



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Desenvolvimento de Curvas Operacionais para uma Coluna Despentanizadora

Autora: Laís Floriano de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Farenzena

Co-orientadora: Patricia Arrieche Fernandes

Porto Alegre, dezembro de 2011

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Símbolos	vii
Lista de Abreviaturas e Siglas	ix
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Destilação	3
2.2 Variáveis de operação e projeto de colunas de destilação	4
2.3 Pontos <i>Pinch</i>	6
2.4 Métodos de análise da operação de destilação	7
2.4.1 Método de McCabe-Thiele	7
2.4.2 Método de Underwood para energia mínima	11
2.4.3 Diagrama de V_{\min}	13
2.4.4 Método de Smith-Brinkley	15
2.4.5 Curvas de performance	16
3 Metodologia	19
3.1 Estudo de Caso	19
3.2 Metodologia Computacional	21
3.2.1 Construção do modelo no Aspen Plus®	21
3.2.2 Design Specs	22
3.2.3 Análise de Sensibilidade	22
4 Resultados	24
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	30
Referências Bibliográficas	32

Agradecimentos

Agradeço à minha família pelo apoio constante, e principalmente aos meus pais, Fernando e Solange, que se mantiveram presentes, me incentivando, durante toda minha graduação, mesmo distantes.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo Farenzena, pela atenção, disposição para esclarecimento de dúvidas e orientação durante a realização deste trabalho, e aos demais professores do Departamento de Engenharia Química, pelo conhecimento transmitido.

Agradeço à minha co-orientadora, Patricia Fernandes, pela disposição para orientação e experiência profissional compartilhada.

Agradeço aos meus colegas, que se tornaram grandes amigos, pelas alegrias e risadas compartilhadas e pelo companheirismo, inclusive nos momentos de desespero pelos quais passamos tantas vezes ao longo do curso de Engenharia Química, que tornaram memoráveis esses cinco anos.

À RAÇA.

Resumo

As mudanças a que são submetidos os processos industriais ao longo do tempo tornam imprescindível, para manter a competitividade da indústria no mercado e uma produção otimizada, o conhecimento da performance dos equipamentos em todo seu *range* operacional. A destilação, operação de separação mais utilizada industrialmente, é responsável por grande parte dos custos operacionais das plantas em que está presente e pode ter uma melhor ou pior performance, de acordo com os ajustes realizados em suas variáveis de operação. Diversos métodos gráficos e analíticos permitem prever, através de análises simplificadas, a energia mínima necessária para determinada separação por destilação e o comportamento da coluna diante de modificações em suas variáveis de entrada. Métodos que utilizam simuladores para tal fim proporcionam resultados mais acurados, como é o caso das curvas operacionais. Estas são construídas através de simulações do modelo da coluna e representam o comportamento das variáveis de saída diante de alterações nas variáveis de entrada, fixados valores de um parâmetro através do qual é medida a performance do equipamento.

No presente trabalho, foi construído, no simulador comercial *Aspen Plus*[®], o modelo de uma coluna despentanizadora, a partir do qual foram geradas curvas operacionais com a recuperação de C5 no produto retirado lateralmente como índice de performance. A partir da análise dos resultados da simulação do modelo concluiu-se que a coluna não opera em sua performance máxima. A construção das curvas permitiu determinar alguns ajustes a serem realizados na razão de refluxo e na vazão de retirada lateral para atingir esse objetivo, além de demonstrar a possibilidade de melhoria de performance com diminuição de gastos energéticos relacionados à carga térmica do refeedor.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Representação esquemática dos estágios de equilíbrio de uma coluna de destilação simples. (Extraído de Kister, 1992).....	4
Figura 2.2: Relação entre número de estágios e razão de refluxo. (Extraído de Koehler <i>et al.</i> , 1995).....	5
Figura 2.3: Perfil de separação na destilação sob refluxo mínimo da mistura acetona/clorofórmio/benzeno em diagrama triangular. (Extraído de Koehler <i>et al.</i> , 1995) 6	6
Figura 2.4: Cortes das seções da coluna de destilação (a) enriquecimento (b) esgotamento. (Extraído de Kister, 1992).....	8
Figura 2.5: Construção do diagrama de McCabe-Thiele: linhas de operação e linha q . (Extraído de Luyben, 2006).....	10
Figura 2.6: Situação de <i>pinch</i> em destilação de misturas binárias com retiradas laterais de produto. (Extraído de Koehler <i>et al.</i> , 1995).....	13
Figura 2.7: Diagrama de V_{min} para destilação de mistura ternária. (Extraído de Halvorsen e Skogestad, 2003)	14
Figura 2.8: Curva de performance para uma coluna de destilação benzeno-tolueno. (Extraído de Turton <i>et al.</i> , 2009)	18
Figura 3.1: Fluxograma representativo de uma coluna despentanizadora.	20
Figura 3.2: <i>Flowsheet</i> criada no Aspen Plus® para simulação da coluna despentanizadora.	21
Figura 4.1: Curvas de performance para a coluna despentanizadora (a) razão de refluxo x vazão de alimentação (b) vazão de retirada lateral x vazão de alimentação	27
Figura 4.2: Curvas de performance para a coluna despentanizadora (a) razão de refluxo x carga no refeededor (b) vazão de retirada lateral x carga no refeededor.	28

Lista de Tabelas

Tabela 4.1: Dados de construção do modelo da coluna despentanizadora no <i>Aspen Plus</i> ®	24
Tabela 4.2: Erros dos resultados obtidos na simulação em <i>Aspen Plus</i> ® da coluna despentanizadora relativos aos dados da simulação validada	25

Lista de Símbolos

- B - vazão de produto de fundo
- B' - pseudoproduto retirado da seção de esgotamento
- CX - compostos com X átomos de carbono na cadeia, sendo X = 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10
- CX+ - mistura de compostos com X ou mais átomos de carbono na cadeia, sendo X = 5, 6, 10
- C6-C8 - misturas de compostos contendo de seis a oito átomos de carbono na cadeia
- D - vazão de destilado
- D' - pseudoproduto retirado da seção de retificação
- f - recuperação de um componente em determinado produto pelo método de Smith-Brinkley
- F - vazão de alimentação
- h - fator de correlação do método de Smith-Brinkley para a condição de alimentação
- K - constante de equilíbrio
- L - vazão de líquido
- L' - vazão de líquido na seção de esgotamento
- m - inclinação da reta
- n - prato da coluna despentanizadora
- N - número de estágios na seção de retificação pelo método de Smith-Brinkley
- NE - número de estágios de equilíbrio
- M - número de estágios na seção de esgotamento pelo método de Smith-Brinkley
- P - pressão
- q - fração de líquido na carga
- Q - carga térmica
- r - recuperação de um componente em determinado produto
- R - vazão de refluxo
- RL - vazão mássica de retirada lateral de produto
- rr - razão de refluxo
- RR - razão molar de refluxo

s - razão de *boil-up*

S - fator de esgotamento

T - temperatura

V - vazão de vapor

V' - vazão de vapor na seção de esgotamento

x - composição da fase líquida

y - composição da fase vapor

z - composição da carga

α - volatilidade relativa

ΔP - queda de pressão

φ - raiz de Underwood referente à seção de retificação

Γ - recuperação de C5 no produto lateral da coluna despentanizadora

Θ - raiz comum de Underwood

Ψ - raiz de Underwood referente à seção de esgotamento

Subscritos

n - estágio genérico da seção de retificação

m - estágio genérico da seção de esgotamento

i - componente genérico de uma mistura multicomponente

C - componente de maior ponto de ebulição de uma mistura multicomponente

P - ponto *pinch*

F - alimentação

\min - mínimo

T - topo

RL - retirada lateral

PF - produto de fundo

Lista de Abreviaturas e Siglas

ROL – *Rectifying Operating Line*

SOL – *Stripping Operating Line*

1 Introdução

Os processos de uma planta podem sofrer inúmeras mudanças operacionais ao longo de sua vida útil. Além de, por questões de segurança, essa não operar em condições de projeto, efeitos externos, como disponibilidade de matéria-prima, vazão e especificações de produto, regulamentações ambientais, e até as performances dos próprios equipamentos, que variam ao longo do tempo, podem exigir mudanças nas condições de processo. Dessa forma, um bom projeto de equipamento deve permitir tal flexibilidade de condições operacionais.

Nesse contexto, para que uma indústria mantenha a competitividade do produto no mercado, é importante que a operação tenha conhecimento da performance do equipamento em todo seu *range* de operação. Assim, o operador pode avaliar os efeitos das mudanças nas condições de processo, definir ações a serem realizadas, e, ainda, evitar perdas econômicas por ajustes dos parâmetros da coluna visando uma operação mais cômoda, os quais, normalmente, correspondem a uma performance inferior à máxima possível.

Inúmeros processos industriais incluem a destilação entre as operações unitárias, desde a produção de bebidas alcoólicas até o fracionamento do petróleo, onde desempenha papel primordial. Nessas indústrias, a maior parte dos custos operacionais é devido ao alto consumo energético das colunas de destilação, necessário para aquecimento da corrente no refulvador, e resfriamento, no condensador.

Uma vez que operações alternativas de separação não são comercialmente competitivas ou, muitas vezes, tecnicamente inviáveis, há uma busca constante pelo desenvolvimento e melhoria da operação de destilação em termos de performance e consumo energético.

Normalmente, a operação da coluna de destilação é avaliada através de análises de produto em campo. Quando o objetivo é avaliar os efeitos de mudanças nas variáveis de entrada da coluna, podem ser realizadas estimativas através de métodos gráficos ou analíticos. Tendo-se um modelo rigoroso da coluna, simulações podem ser utilizadas para gerar resultados mais acurados. Se, por exemplo, é prevista alguma alteração na vazão de alimentação ou na especificação de produto, simula-se o sistema para se definir os ajustes a serem realizados de modo a melhorar ou manter a performance atual.

As curvas de performance, ou curvas de operação, representam, graficamente, a sensibilidade das variáveis de saída do equipamento a mudanças nas variáveis operacionais de entrada, e constituem uma base para prever seu comportamento em diferentes condições dentro do range de operação (Turton *et al.*, 2009).

A utilização de curvas de operação para a coluna de destilação permite visualizar, facilmente, diante da alteração no processo, tanto a resposta das variáveis de saída relevantes, quanto a ação a ser tomada, que poderia corresponder, por exemplo, a uma modificação na razão de refluxo. Ainda, a análise da recuperação possível de produto, dentro da região segura de operação (sem riscos de *flooding* ou diminuição da eficiência de prato), pode ser realizada para ajustes das variáveis operacionais, principalmente quando se objetiva a melhor separação com mínimos gastos energéticos.

