ou linearizadas (através da expansão de Taylor de 1ª ordem), define novas variáveis normais às restrições e expressa o gradiente (ou outra direção de busca do ponto ótimo) em termos dessa base normal (Edgar e Himmelblau, 1988).

Neste método, o problema a ser resolvido é:

$$\begin{array}{ll} \text{Minimizar } F(x) & x=[x_1 \ x_2 \ \dots \ x_n]^T \\ \text{Sujeita a } h_j(x)=0 & j = 1, \dots, m \\ & L_i \leq x_i \leq U_i \quad i = 1, \dots, m \end{array}$$

onde L_i e U_i são os limites respectivamente, inferior e superior de x_i .

L_i e U_i são considerados vetores separados pois são tratados diferentemente na determinação do tamanho do passo em uma direção de busca.

As restrições determinadas por desigualdades devem ser transformadas em igualdades através da soma ou subtração do quadrado de variáveis auxiliares. Assim, tem-se:

$$h_j(x) = g_j(x) - \sigma_j^2 = 0$$

A existência de m restrições lineares ou linearizadas reduz o número de graus de liberdade associados a x_i de n para $n-m$. Essa redução implica na redução do gradiente da função objetivo. Por exemplo, para o problema:

$$\begin{array}{l} \text{Minimizar } F(x_1, x_2) \\ \text{Sujeita a } h_j(x_1, x_2) = 0 \end{array}$$

Tem-se:

$$df(x) = \frac{\partial f(x)}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f(x)}{\partial x_2} dx_2$$

$$dh(x) = \frac{\partial h(x)}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial h(x)}{\partial x_2} dx_2 = 0$$

Considerando-se x_2 como a variável independente e se fazendo as devidas substituições, tem-se:

$$dx_1 = \frac{\partial h(x) / \partial x_2}{\partial h(x) / \partial x_1} dx_2$$

$$df(x) = - \left\{ \left[\frac{\partial f(x)}{\partial x_1} \right] \left[\frac{\partial f(x)}{\partial x_1} \right]^{-1} \left[\frac{\partial h(x)}{\partial x_2} \right] + \left[\frac{\partial f(x)}{\partial x_2} \right] \right\} dx_2$$

Equação 50 - Equação do gradiente reduzido

A Equação 50 corresponde ao chamado gradiente reduzido.

Neste caso, o gradiente reduzido contém apenas um elemento (é um escalar) pois existe apenas uma variável independente. Mas o número de elementos do gradiente reduzido depende do número de variáveis da função que se deseja otimizar e do número de restrições do problema.

5.2. Aplicação

Os custos envolvidos nas operações de destilação (consumo de energia no condensador e no refeedor) são bastante elevados devido à necessidade de vaporização e condensação da carga da coluna.

Para a coluna apresentada no item 4.4, foi proposto o aquecimento da corrente de entrada e a busca pelo refluxo e pela temperatura de alimentação ótimos.

Sendo:

Q_T = carga térmica do trocador de calor da alimentação;

Q_R = carga térmica do refeedor;

Q_C = carga térmica do condensador;

C_V = custo do vapor = 14,19 \$ / J (Turton, 2002)

C_A = custo da água de refrigeração = 4,43 \$ / J (Turton, 2002)

C_{op} = custo operacional.

Escolheu-se a seguinte função objetivo para ser minimizada:

$$C_{op} = (Q_T + Q_R).C_V - Q_C.C_A$$

Sujeita a:

Pureza do destilado $\geq 97\%$;

Temperatura da alimentação: $300 < T_f < 350$ K;

Restrição de refluxo: $1,5 < R < 5,5$.

A pureza do destilado foi definida como sendo a fração molar de propano e propeno na corrente de topo da coluna.

A restrição superior da temperatura da corrente de entrada foi definida com base na temperatura de ebulição desta corrente. A ebulição da corrente de entrada modifica os perfis da coluna e prejudica a pureza do destilado, assim, escolheu-se uma temperatura limite na qual a fração da corrente de alimentação vaporizada é pequena e aceitável para a operação do equipamento.