Neste trabalho, foi desenvolvido, no software *Aspen Plus*[®], o modelo de uma coluna de destilação despentanizadora, para a qual foram geradas curvas operacionais. De acordo com os objetivos da coluna, definiu-se como índice de performance a recuperação de componentes C5 em um dos produtos. Em seguida, foram realizadas análises de sensibilidade, da razão de refluxo e da vazão de retirada lateral, a variações na carga térmica cedida no refeedor e na vazão de alimentação. Com isso, objetivou-se demonstrar o método de construção de curvas de performance para colunas de destilação e a utilidade desta ferramenta na indústria.

O presente trabalho é estruturado como segue: no capítulo 2, uma revisão bibliográfica é apresentada, expondo conceitos relacionados à operação de destilação e alguns métodos para análise de performance de colunas. No capítulo 3, são descritos o estudo de caso e a metodologia computacional utilizada para a geração das curvas operacionais. Em seguida (capítulo 4), encontram-se expostos os gráficos obtidos através das simulações e a discussão de tais resultados. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões obtidas no trabalho.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Destilação

O processo de separação mais amplamente utilizado na indústria química é a destilação fracionada, também denominada fracionamento (Foust, 1982).

A destilação é uma operação unitária antiga que foi aprimorada ao longo dos anos. As primeiras aplicações utilizavam equipamentos de vaporização e condensação diretas, normalmente para concentrar o álcool em bebidas. A primeira coluna vertical de destilação contínua foi desenvolvida na França por Cellier-Blumenthal, em 1813. Em 1822, Perrier desenvolveu uma versão de pratos borbulhadores na Inglaterra, e, em 1830, a primeira coluna de pratos foi desenvolvida por Coffey. Nos primeiros 25 anos do século XX, a aplicação dessa operação unitária se expandiu, tornando-se a técnica de separação mais utilizada na indústria química. Essa expansão foi acelerada quando se reconheceu a destilação como uma forma efetiva de separar petróleo em frações menores (Kister, 1992).

Nessa operação unitária, uma mistura composta por dois ou mais componentes, normalmente em fase líquida ou líquido-vapor, é separada em produtos de composições diferentes da alimentação. A separação é baseada nas diferenças de volatilidade entre os constituintes, que se distribuem pelas fases durante o contato entre líquido e vapor fluindo em contracorrente. Se a volatilidade relativa é alta, um dos componentes tem tendência muito maior a vaporizar do que o outro, sendo, então, fácil separá-los por vaporização. Por outro lado, quando os componentes apresentam tendências semelhantes a vaporizar, a separação por destilação torna-se difícil.

Cada contato, denominado estágio de equilíbrio, consiste na mistura das fases para promover a transferência de massa do líquido para o vapor, e deste para aquele, decorrente da diferença entre suas composições. A separação entre as fases é realizada após ter sido atingido um estado próximo ao equilíbrio termodinâmico. Isso ocorre nos pratos horizontais, distribuídos em uma coluna vertical, conforme representado na Figura 2.1.

No equipamento real, nem sempre é possível proporcionar a combinação de tempo de contato e dispersão das fases no estágio requerida para que seja atingido o equilíbrio termodinâmico. Como resultado, as mudanças de concentração no estágio real são geralmente menores do que aquelas previstas para o equilíbrio (Henley e Seader, 2006). A eficiência de estágio relaciona a modificação de composição real obtida àquela correspondente ao equilíbrio, e é utilizada para determinação do número real de estágios a partir do número de estágios ideais.

Em termos de consumo energético, a eficiência termodinâmica da destilação é dada pela razão entre o trabalho mínimo requerido para a separação e a soma deste com a perda de exergia na coluna. O termo exergia é equivalente à geração de entropia durante o processo. O trabalho mínimo requerido para a separação corresponde à operação reversível da coluna, sem geração de entropia, que corresponde à condição de infinitos estágios com trocadores de calor laterais, ausência de queda de pressão e perdas térmicas para o ambiente através da superfície.

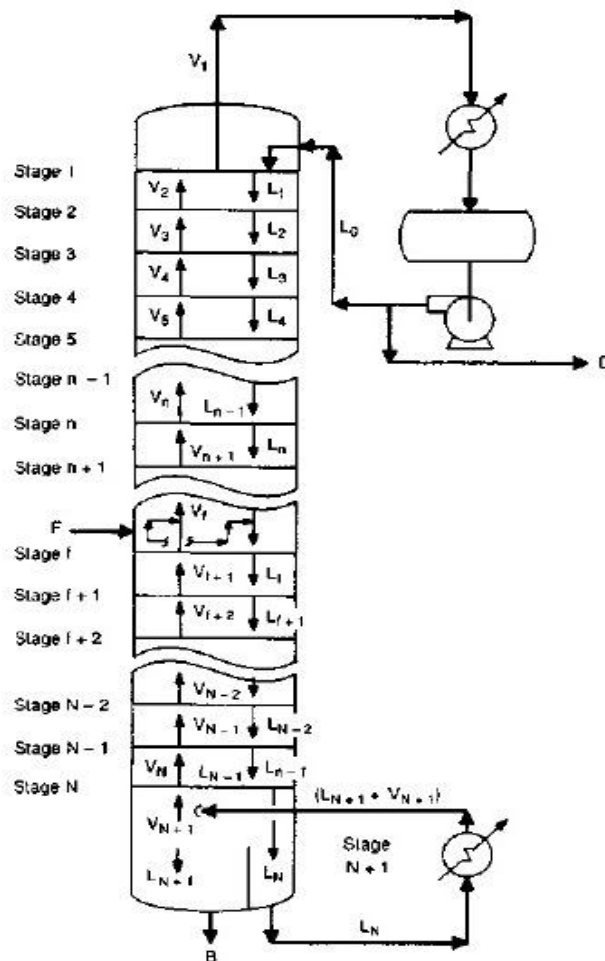


Figura 2.1: Representação esquemática dos estágios de equilíbrio de uma coluna de destilação simples. (Extraído de Kister, 1992)

Tipicamente, uma coluna de destilação apresenta eficiência termodinâmica de 10%. Contudo, a destilação ainda é o processo de separação mais utilizado industrialmente na separação de misturas líquidas, por razões termodinâmicas e cinéticas. Do ponto de vista cinético, a transferência de massa por unidade de volume na destilação é limitada apenas pelas resistências difusivas em cada lado da interface líquido-vapor em fases turbulentas, sem a presença de inertes. Na maioria dos outros processos de separação, utilizam-se solventes inertes ou matrizes sólidas, que diminuem o fluxo mássico. A destilação, portanto, possui maior potencial para altas taxas de transferência de massa (Kister, 1992).

2.2 Variáveis de operação e projeto de colunas de destilação

A modelagem ou o projeto de uma coluna de destilação envolve vários parâmetros, entre os quais: condições da carga, composição e vazões dos produtos, pressão de operação, número total de pratos, localização da alimentação, razão de refluxo, calor cedido no refeedor, calor removido no condensador, diâmetro e altura da coluna. Nem todos são independentes, por isso é necessário fazer um balanço de equações e variáveis, para que seja possível determinar quantas e quais variáveis independentes devem ser especificadas para definir o sistema por completo (Luyben, 2006).

A pressão de operação da coluna, em caso de projeto, é escolhida de acordo com os fluidos utilizados para troca térmica no condensador e no refeedor. A pressão deve ser tal que as temperaturas do vapor a ser condensado no topo, e do líquido a ser vaporizado no fundo, exijam os mínimos gastos energéticos relacionados aos fluidos, que, geralmente, são água líquida e vapor, respectivamente.

Isoladamente, quanto maior o número de estágios em uma coluna, melhor é a separação. Da mesma forma, o aumento da razão de refluxo, dada pela razão entre as vazões de refluxo líquido e destilado, favorece a distribuição dos componentes entre as fases. Os dois fatores, entretanto, são interligados, e o número de estágios requerido para determinada separação depende da razão de refluxo utilizada. Quando essa diminui, é necessário maior número de estágios para atingir uma separação específica, em termos de projeto da coluna, como pode ser observado na Figura 2.2. No caso do equipamento em operação, quando isso ocorre, a separação não atinge os valores desejados.

Um maior refluxo no interior da coluna, embora proporcione uma separação mais fina, exige maiores cargas térmicas no refeedor e no condensador, gerando maiores gastos energéticos e diminuição da eficiência termodinâmica. Além disso, a capacidade máxima de carga processada torna-se menor.

Valores mínimos de número de estágios e razão de refluxo são requeridos para se atingir uma dada separação. A razão mínima de refluxo corresponde à ocorrência de um ponto *pinch*, melhor discutido na próxima seção, no qual é necessário um número infinito de estágios para que a separação especificada seja atingida. O número mínimo de estágios é definido na operação em refluxo total. Em tal condição, todo condensado retorna para a coluna como refluxo, não há retirada de produtos, nem alimentação. Geralmente isso ocorre na partida da coluna, até que seja atingido o estado estacionário.

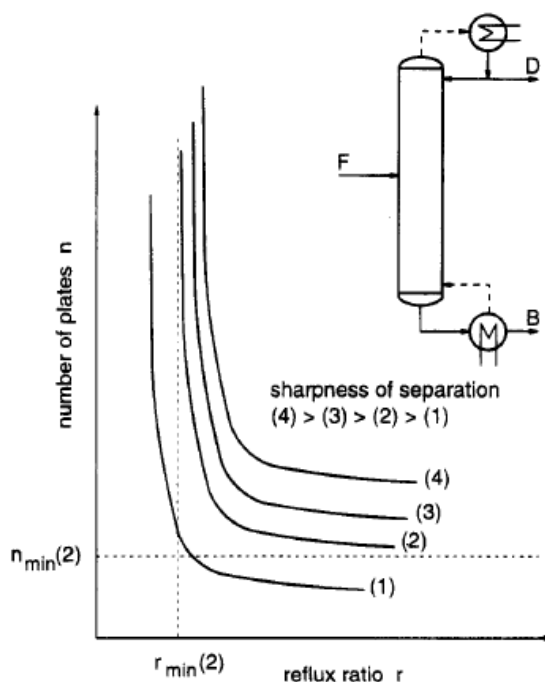


Figura 2.2: Relação entre número de estágios e razão de refluxo. (Extraído de Koehler et al., 1995)

Os conceitos de refluxo mínimo e número mínimo de estágios a refluxo total são úteis para estimar a dificuldade de separação, estabelecer as condições operacionais e analisar o desempenho da coluna.

No caso de projeto, a razão de refluxo e o número de estágios são definidos de modo a se ter a combinação mais econômica entre custos energéticos e de equipamento. Os custos de equipamentos são maiores quanto maior for o número de estágios. Por outro lado, o aumento da razão de refluxo requer maiores cargas térmicas, o que implica em maiores custos energéticos. Na prática, considera-se o ponto ótimo de operação das colunas, em termos de custos gerais, entre 1,1 e 1,5 vezes o valor da razão mínima de refluxo (Koehler *et al.*, 1995).

2.3 Pontos *Pinch*

Durante a destilação sob refluxo mínimo, zonas de composição constante, chamadas zonas de *pinch*, podem ocorrer no perfil de separação da coluna. Em tais zonas, o vapor e o líquido que entram no estágio encontram-se em equilíbrio. Não havendo força motriz para a separação, considera-se que, para se obter mudanças infinitesimais de concentração, seria necessário um número infinito de estágios de equilíbrio.

Koehler *et al.*(1995) ilustram a ocorrência de zonas de *pinch* no perfil de separação de uma mistura de clorofórmio, acetona e benzeno, qualitativamente, através de um sistema triangular de coordenadas (Figura 2.3). Observam-se duas zonas, uma na seção de esgotamento, próxima à alimentação, e outra no meio da seção de retificação, em que os pontos que representam as concentrações encontram-se muito próximos uns aos outros.

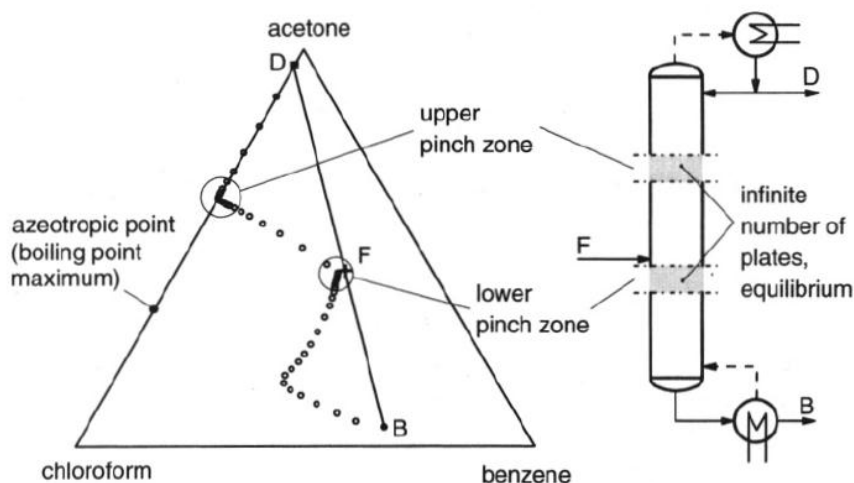


Figura 2.3: Perfil de separação na destilação sob refluxo mínimo da mistura acetona/clorofórmio/benzeno em diagrama triangular. (Extraído de Koehler *et al.*, 1995)

Em colunas de destilação nas quais todos os componentes presentes na alimentação são distribuídos nos produtos de topo e fundo, apenas um *pinch* ocorre quando se opera com refluxo mínimo, e geralmente próximo ao estágio de alimentação.

Nas destilações multicomponentes que não envolvem misturas com fortes desvios de idealidade, a operação sob refluxo mínimo gera um *pinch* em cada seção da coluna. Uma vez que os produtos da separação não contêm um ou mais componentes presentes na carga, a zona de composição constante distancia-se do prato da alimentação, sendo encontrada entre este e o local de retirada de produto. Na região entre a entrada da carga e o *pinch*, as concentrações dos componentes a serem removidos é zero. Assim, essa distância depende dos componentes-chave e da dificuldade de separação.

Estudos envolvendo a localização de pontos *pinch* em colunas de destilação podem ser encontrados em Fidkowski *et al.* (1993) e Levy *et al.* (1986).

Fisicamente, uma condição de *pinch* corresponde à situação em que vários estágios da coluna geram uma separação muito pequena, sendo praticamente desperdiçados. Uma vez que é difícil mudar a localização da alimentação em uma coluna existente, pode-se eliminar ou amenizar a condição de *pinch* aumentando o refluxo ou a carga no refeedor. Estes ajustes, entretanto, aumentam os custos energéticos e o fluxo de líquido e vapor na operação. Quando a coluna e seus trocadores de calor estão operando próximos a um limite de capacidade, a maior vazão de vapor e líquido pode reduzir a flexibilidade da coluna em relação à vazão de alimentação.

2.4 Métodos de análise da operação de destilação

No procedimento de análise de uma coluna de destilação existente, procura-se saber se a recuperação ou pureza dos produtos podem ser melhoradas, se é possível processar maior quantidade de material, se podem ser diminuídos gastos energéticos, ou se o equipamento pode ser usado em aplicações diferentes (Foust, 1982). Nesse caso, o número de estágios é fixo e a razão de refluxo, cargas térmicas no refeedor e no condensador e, eventualmente, vazões de produtos, podem ser variados, porém limitados a certos valores, determinados por fatores de construção dos equipamentos. Para se atingir o objetivo, é possível, por exemplo, alterar as taxas de escoamento. A entalpia e a composição da carga são, geralmente, conhecidas, e as composições dos produtos são variáveis a determinar ou especificar.

Métodos gráficos e computacionais constituem ferramentas úteis para análise da operação de colunas de destilação e mudanças nas condições de projeto. Mesmo que a maioria dos métodos gráficos contemple aproximações e considerações não correspondentes aos casos reais, esses proporcionam uma boa estimativa do efeito dos parâmetros de projeto e operação sobre a qualidade da separação. Embora alguns sejam limitados a sistemas binários, por exemplo, as relações podem ser estendidas para sistemas multicomponentes.

2.4.1 Método de McCabe-Thiele

McCabe e Thiele publicaram, em 1925, (McCabe e Thiele, 1925) um método gráfico para determinação do número de pratos necessários para uma dada separação de

mistura binária por destilação. Basicamente, o método consiste em traçar, no mesmo gráfico, a curva de equilíbrio líquido-vapor para o sistema e as linhas de operação correspondentes às seções de enriquecimento e esgotamento, passando da linha de operação à linha de equilíbrio prato a prato.

As linhas de operação são determinadas através de balanços de massa em cada seção da coluna, conforme a nomenclatura utilizada nas Figura 2.4(a) e (b). Considera-se pressão constante, fluxos equimolares constantes e que a carga tem composição e vazão conhecidas. A consideração de fluxos equimolares constantes dispensa o balanço de energia, uma vez que implica calor de vaporização constante para a mistura e calor sensível e efeitos de mistura negligenciáveis.

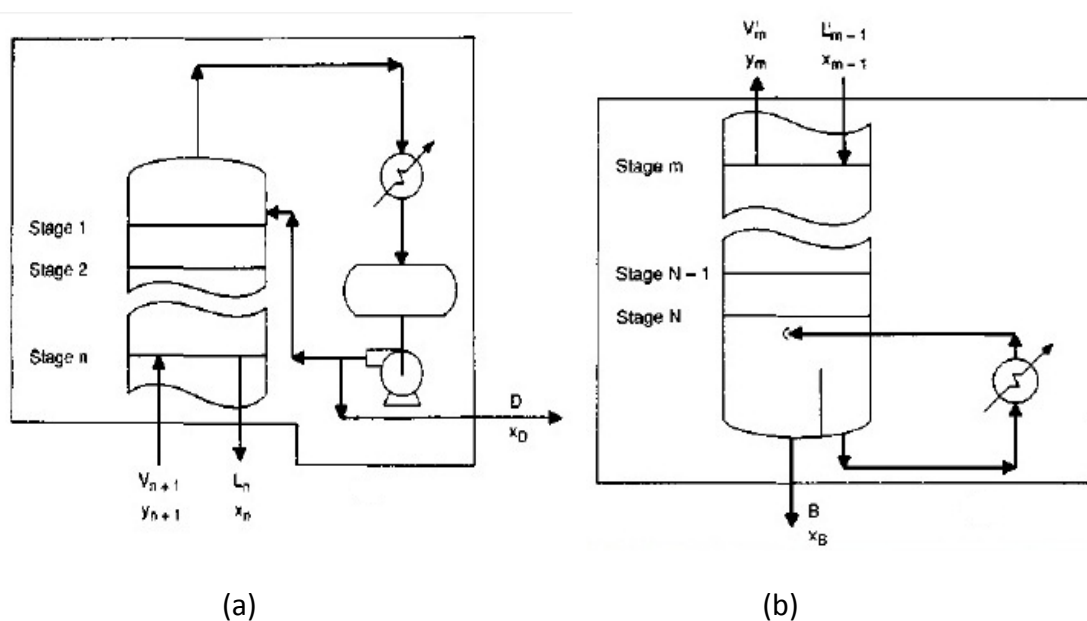


Figura 2.4: Cortes das seções da coluna de destilação (a) enriquecimento (b) esgotamento. (Extraído de Kister, 1992)

Dos balanços de massa, tem-se, para a seção de retificação:

$$y_{n+1} = \left(\frac{L_n}{V_{n+1}}\right) x_n + \left(\frac{D}{V_{n+1}}\right) x_D \quad (2.1)$$

Onde n é um estágio genérico. L_n e x_n representam, respectivamente, a vazão de líquido que sai do estágio de equilíbrio e a fração do componente analisado no balanço nessa corrente. V_{n+1} , é a vazão de vapor que entra no estágio, e y_{n+1} , sua composição em relação ao componente em questão. D representa a vazão de destilado, e x_D é a fração do componente nesse produto.

Para a seção de esgotamento:

$$y_m = \left(\frac{L'_{m-1}}{V'_m}\right) x_{m-1} - \left(\frac{B}{V'_m}\right) x_B \quad (2.2)$$

Onde L'_{m-1} e V'_m representam as vazões de líquido que entra e vapor que sai do estágio genérico m , respectivamente. y_m é a fração, do componente analisado no balanço, na fase vapor que sai do estágio de equilíbrio, e, x_{m-1} , a fração na fase líquida que sai dele. D representa a vazão de destilado, e x_D é a fração do componente nessa corrente.

Devido à consideração de fluxo equimolar constante, tem-se $L_n = L$ para qualquer n . Consequentemente, pelo balanço material total na seção de enriquecimento, $V_{n+1} = V$ para qualquer n . Analogamente, $L'_{m-1} = L'$ e $V'_m = V'$, para qualquer m , na seção de esgotamento.

A inclinação da linha de operação da seção de enriquecimento (ROL) relaciona-se à razão de refluxo através da equação subsequente.

$$\frac{L_n}{V_n} = \frac{R}{R+D} = \frac{rr}{1+rr} \quad (2.3)$$

Onde R representa a vazão de refluxo, e rr , a razão de refluxo (R/D).