Estão ilustrados abaixo os comportamentos da pureza do produto final e da função objetivo de custo em função da temperatura da corrente de entrada e do refluxo:

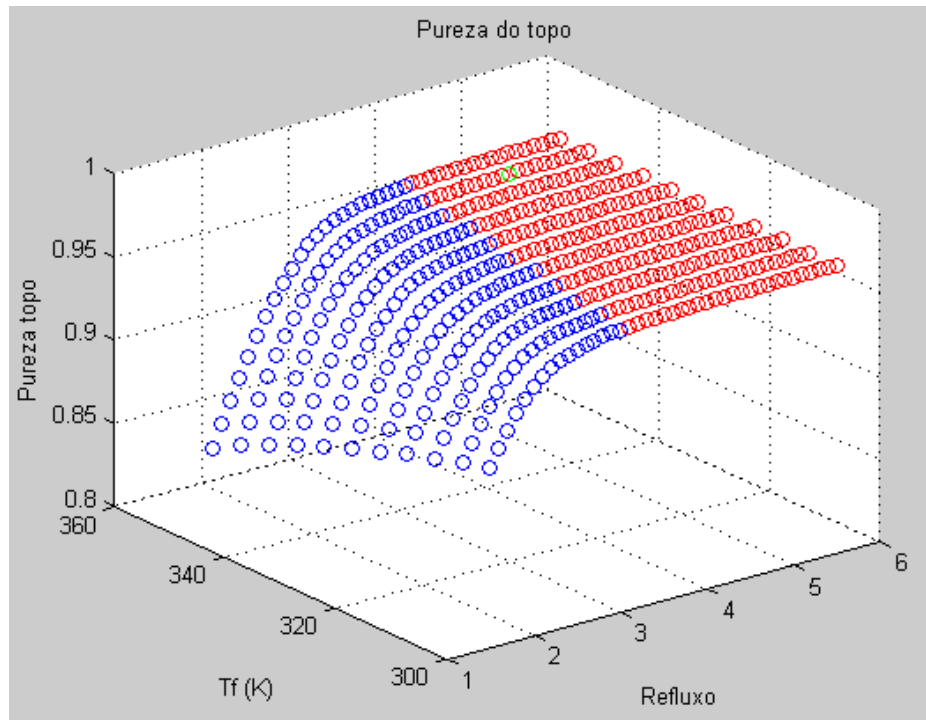


Figura 19 - Pureza do produto

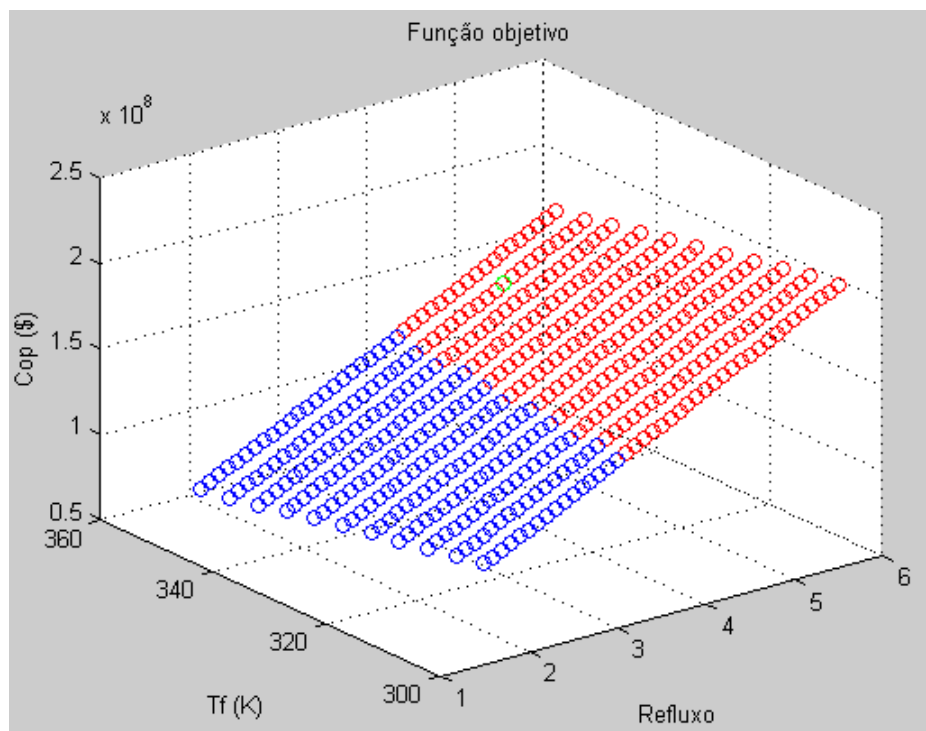


Figura 20 – Função objetivo de custo

Observação: os pontos representados com a cor verde mostram as condições normais de operação da coluna. Os pontos vermelhos são os viáveis (pureza acima da especificada) e os azuis os possíveis (domínio).