Por outro lado, a inclinação da linha de operação da seção de esgotamento (SOL), relaciona-se à condição térmica da alimentação, através da fração de líquido nela presente, q , dada por:

$$q = \frac{L'-L}{F} \quad (2.4)$$

Assim,

$$L' = qF + L = qF + R \quad (2.5)$$

$$V' = L' - B \quad (2.6)$$

A interseção entre a SOL e a ROL relaciona-se à condição térmica da alimentação através da linha q , ou linha da alimentação. Esta liga a interseção ao ponto referente à composição z da carga, sendo sua inclinação dada por:

$$m = \frac{-q}{1-q} \quad (2.7)$$

A construção do diagrama de McCabe-Thiele pode, então, ser realizada, traçando-se as três linhas, conforme mostrado na Figura 2.5.

O número de estágios é contado traçando-se, alternadamente, linhas verticais e horizontais, partindo de uma linha vertical ligando o ponto correspondente à composição do produto de fundo (x_B) à linha de equilíbrio. Este procedimento é seguido até se atingir a composição do destilado (x_D). O prato de alimentação corresponde à linha horizontal que cruza a interseção entra a ROL e a SOL.

A diminuição da razão de refluxo leva a uma maior inclinação da ROL, ou, como anteriormente citado, a um aumento do número de pratos requerido para se atingir a separação, até o limite em que a interseção das linhas de operação ocorre sobre a curva de equilíbrio. Esse ponto corresponde à situação de *pinch* e número infinito de estágios. Com um número muito grande de estágios, as composições do vapor e do líquido

modificam-se apenas ligeiramente, por isso essa zona é denominada zona de composição constante.

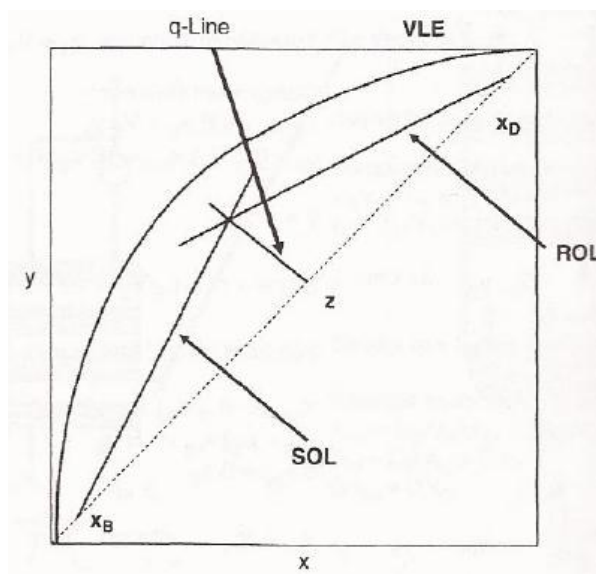


Figura 2.5: Construção do diagrama de McCabe-Thiele: linhas de operação e linha q .
(Extraído de Luyben, 2006)

A operação a refluxo total é representada quando as linhas de operação coincidem com a diagonal no diagrama, obtendo-se o número mínimo de estágios requerido.

Embora o método tenha sido desenvolvido para sistemas binários, os efeitos qualitativos dos parâmetros podem ser estendidos para sistemas multicomponentes. É possível notar que, quanto maior a volatilidade relativa dos componentes (mais longe a curva de equilíbrio da diagonal $x=y$), menor é o número de estágios requerido para a separação e a razão de refluxo a ser utilizada, o que pode ser traduzido em menor consumo de energia.

Conhecendo-se o mínimo refluxo, é possível determinar o quão longe da condição mínima de energia requerida está operando uma coluna. Consequentemente, uma estimativa da performance termodinâmica da coluna pode ser realizada.

Embora o procedimento de modificação das linhas no diagrama mantendo o número de estágios fixo seja um pouco trabalhoso, é possível conhecer as novas composições dos produtos diante da alteração da condição térmica da alimentação ou da razão de refluxo de operação.

No caso da ocorrência de *pinch* em uma coluna real, onde a localização da alimentação é fixa, pode-se eliminar ou amenizar esta situação aumentando o refluxo ou a carga no refeedor. Isso afasta a linha de operação da linha de equilíbrio, permitindo que a separação desejada seja atingida com o mesmo local de alimentação, entretanto aumentam os custos energéticos e o fluxo de líquido e vapor na coluna.

Extensões do método de McCabe-Thiele para colunas mais complexas foram estudadas por diversos autores. Yaws *et al.* (1981) *apud* Kister (1985) desenvolveram uma versão para colunas com três alimentações. Kister (1992) estendeu o método para colunas com múltiplas alimentações, retiradas laterais, pontos de adição ou retirada de calor, e combinações destas. Basicamente, para cada retirada lateral ou alimentação adicionada à coluna convencional, tem-se uma linha de operação a mais.

2.4.2 Método de Underwood para energia mínima

Em sua publicação de 1932 (Underwood, 1932) e outras entre 1945 e 1948 (Underwood, 1945; Underwood, 1946; Underwood, 1948), Underwood apresentou um método, até hoje amplamente utilizado, para cálculo da mínima razão de refluxo para colunas de destilação simples assumindo-se volatilidade relativa e vazões molares constantes (Koehler *et al.*, 1995). A solução, desenvolvida para o problema de energia mínima requerida na separação de misturas em que líquido e vapor comportam-se como soluções ideais, pode ser aplicada, qualitativamente, também a misturas reais.

Considera-se uma coluna de destilação multicomponente, onde ocorre um ponto *pinch* na seção de retificação. Através dos balanços materiais global e por componente e da condição de equilíbrio para as composições das fases, obtém-se:

$$\frac{\alpha_i x_{D,i}}{\alpha_i^{-L/VK_C}} = (rr + 1)y_{P,i} \quad (2.8)$$

Onde y_p é a composição de *pinch*, rr é a razão de refluxo, i representa um componente, e, α_i , sua volatilidade relativa ao componente de maior ponto de ebulição, C .

$$\alpha_i = \frac{y_i/x_i}{y_C/x_C} = \frac{K_i}{K_C} \quad (2.9)$$

Definindo o termo L/VK_C na Equação 2.8 como parâmetro φ e realizando o somatório para todos os componentes, tem-se

$$\sum_{i=1}^c \frac{\alpha_i x_{D,i}}{\alpha_i^{-\varphi}} = rr + 1 \quad (2.10)$$

Analogamente, para a seção de esgotamento define-se o parâmetro ψ e obtém-se a Equação 2.11, onde s é a razão entre o refluxo de vapor gerado no refeedor e o produto de fundo, B.

$$\sum_{i=1}^c \frac{\alpha_i x_{B,i}}{\alpha_i^{-\psi}} = -s \quad (2.11)$$

Dadas as composições dos produtos e volatilidades relativas constantes no intervalo da coluna entre os pontos *pinch*, as Equações 2.10 e 2.11 possuem, para cada valor de razão de refluxo, um número de soluções para ψ e φ igual ao número de componentes da mistura. Tais soluções encontram-se entre as volatilidades relativas, como segue:

$$0 < \varphi_1 < \alpha_c < \varphi_2 < \alpha_{c-1} \dots < \alpha_2 < \varphi_c < \alpha_1 \quad (2.12)$$

$$\alpha_c < \psi_1 < \alpha_{c-1} \dots < \alpha_2 < \psi_{c-1} < \alpha_1 < \psi_c \quad (2.13)$$

Para cada raiz, é possível determinar uma composição de *pinch* através da Equação 2.8 e da equação análoga a esta, para a seção de esgotamento. Underwood (1946) *apud* Koehler *et al.*(1995) utilizou, para um exemplo de destilação de mistura de três componentes, um diagrama triangular para representar os pontos *pinch* a partir das composições referentes a essas soluções.

Quando a vazão de vapor na coluna diminui, as raízes da seção de enriquecimento diminuem, enquanto aquelas da seção de esgotamento aumentam. Na condição de mínimo refluxo, ou seja, de consumo energético mínimo, as raízes ψ e φ coincidem, havendo raízes comuns, θ , cujos valores encontram-se entre as volatilidades relativas dos componentes-chave. No diagrama triangular, tal situação é representada pela colinearidade entre os pontos *pinch* das duas seções da coluna.

Através de um balanço material para o componente i na coluna e algumas manipulações algébricas combinando as equações 2.10 e 2.11 para θ , obtém-se a chamada *equação de alimentação* (Halvorsen e Skogestad, 2003):

$$\sum_{i=1}^c \frac{\alpha_i x_{F,i}}{\alpha_i - \theta} = 1 - q \quad (2.14)$$

Determinando-se as raízes da Equação 2.14 e substituindo na Equação 2.10, chega-se a um sistema de equações linearmente independentes para a razão mínima de refluxo (ou para a razão mínima de refluxo de vapor). Sua resolução determina, ainda, as concentrações, nos produtos, dos componentes cujas volatilidades relativas situam-se no intervalo entre aquelas dos componentes-chave. Para isso, é necessário conhecer tais componentes, que se distribuem entre os produtos.

Segundo Shiras (1950) *apud* Koehler *et al.* (1995), é difícil prever a distribuição dos componentes nos produtos na destilação de misturas de substâncias com pontos de ebulição próximos. Se for assumido erroneamente que um componente está distribuído nos produtos, resultará uma quantidade no destilado maior do que aquela que foi alimentada ou uma fração molar negativa nesse produto, caso este seja mais leve ou mais pesado, respectivamente, do que o considerado. Métodos para predição da distribuição dos componentes nos produtos da destilação de misturas ideais são, portanto, úteis em conjunto com o método de Underwood. Alguns bastante utilizados podem ser encontrados em King (1980).

Koehler *et al.* (1995) menciona que métodos utilizando considerações e aproximações para estender a utilização das equações de Underwood a sistemas mais complexos, como colunas com retiradas laterais nas seções de retificação e esgotamento, e destilações de misturas ternárias, foram desenvolvidos por Cerda e Westerberg (1981) e Glinos e Malone (1984), respectivamente.

A ideia geral para lidar com correntes de retirada lateral consiste no fato de que, para garantir a maior pureza possível, a retirada na seção de retificação será da fase líquida, e, na seção de esgotamento, da fase vapor.

Como mostrado na Figura 2.6, para a destilação de misturas binárias com retiradas laterais, a menor razão de refluxo sempre ocorre na região de alimentação. Consequentemente, ambos os pontos *pinch* apresentam a mesma composição da

alimentação. Se forem formados os pseudoprodutos D' e B' , com todos os produtos retirados, respectivamente, da seção de retificação e da seção de esgotamento, a razão mínima de refluxo pode ser calculada novamente, resolvendo o sistema de equações para a composição de alimentação no ponto *pinch*. Para misturas multicomponentes, uma vez que os pontos *pinch* referentes à menor razão de refluxo para ambas as seções da coluna devem situar-se entre a alimentação e a primeira retirada lateral (Sugie e Benjamin, 1970), também podem ser formados pseudoprodutos, e, conseqüentemente, as relações de Underwood podem ser utilizadas.

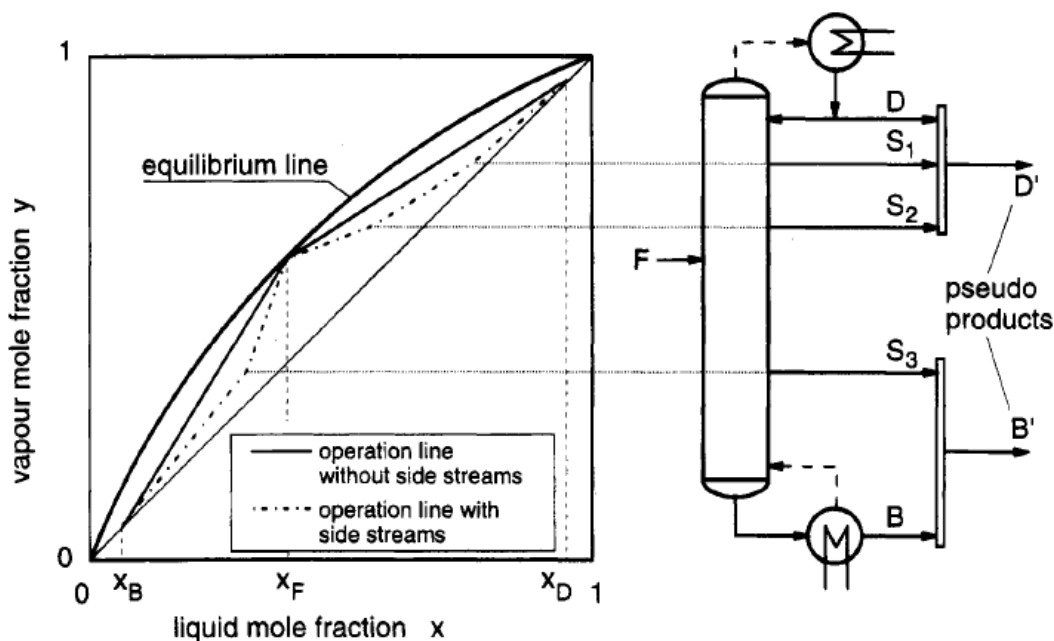


Figura 2.6: Situação de *pinch* em destilação de misturas binárias com retiradas laterais de produto. (Extraído de Koehler *et al.*, 1995)

O cálculo da energia mínima requerida para destilação em colunas com múltiplas alimentações é realizado de maneira análoga. A princípio, qualquer das alimentações pode determinar a razão mínima de refluxo. As zonas *pinch* estarão entre o ponto de alimentação em questão e a primeira retirada lateral. Procura-se, então a alimentação que ocasiona primeiro a ocorrência dos pontos *pinch* quando for reduzida a razão de refluxo continuamente, a partir de um valor inicial alto. Assim, avaliam-se os valores de mínima energia para cada alimentação, sendo que o maior deles será o “governante”.

2.4.3 Diagrama de V_{min}

Halvorsen e Skogestad (2003) desenvolveram um método gráfico para visualização da relação entre a distribuição dos componentes da alimentação e o consumo mínimo de energia requerido para separação em uma coluna de destilação multicomponente. Denominado diagrama de V_{min} , este permite analisar tal relação em todos os possíveis pontos de operação da coluna, tanto para misturas ideais, quanto para não ideais. Nas ordenadas, representa-se a vazão de vapor por unidade de carga (V/F), que indica o

consumo de energia, e, nas abscissas, a vazão de destilado por unidade de carga (D/F), a qual é relacionada com a recuperação dos componentes no produto de topo. Quando a alimentação é constituída por líquido e vapor ($q \neq 1$), utiliza-se a vazão de vapor no topo (V_T).

Para cada recuperação especificada, há um único valor de energia mínima requerida. Assim, como ilustrado na Figura 2.7, a representação gráfica desses pares consiste em retas que formam uma “fronteira” de V_{min} . Acima dela, $V > V_{min}$ e a vazão de vapor pode ser reduzida até o valor mínimo sem mudanças na especificação de recuperação dos componentes. Abaixo dessas linhas, $V < V_{min}$ e pode-se identificar regiões poligonais, como AB, ABC e BC, mostradas na Figura 2.7, em que os componentes encontram-se distribuídos. A variação da vazão de vapor, dentro dessas regiões, leva a uma recuperação diferente dos produtos.

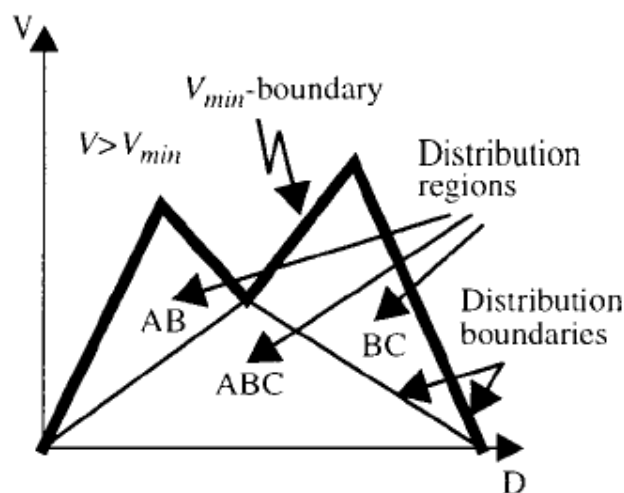


Figura 2.7: Diagrama de V_{min} para destilação de mistura ternária. (Extraído de Halvorsen e Skogestad, 2003)

2.4.3.1 Misturas ideais

As equações de Underwood são utilizadas como ferramenta principal para construção dos diagramas para misturas ideais. Entretanto, a equação utilizada inclui a recuperação do componente i e a vazão de vapor no topo e é obtida através da substituição das Equações 2.15 e 2.16 na Equação 2.11.

$$r_{i,T} = \frac{x_{i,D}D}{z_i F} \quad (2.15)$$

$$D = V_T - L_T = V_T - R \quad (2.16)$$

Os valores de V_{min}/F e D/F são, então dados pelas seguintes equações:

$$V_{T,min} = \sum_i \frac{\alpha_i r_{i,T} z_i F}{\alpha_i - \theta} \quad (2.17)$$

$$\frac{D}{F} = \sum_i r_{i,T} z_i \quad (2.18)$$

Conforme mencionado na seção anterior, as raízes comuns θ situam-se entre as volatilidades relativas dos componentes. Assim, os picos no diagrama representam a separação completa entre dois componentes adjacentes ($r_{i,T} = 1$ e $r_{i,T+1} = 0$).

Além dos picos, utiliza-se, para traçar as retas, os pontos assintóticos, em que as recuperações no topo são 0 e 1, com $D = 0$ e $V_{min} = 0$, e $D = F$ e $V_{min} = (1 - q)F$, respectivamente.

Para que a operação seja possível, são necessárias vazões positivas de líquido e vapor em todas as seções da coluna. Além disso, V_T deve ser, no mínimo, igual à vazão de vapor alimentada $(1 - q)F$, e, no máximo, D . Essas restrições formam uma região no diagrama de V_{min} em que não é possível operar.

2.4.3.2 Misturas reais

As equações analíticas utilizadas para construção do diagrama de V_{min} para misturas ideais devem ser substituídas, no caso de misturas reais, por cálculos numéricos de propriedades.

A aproximação de número infinito de estágios, no simulador, pode ser realizada utilizando-se o equivalente a quatro vezes o número mínimo de estágios requerido (Halvorsen e Skogestad, 2003). Os resultados obtidos nas simulações nas condições referentes aos picos podem, então, ser utilizados para construção do diagrama.

Halvorsen e Skogestad (2003) comentam que pode haver algumas não-linearidades na distribuição das fronteiras de V_{min} e desvios na altura dos picos para as misturas reais devido ao fato de as volatilidades relativas e as vazões molares não serem constantes. Entretanto, o resultado geral é bastante similar ao diagrama gerado para mistura ideal.

2.4.4 Método de Smith-Brinkley

O método desenvolvido por Smith e Brinkley (1960) utiliza o número de estágios, a razão de refluxo e a localização da alimentação para determinar a distribuição dos componentes nos produtos da destilação de uma mistura multicomponente. Tal método é baseado na resolução do sistema de equações gerado, a partir da aproximação por diferenças finitas, para processos de separação multiestágios, o qual pode ser usado para destilação, extração e absorção (Sinnott, 2005).

A recuperação do componente i no produto de fundo é dada por:

$$f_i = \frac{(1 - S_{n,i}^{N-M}) + R(1 - S_{n,i})}{(1 - S_{n,i}^{N-M}) + R(1 - S_{n,i}) + h_i S_{n,i}^{N-M} (1 - S_{m,i}^{M+1})} \quad (2.19)$$

Onde

$$f_i = \left(\frac{Bx_B}{Fz} \right)_i \quad (2.20)$$

$$S_{n,i} = K_i \frac{V}{L} \quad (2.21)$$

$$S_{m,i} = K_i' \frac{V'}{L'} \quad (2.22)$$

N e M são os números de estágios acima e abaixo da alimentação, respectivamente. $S_{n,i}$ e $S_{m,i}$ são denominados fatores de esgotamento, sendo o primeiro referente à seção de retificação, e, o segundo, à seção de esgotamento. Assumindo-se vazões molares constantes, V e L representam as vazões totais de vapor e líquido, sendo V' e L' correspondentes à seção de esgotamento. h_i é um fator de correlação que depende da condição da alimentação. Se esta for, em sua maior parte, vapor, utiliza-se a Equação 2.23a. Se for principalmente líquido, a Equação 2.23b é aplicável.

$$h_i = \frac{L(1-S_{n,i})}{L'(1-S_{m,i})} \quad (2.23a)$$

$$h_i = \frac{KL(1-S_{n,i})}{K_i L'(1-S_{m,i})} \quad (2.23b)$$

K_i e K_i' são médios, determinados nas temperaturas do topo e do fundo da coluna, respectivamente. Se o perfil de temperaturas for conhecido, através, por exemplo, de simulação, faz-se uma média aritmética das temperaturas de todos os pratos ao longo da seção da coluna para determinar as temperaturas efetivas. Alternativamente, podem ser utilizadas as médias aritméticas entre as temperaturas do estágio de alimentação e dos estágios finais (Equações 2.24 e 2.25).

$$T_n = \frac{T_{\text{topo}} + T_{\text{acima da alimentação}}}{2} \quad (2.24)$$

$$T_m = \frac{T_{\text{fundo}} + T_{\text{abaixo da alimentação}}}{2} \quad (2.25)$$

A Equação 2.19 é aplicável a colunas com condensador total. Uma aproximação para condensador parcial pode ser feita adicionando-se 1 ao número de estágios da seção de retificação na equação (Smith e Brinkley *apud* Kister, 1992).