O gráfico da função objetivo (C_{op}) em função da temperatura da alimentação (T_f) e do refluxo (R) foi aproximado por um plano cuja equação é:

$$C_{op} = 270589231 + 26862633.R - 673860T_f$$

A restrição de pureza, se projetada no plano da função objetivo, pode ser aproximada por uma reta, como mostra a Figura 21.

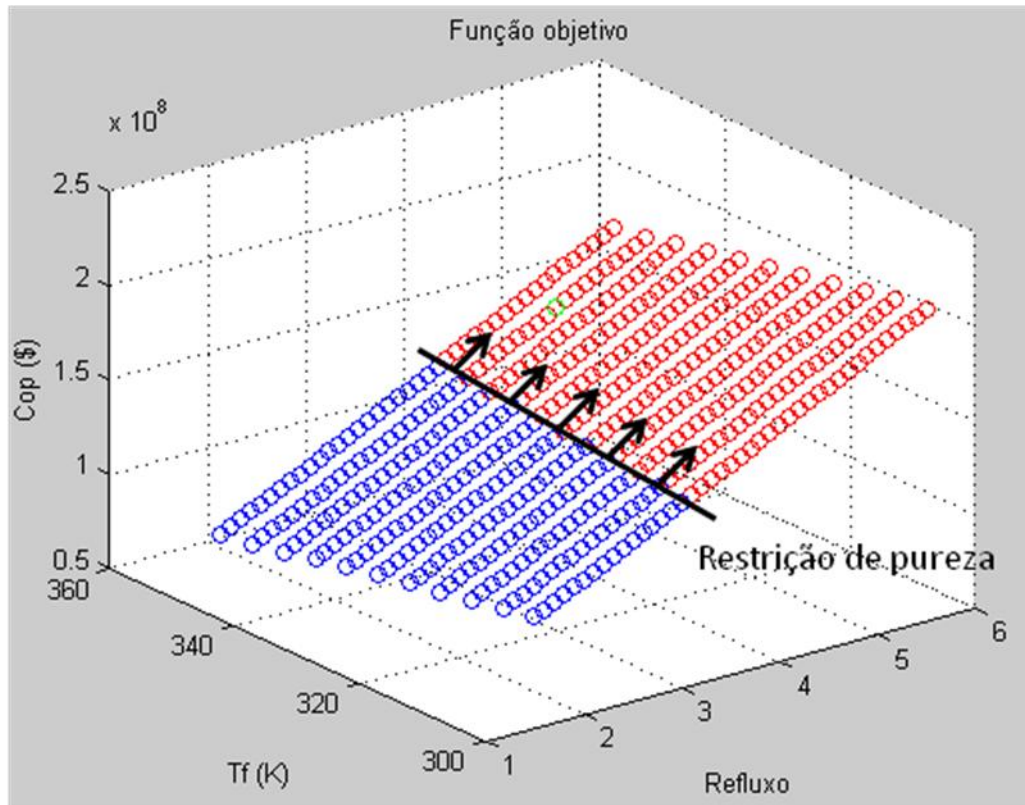


Figura 21 - Restrição de pureza

Em termos do refluxo (R) e da temperatura de alimentação (T_f), a equação da reta desta restrição é:

$$T_f = 73,201.R + 73,453$$

Esta aproximação é satisfatória, visto a sua alta correlação ($R^2 = 98,49\%$).

Portanto, com estas aproximações, a função objetivo a ser minimizada e as restrições ficam:

$$\min_{R, T_f} f = 270589231 + 26862633.R - 673860T_f$$

Sujeita à:

$$73,201.R + 73,453 - T_f \geq 0;$$

$$300 < T_f < 350;$$

$$1,5 < R < 5,5.$$

Foi utilizado o Solver do Microsoft Excel®, que é baseado no método do gradiente reduzido generalizado (GRG).

A Figura 22 mostra as curvas da função objetivo e as restrições.

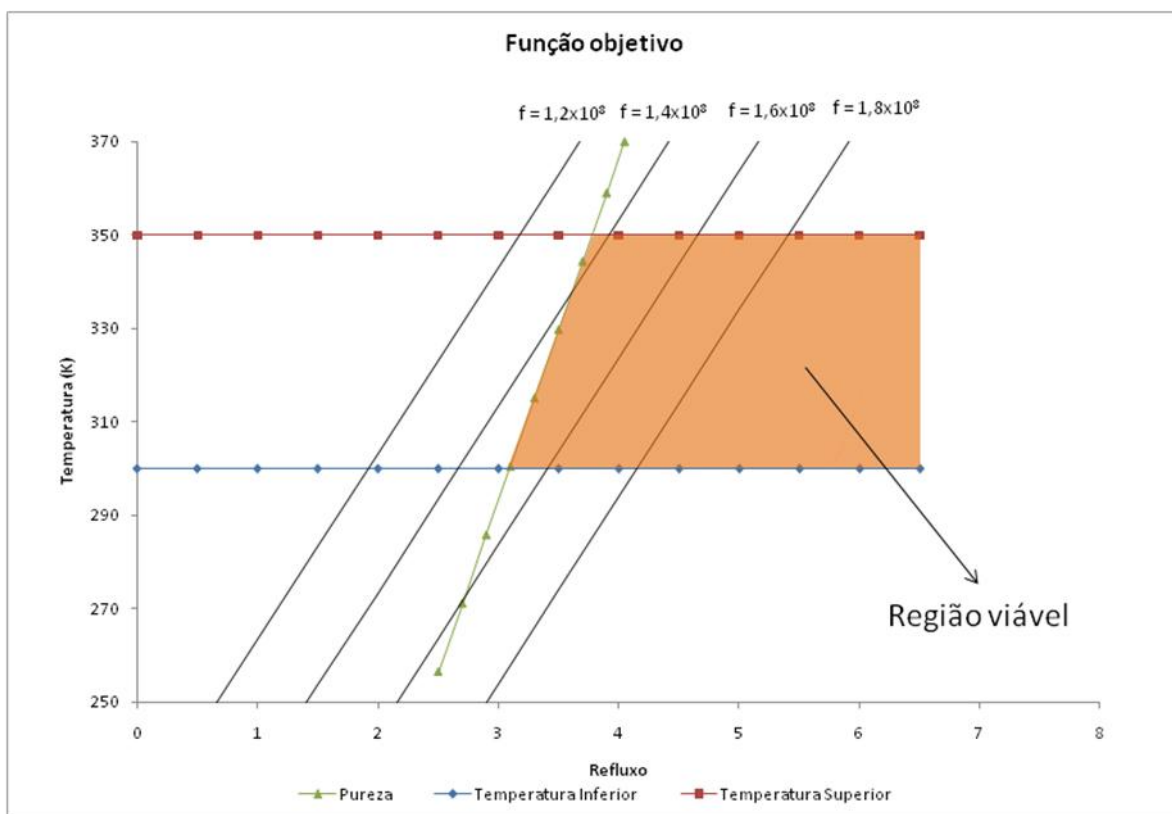


Figura 22 - Curvas de nível e restrições da função objetivo

Como a função objetivo e as restrições são lineares, o ponto ótimo estará localizado em uma das restrições ou nos vértices do polígono formado por algumas restrições (Edgar e Himmelblau, 1988), o que pode ser visto na Figura 22. Por inspeção o ponto ótimo está próximo do ponto $R = 3,8$ e $T_f = 350$ K.