A partir do caso base desenvolvido para a coluna em operação, mudanças nas variáveis podem ser realizadas para analisar os efeitos sobre a performance da coluna. Para cálculo da composição dos produtos diante de mudanças pequenas na temperatura da alimentação da coluna, metade da variação deve ser adicionada à T_n , e a outra metade, à T_m . Quando se trata de alteração no refluxo, o líquido extra é adicionado ao S_m e ao S_n . Se as mudanças forem grandes, cálculos iterativos envolvendo T_m e T_n devem ser utilizados até que se atinja um balanço material satisfatório.

2.4.5 Curvas de performance

Os métodos para projeto e análise da operação de colunas de destilação citados nas seções anteriores baseiam-se em simplificações e, por este motivo, não representam com exatidão a operação real de uma coluna de destilação. Contudo, as considerações são, muitas vezes, razoáveis para permitir que essas ferramentas sejam utilizadas na obtenção de estimativas, sem necessidade de modelos rigorosos do processo.

Atualmente, simuladores são amplamente utilizados para projeto e operação das colunas de destilação. A simulação da unidade, desde que o modelo desenvolvido

represente rigorosamente o processo, proporciona resultados mais acurados em relação aos métodos que utilizam simplificações. A validação do modelo com os dados reais da planta, obtidos por meio de instrumentação, permite uma maior garantia do uso da simulação para análises da operação real.

As curvas operacionais, ou curvas de performance, constituem um conjunto de curvas que representam a maneira como o equipamento responde a mudanças em suas variáveis de entrada em todos os seus pontos de operação. Dessa forma, consistem um método rápido para visualização do comportamento das variáveis de uma coluna de destilação quando se quer analisar a operação ou prever sua performance diante de alguma mudança operacional (Turton *et al.*, 2009).

O desenvolvimento das curvas de performance para colunas de destilação envolve balanços de massa e energia, bem como cálculos de equilíbrio líquido-vapor, que devem ser realizados considerando os parâmetros específicos de projeto. Para plotar a resposta da variável de saída como função da variável de entrada, os cálculos, prato a prato, devem ser repetidos para cada valor especificado para a última. O uso de simuladores, dessa forma, proporciona a obtenção das soluções para a variável de saída.

A simulação do processo gera, para todos os estágios, resultados que incluem a composição do líquido e do vapor, temperatura, pressão e valores de K para cada componente, além das propriedades de ambas as fases. Os resultados de simulação permitem a construção das curvas operacionais sem a utilização de aproximações ou considerações. A acurácia dos dados depende, apenas dos parâmetros utilizados no modelo para representação da coluna real.

Para definir o intervalo de valores para os quais a curva de performance é válida, é necessário analisar as limitações do equipamento, como temperaturas máximas, velocidade de inundação, velocidade mínima para eficiência de prato constante e limites de capacidade dos trocadores de calor.

Não existe uma curva de performance genérica para colunas de destilação. As variáveis, tanto de entrada, quanto de saída, cuja relação será representada graficamente, deverão ser definidas de acordo com os objetivos da coluna ou do sistema de colunas, quando se trata de fracionamento em série. Ainda, o índice através do qual será expressa a performance é definido da mesma forma, podendo ser a recuperação de um componente em determinado produto, a pureza de alguma das correntes, energia consumida, em termos de utilidades, entre outros. Esse é mantido fixo, durante as variações das condições operacionais de entrada, para análise da saída, gerando uma curva. Os diferentes valores de índice de performance geram o conjunto de curvas final.

Turton *et al.*, 2009, apresenta um exemplo de curvas de operação para uma coluna de destilação da mistura benzeno-tolueno, para a qual a performance é representada pela recuperação de benzeno. O gráfico, apresentado na Figura 2.8, mostra como deve variar o refluxo com a fração molar de benzeno na carga para diversos valores de desempenho (Γ). Os limites mínimo e máximo dos valores de refluxo, referentes à queda de eficiência de prato e à inundação da coluna, respectivamente, representam o intervalo em que as curvas são válidas. O ponto “a” corresponde à operação atual da coluna, o ponto “b”, a uma melhoria de performance através do aumento da vazão de refluxo, e o ponto “c”, à máxima recuperação possível diante de uma mudança na composição da carga.

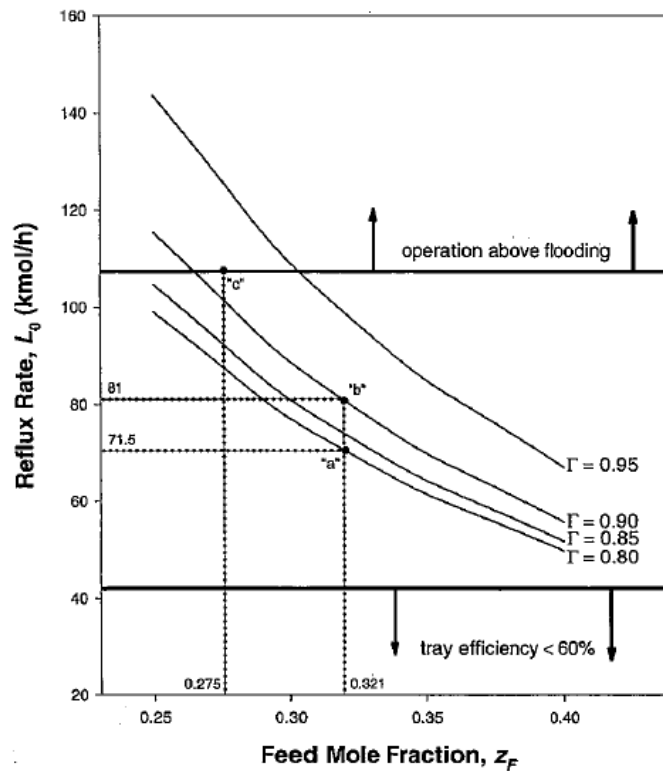


Figura 2.8: Curva de performance para uma coluna de destilação benzeno-tolueno.
(Extraído de Turton *et al.*, 2009)

Adequadamente, as curvas de performance devem ser geradas pelo fabricante ou pela equipe de engenharia da companhia, conhecidas as condições em que se pretende operar a coluna de destilação. Às mãos do operador, permitirão uma visualização rápida do ajuste a ser realizado em cada caso específico.

3 Metodologia

O desenvolvimento de curvas de performance para uma coluna de destilação é realizado definindo-se, primeiramente, as variáveis livres, relacionadas aos seus graus de liberdade operacionais. Em seguida, determina-se quais índices de performance serão utilizados, com base nos objetivos da operação. Esses são mantidos fixos, como especificação a ser atingida, e uma predição do comportamento da saída do sistema diante de modificações nas variáveis livres é realizada.

Para obtenção dos pares (variável de saída, variável livre) de interesse para a coluna de destilação definida no estudo de caso, foram realizadas simulações estáticas utilizando o software *Aspen Plus*® v. 7.1.

Devido à inacessibilidade aos dados diretos da planta, o modelo foi construído no software a partir de dados de entrada de uma simulação previamente validada com dados reais de medição de pressão, vazão, temperatura e composição.

3.1 Estudo de Caso

Para aplicação da metodologia proposta, utilizou-se, como caso de estudo, uma coluna despentanizadora, que faz parte da unidade de tratamento de gasolina de pirólise de uma indústria petroquímica.

Co-produto do craqueamento térmico da nafta petroquímica, onde são removidos compostos leves como eteno e propeno, a gasolina de pirólise bruta constitui uma fração de hidrocarbonetos aromáticos, parafinas e olefinas, contendo de 4 a 12 átomos de carbono na cadeia. O objetivo da unidade de tratamento é produzir em estágios de hidrogenação e fracionamento em série, a partir desta matéria-prima, quatro correntes principais:

- C5: com especificação de fração mássica máxima de benzeno de 1000 ppm, é adicionada à gasolina automotiva. Alternativamente, pode ser reciclada para fornos de pirólise ou utilizada em unidades de extração de isopreno;
- C6-C8: livre de olefinas, segue para a extração de aromáticos, a partir da qual são produzidos benzeno, tolueno e xilenos com alta pureza;
- C9: pode ser adicionada à formulação de gasolina automotiva ou vendida como solvente;
- C10+: óleo combustível.

O primeiro fracionamento da gasolina de pirólise bruta ocorre na coluna despentanizadora, que será objeto de estudo deste trabalho. Antes de ser alimentada, a carga passa por um reator de hidrogenação para estabilização de compostos passíveis de polimerização nela presentes, como diolefinas e alquênol aromáticos. Nessa etapa, além da hidrogenação de diolefinas a olefinas, e alquênol a alquil aromáticos, também podem ocorrer a formação de parafinas e ciclo-parafinas, bem como reações de isomerização de olefinas. Assim, o efluente do reator constitui uma mistura de hidrogênio, parafinas, ciclo-parafinas e olefinas na faixa C4-C12, que passa por vasos flash para vaporização dos componentes mais leves e alimenta a coluna de destilação em questão.

Na despentanizadora ocorre a separação entre os componentes contendo 5 ou menos átomos de carbono e os demais, mais pesados. Conforme representado na Figura 3.1, tem-se como produto de fundo a mistura constituída por compostos com seis ou mais átomos de carbono (C6+), enquanto a corrente de cinco átomos de carbono (C5) é retirada lateralmente, de um estágio próximo ao topo. O vapor de topo é composto, principalmente, por componentes leves que permaneceram em fase líquida após o flasheamento da carga. Essa corrente é parcialmente condensada e enviada ao vaso de refluxo, onde ocorre vaporização por diminuição de pressão. O líquido é, então, bombeado como refluxo para a coluna, enquanto o vapor segue para a rede de gás combustível.