Utilizando o solver do Excel, o ponto ótimo encontrado para a operação da coluna foi:

R	3,78
Tf	350

Através da simulação da operação da coluna nessas novas condições através do modelo programado, obtiveram-se os valores reais das cargas térmicas. Segue abaixo uma tabela comparativa entre a situação normal de operação e as condições otimizadas:

Tabela 10 - Resultados da otimização

		Carga (GJ/h)	Custo (\$/h)	Custo (\$/ano)
Operação Otimizada	Alimentação	0,38	5,34	42721
	Condensador	-25,17	111,50	891997
	Reboiler	26,35	373,93	2991422
	Total	-	-	3926140
Operação Normal	Alimentação	0,00	0,00	0
	Condensador	-29,46	130,49	1043932
	Reboiler	31,02	440,22	3521730
	Total	-	-	4565661

Ou seja, a otimização proposta gera uma economia de, aproximadamente, 640 M\$/ano.

6. CONCLUSÕES

O método de Ketchum utilizado para a modelagem de colunas de destilação genérica e multicomponente mostrou-se bastante adequado ao caso escolhido para simulação e otimização, uma vez que sua convergência foi bastante satisfatória.

A modelagem das propriedades termodinâmicas também foram consistentes uma vez que os perfis de temperatura, vazão e composição obtidos através do modelo desenvolvido em linguagem C++ são muito próximos aos fornecidos pelo software Aspen Plus®.

Foi possível a comparação entre os perfis calculado com o modelo rigoroso e o obtido pela estimativa inicial, o que contribuiu para a melhor compreensão da influência das hipóteses e simplificações adotadas no processo.

Dado o modelo rigoroso de colunas genéricas e multicomponentes, foi possível a aplicação da otimização para o caso de uma coluna depropanizadora. Foi escolhida uma função objetivo de custo operacional cujas variáveis independentes eram o refluxo e a temperatura da corrente de alimentação da coluna. O método utilizado foi o do Gradiente Reduzido Generalizado e as condições de operação ótimas obtidas geraram uma redução de 14% nos custos operacionais do processo.

7. REFERÊNCIAS

- Bennett, C.O., Myers, J. E., *Momentum heat and mass transfer*. McGraw-Hill. New York (1982).
- Farol, M., Song, T. W., Pinto, J. M., *Otimização econômica da operação de uma torre C3* (1998).
- Himmelblau, D. M., Edgar, T. F., Lasdon, L. S., *Optimization of Chemical Processes*, 2nd ed. McGraw-Hill, New York (2001).
- Kister, H. Z., *Distillation Design*, McGraw-Hill, New York (1992).
- Ernest, J. H., Seader, J. D., *Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering* (1981).
- Reid, R., C., Prausnitz, J. M., Sherwood, T. K., *The properties of gases and liquids*, 3rd ed. MacGraw-Hill, New York (1977)
- Holland, C., D., *Fundamentals of Multicomponent Distillation*, Ed. MacGraw-Hill.
- PERLINGEIRO, C. A. G., *Engenharia de Processos – Análise, Simulação, Otimização e Síntese de Processos Químicos*, Editora Edgard Blücher (2005).
- Wenzel, S., Rohm, H., *Design of Complex Distillation Columns by Overall-Cost Optimization* (2003).
- Seader J. D., Henley, E. J., *Separation Process Principles*, 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc. (2006).
- Monroy-Loperena, R. *Simulation of Multicomponent Multistage Vapor-Liquid Separations. An Improved Algorithm Using the Wang-Henke Tridiagonal Matrix Method*, Ind. Chem. Res, 2003, 42, pp. 175-182.
- Wang, J. C., Henke, G. E., *Tridiagonal matrix for Distillation*, Hydrocarbon Processing, 1966, Vol. 45, N^o. 8 .
- Ketchum, R. G., *A combined Relaxation-Newton method as a new global approach to the computation of thermal separation processes*, Chemical Engineering Science, 1979, Vol. 34, pp. 387-395.
- Holland, C. D., Pendon, G. P., *Solve more distillation problems – Part 1 – Improvements give exact answers*, Hydrocarbon Processing, July 1974, pp. 148-156.
- Holland, C. D., Pendon, G. P., *Solve more distillation problems – Part 2 – Partial molar enthalpies calculated*, Hydrocarbon Processing, November 1974, pp. 176-180.