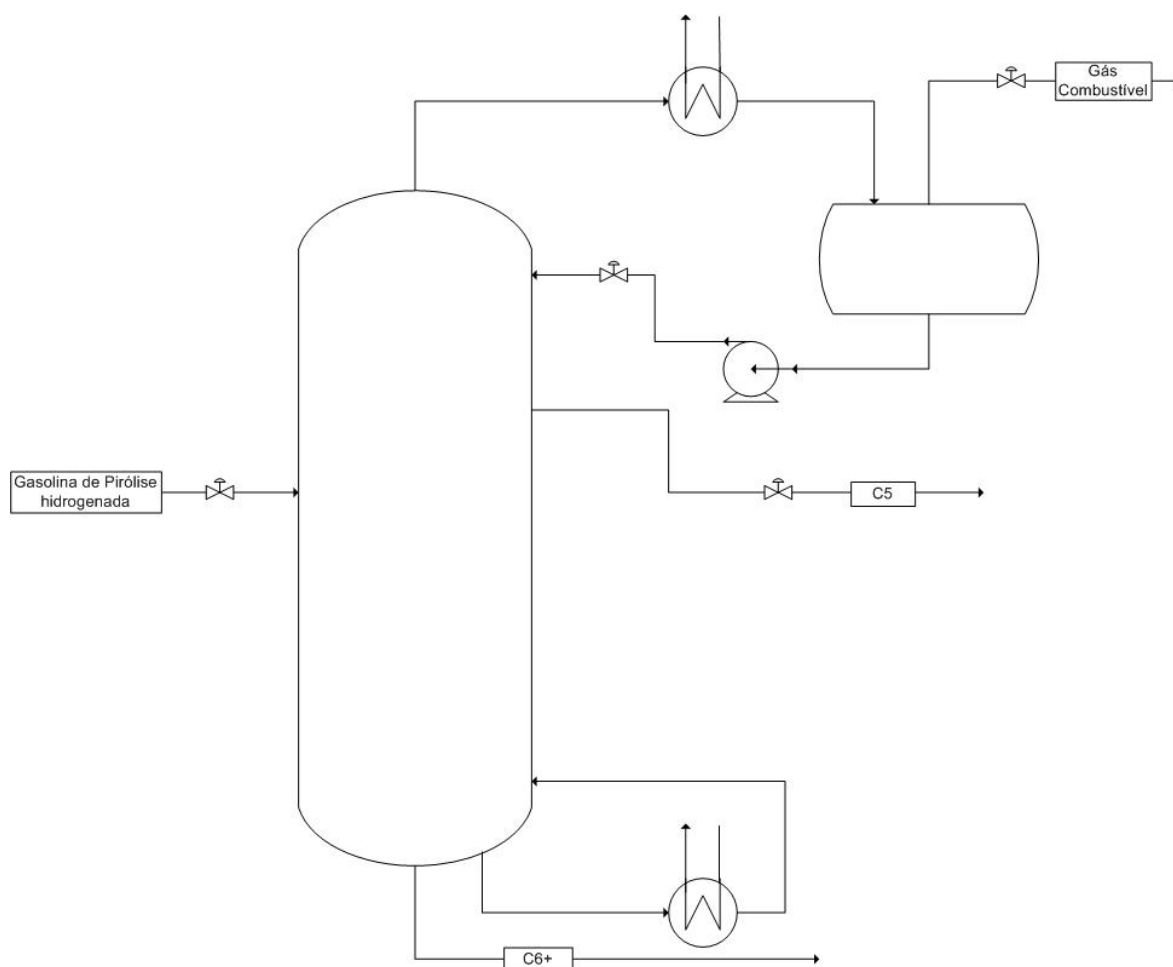


Figura 3.1: Fluxograma representativo de uma coluna despentanizadora.

O produto de fundo do primeiro fracionamento segue, ainda, para duas colunas de destilação em série, nas quais ocorre a separação das correntes C6-C8, C9 e C10+.

Em vista da pureza desejada para os produtos finais derivados da corrente C6-C8, componentes C5 são considerados contaminantes do produto de fundo. Ao mesmo tempo, em virtude do maior valor agregado da corrente C5 para gasolina automotiva em relação ao gás combustível, o envio desses componentes para produto de topo é sinônimo de perdas econômicas. Assim, o objetivo principal da coluna despentanizadora é a máxima recuperação de C5 na corrente lateral.

Uma maior retirada de C5 do fundo tem como consequência o carreamento de C6 pela fase vapor ao longo da coluna. No entanto, devido a sua toxicidade, o teor máximo de benzeno permitido na gasolina limita a quantidade desse componente no produto lateral a 1000 ppm. Dessa forma, deseja-se obter um produto de fundo com a mínima presença de C5, e a máxima recuperação desse componente no produto de retirada lateral, permanecendo a fração de benzeno nessa corrente dentro do limite da especificação.

Com base no objetivo da coluna, definiu-se a recuperação de C5 na corrente lateral, Γ , como índice de performance para as curvas geradas, a qual é dada por:

$$\Gamma = \frac{\text{massa de C5 na corrente lateral}}{\text{massa de C5 na carga}} \quad (3.1)$$

3.2 Metodologia Computacional

O *Aspen Plus*[®] é um ambiente de modelagem e simulação estática que permite, desenvolvendo-se um modelo que adequadamente representa o processo, prever o comportamento do sistema através da resolução dos balanços de massa e energia.

3.2.1 Construção do modelo no *Aspen Plus*[®]

Para a simulação da coluna despentanizadora, foi utilizado como base para a modelagem o bloco RadFrac, que constitui um modelo rigoroso para operações de fracionamento multiestágios envolvendo equilíbrio líquido-vapor. A ele foram adicionadas as correntes materiais de alimentação (CARGA), retirada lateral (C5) e de produtos de topo (GC) e fundo (C6+), como mostra a Figura 3.2. Para essas, foram especificadas fase (líquido) e vazão mássica de retirada lateral, e fase (líquido) e condições de temperatura, pressão, composição e vazão molar para a carga.

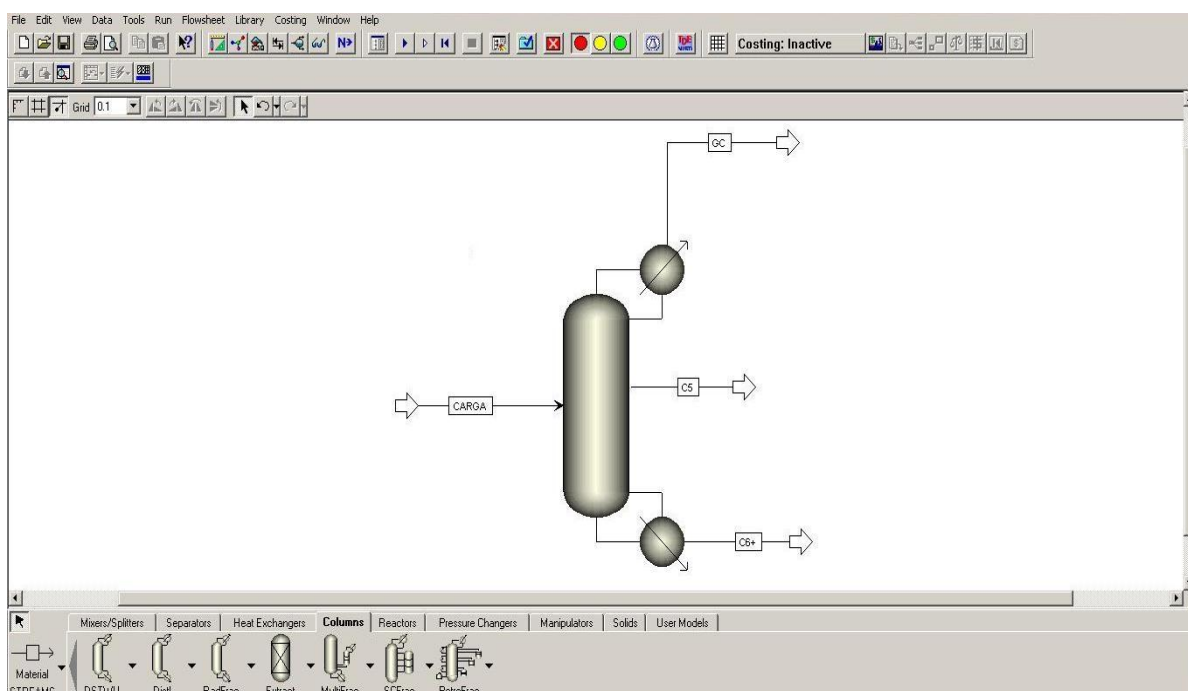


Figura 3.2: Flowsheet criada no *Aspen Plus*[®] para simulação da coluna despentanizadora.

O condensador foi definido como parcial com retirada de vapor e o refeedor tipo caldeira (*Kettle*), o qual retorna uma mistura líquido-vapor para o fundo da coluna. Independente do tipo, ambos os trocadores de calor entram na contabilização dos estágios de equilíbrio.

Considerando o número de pratos reais na coluna e eficiência de prato aproximadamente 60%, foram especificados NE estágios de equilíbrio e os locais da alimentação, da retirada lateral e do produto de fundo.

Para tornar o balanço de graus de liberdade nulo, definiu-se a pressão no condensador, a queda de pressão ao longo da coluna, a carga no refeedor e a razão de refluxo.

A resolução dos balanços e geração dos resultados depende do cálculo de equilíbrio entre fases e das propriedades das correntes envolvidas no processo. Uma vez que a operação de destilação estudada trata-se de misturas de hidrocarbonetos nas fases líquido e vapor, foi escolhido PENG-ROB como Método Termodinâmico para cálculo das propriedades do modelo. Esse utiliza a equação cúbica de estado de Peng-Robinson para todas as propriedades termodinâmicas, exceto o volume molar do líquido, para o qual é utilizado o modelo de Rackett no caso de componentes reais, e API, para pseudocomponentes. É aplicável para processos envolvendo hidrocarbonetos sem restrições de temperatura e pressão (*Aspen Tech*).

3.2.2 *Design Specs*

Os resultados da simulação do modelo da coluna de destilação são gerados livremente a partir das variáveis de entrada. Quando se objetiva especificar uma variável de saída, como a pureza de uma corrente, a temperatura de determinado estágio, a recuperação de algum componente, entre outras, faz-se uso da ferramenta *Design Spec*.

Para que a especificação seja atingida, escolhe-se um parâmetro a ser variado. O valor descrito no bloco é utilizado como chute inicial, enquanto os limites máximo e mínimo são definidos no campo *Vary*. Ao executar a simulação, os cálculos iterativos são realizados de forma a atingir a especificação e o valor ótimo da variável manipulada é apresentado nos resultados.

No presente caso, utilizou-se a ferramenta *Design Spec* para especificar a recuperação de C5, parâmetro de performance da coluna, e a fração mássica máxima de benzeno na corrente lateral, manipulando a razão de refluxo e a vazão mássica de retirada lateral, respectivamente.

3.2.3 *Análise de Sensibilidade*

A partir do modelo da coluna de destilação, é possível verificar, através da simulação, o efeito de modificações nas variáveis de operação nas saídas do processo.

No bloco de Análise de Sensibilidade, definem-se as variáveis cujos comportamentos serão analisados e a condição operacional a ser modificada. Para a última, pode-se

especificar uma lista de valores ou os valores limítrofes da faixa, com passos determinados.