- Holland, C. D., Pendon, G. P., *Solve more distillation problems – Part 4 – Evaluate existing columns*, Hydrocarbon Processing, July 1975, pp. 121-128.
- Holland, C. D., Pendon, G. P., *Solve more distillation problems – Part 5 – For highly nonideal mixtures*, Hydrocarbon Processing, January 1976, pp. 137-144.
- Goldstein, R. P., Stanfield, R. B., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.* 9, 78-84 (1970).
- Turton, R., *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*, 2nd ed., Prentice Hall (2002).
- Kay, W. B., *J. Chem. Eng. Data*, 15 (1970), em Dechema – Liquid-Vapor Equilibrium Data Collection.
- Van Ness, H. C., Smith, J. M., Abbott, M. M., *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, 6^a ed.

Anexo 1 – Método de Newton-Raphson

O Método de Newton-Raphson multidimensional é um método numérico iterativo que tem o objetivo de encontrar as raízes de um sistema de m equações não lineares.

A partir de uma estimativa próxima à raiz real do sistema, o método é iterado e converge para a solução procurada.

Neste método, recai-se em um sistema linear da forma $A \cdot x = b$ com $A \in R^{m \times n}$ para o vetor das incógnitas $x_{k+1} - x_k$. Tem-se:

$$F(x_k) + J_F(x_k)(x_{k+1} - x_k) = 0$$

$$J_F(x_k)(x_{k+1} - x_k) = -F(x_k)$$

onde F é a matriz dos coeficientes das funções $F : R^n \rightarrow R^m$, J_F é a matriz jacobiana $J_F \in R^{m \times n}$.

A convergência do método é fortemente dependente de uma estimativa inicial próxima à solução procurada.

Anexo 2 - Método de Broyden

O método de Broyden é um método de quasi-Newton utilizado para a determinação da solução de um sistema de equações não-lineares.

Como o método de Newton exige o cálculo da matriz jacobiana a cada iteração e isso exige um grande esforço computacional, a idéia base do método de Broyden é a de se calcular a matriz jacobiana apenas na primeira iteração e, nas demais, se atualizar os valores dessa matriz de forma recursiva segundo a seguinte equação:

$$J_k = J_{k-1} + \frac{1}{\vec{S}^T \cdot \vec{S}} \cdot (\vec{Y} - J_{k-1} \cdot \vec{S}) \cdot \vec{S}^T$$

Sendo que:

$$\vec{Y} = F(\vec{P}_k) - F(\vec{P}_{k-1})$$

$$\vec{S} = \vec{P}_k - \vec{P}_{k-1}$$

Onde:

K = número da iteração;

J = matriz jacobiana;

\vec{p} = vetor das incógnitas a cada iteração;

F = matriz das funções.

Anexo 3 – Busca Unidimensional

Do método de Newton-Raphson:

$$J(p^k)(\Delta p^k) = -F(p^k)$$

$$p^{k+1} = p^k + \eta \cdot \Delta p^k$$

De forma a aumentar a estabilidade e a velocidade da convergência do método de Newton-Raphson, pode-se utilizar a busca unidimensional para encontrar o valor do fator de amortecimento (η) que minimize a norma de $F(p^{k+1})$.

$$\min \|F(p^{k+1})\| = \|F(p^k + \eta \cdot \Delta p^k)\|$$

Para encontrar o valor de η que minimize a função, será utilizado um método de Quasi-Newton. A fórmula de recorrência deste método é:

$$\eta^{m+1} = \eta^m + \frac{[f(\eta^m + h) - f(\eta^m - h)] \cdot h}{[f(\eta^m + h) - 2f(\eta^m) + f(\eta^m - h)] \cdot 2}$$

$$f(\eta^m) = \|F(p^k + \eta^m \cdot \Delta p^k)\|$$

$$h = 0,001$$

O valor de η convergiu quando $|\eta^{m+1} - \eta^m| < 0,0001$.