As variáveis utilizadas nas *Design Specs* não podem ser variadas, simultaneamente, na Análise de Sensibilidade. Contudo, assim como as saídas do processo, podem ter sua sensibilidade às modificações nas variáveis de operação analisadas. Nesse caso, obtêm-se valores ótimos para atingir a especificação desejada para cada valor da variável operacional da análise.

A Análise de Sensibilidade foi a principal ferramenta utilizada para a geração das curvas de performance da coluna despentanzadora. Os pontos foram obtidos para a razão de refluxo e vazão de retirada lateral, variando-se a vazão molar de alimentação e a carga no refeedor. Ambas as variáveis analisadas foram mantidas nas *Design Specs*, fixando a recuperação de C5 e a especificação de benzeno no produto lateral.

4 Resultados

O modelo da coluna despentanizadora construído em *Aspen Plus*[®] foi simulado a fim de comparação de resultados com a fonte dos dados de entrada. Por questão de sigilo industrial, tais dados não serão reproduzidos quantitativamente neste trabalho, bem como os resultados obtidos serão apresentados normalizados em relação aos valores utilizados no modelo. A Tabela 4.1 mostra a simbologia referente aos dados de condições operacionais utilizados para construção do modelo. Na Tabela 4.2, são apresentados alguns erros relativos obtidos na etapa de comparação dos resultados da presente simulação com aqueles referentes à simulação do modelo utilizado como fonte dos dados reais.

Os erros obtidos foram, em geral, pequenos, como pode ser observado na Tabela 4.2, com exceção de alguns valores mais altos, principalmente aqueles relativos à corrente de gás combustível. Tais discrepâncias devem-se, possivelmente, à escolha do pacote termodinâmico utilizado para cálculo de propriedades, que, na simulação validada utilizada como base de dados, foram ajustadas para melhor representação dos dados da coluna real.

Tabela 4.1: Dados de construção do modelo da coluna despentanizadora no *Aspen Plus*[®]

<i>Variável de Entrada</i>	<i>Símbolo</i>
Temperatura da carga	T_F
Pressão da carga	P_F
Vazão molar da carga	F
Composição da carga	x_F
Vazão mássica de retirada lateral	RL
Razão molar de refluxo	RR
Carga no refeedor	Q_R
Pressão no topo da coluna	P_T
Queda de pressão ao longo da coluna	ΔP_C
Número de estágios de equilíbrio	NE
Prato de alimentação	n_F
Prato de retirada lateral	n_{RL}
Prato de retirada de produto de fundo	n_{PF}

Tabela 4.2: Erros dos resultados obtidos na simulação em *Aspen Plus*[®] da coluna despentanizadora relativos aos dados da simulação validada

<i>Variável de saída</i>	<i>Erro (%)</i>					
	C5	C6+	GC	Prato n_F	Prato n_F - 10	Prato n_F + 10
Temperatura	1,24	0,11	21,7	0,99	4,05	2,15
Pressão	1,97	1,97	1,98	0	0	0
Vazão mássica	(1)	0,25	28,6	-	-	-
Fração mássica de benzeno	100	0,26	0	-	-	-
Recuperação de C5 (Γ)	2,10	24,3	39,0	-	-	-

⁽¹⁾ Especificação do modelo.

Os resultados da simulação mostraram que a coluna de destilação opera com uma recuperação de C5 de 96% na corrente lateral. Analisando a composição dessa corrente, entretanto, foi verificada uma quantidade de benzeno significativamente menor do que aquela correspondente à especificação do produto. Tal informação indica, possivelmente, um ajuste “cômodo” de variáveis operacionais por parte do operador, de modo a evitar riscos de produção da corrente C5 fora de especificação ou perdas de benzeno nesse produto. No entanto, o C5 que deixa de ser recuperado leva a uma perda de lucratividade para a empresa, uma vez que esse componente é contaminante no produto de fundo. Pode-se dizer, portanto, que a coluna não opera em sua performance máxima, havendo possibilidade de aumentar a recuperação de C5 até que a fração de benzeno na corrente lateral atinja seu limite (1000 ppm), evitando perdas econômicas.

Nesse contexto, fixou-se a fração mássica de benzeno especificada para o produto a fim de se obter as curvas representando a performance máxima da coluna para cada ponto de operação. Isso foi realizado utilizando uma *Design Spec*, na qual definiu-se o valor de pureza mássica de benzeno desejado na corrente C5. Como variável manipulada, utilizou-se a vazão mássica de retirada lateral. O valor de operação original, RL, foi utilizado como chute inicial e os limites superior e inferior para as iterações foram ajustados até que a simulação convergisse.

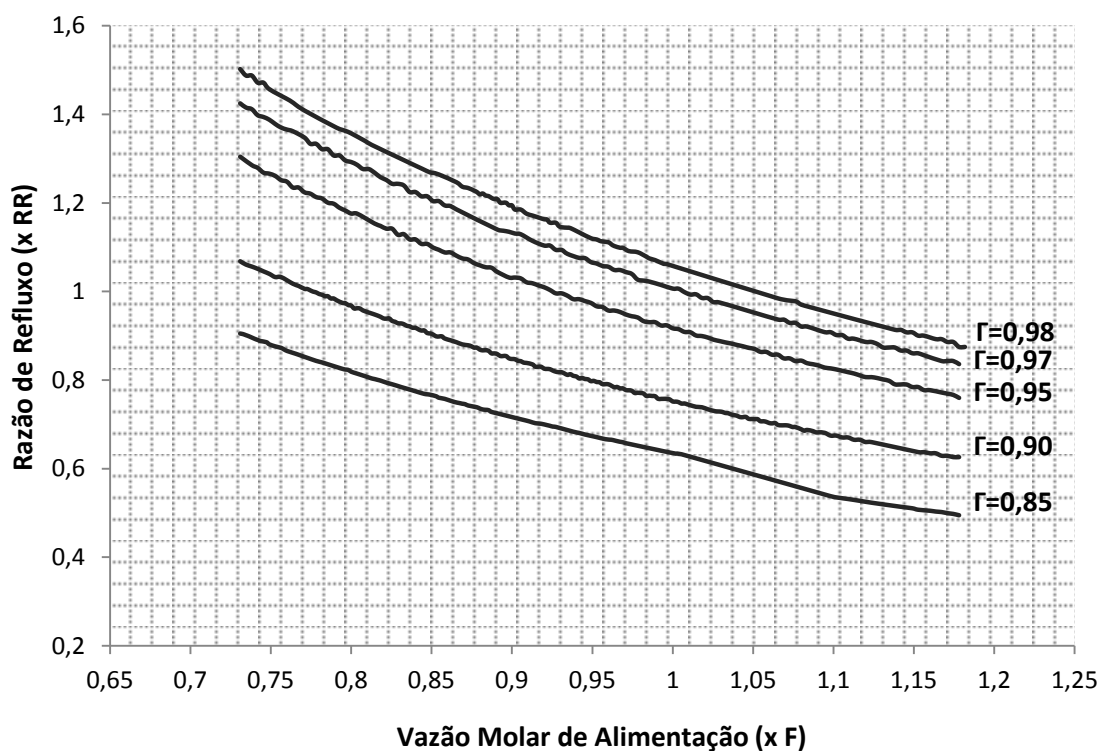
Para gerar os pontos de operação relacionados a cada performance, foram realizadas análises de sensibilidade mantendo fixa a recuperação na corrente C5. Para fixá-la, criou-se uma nova *Design Spec*, com o valor desejado, manipulando a razão molar de refluxo. Analogamente à retirada lateral, utilizou-se o valor original de operação, RR, como chute inicial, ajustando-se os limites até a convergência da simulação. Isso foi feito para 85, 90, 95, 97 e 98% de recuperação.

Fixadas a recuperação de C5 e a fração mássica de benzeno como explicado anteriormente, as simulações foram executadas, realizando análises de sensibilidade da razão de refluxo e da vazão de retirada lateral, a variações na carga do refervedor e na vazão de alimentação da coluna.

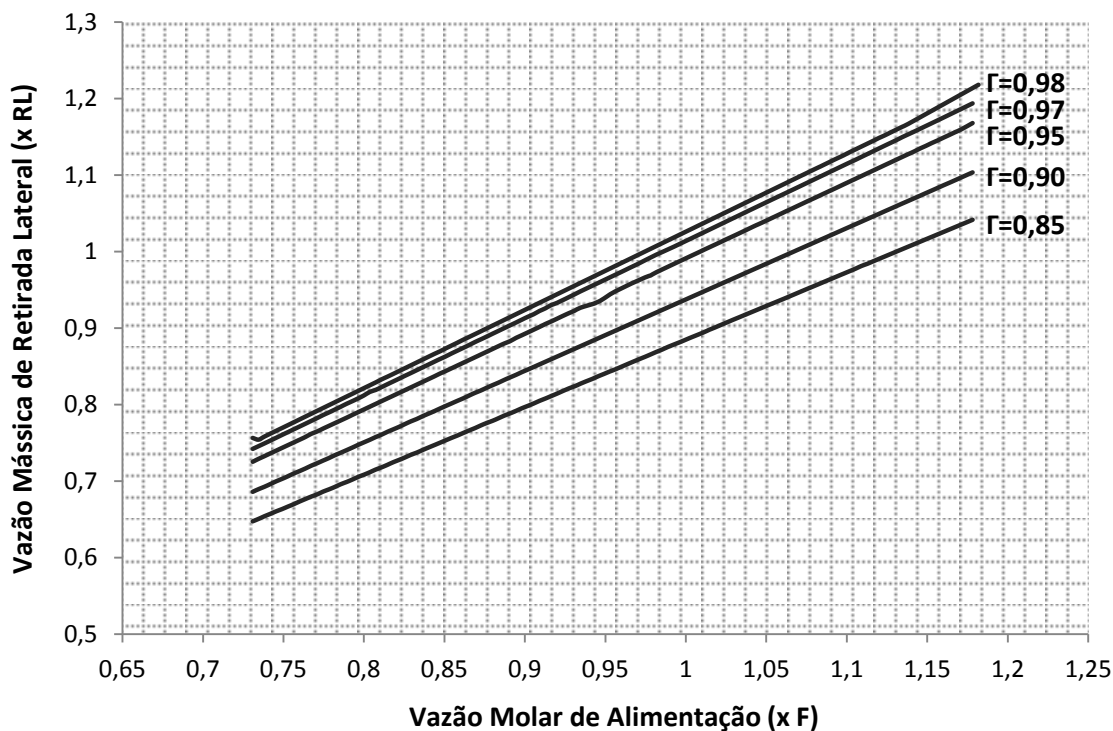
Nessa etapa, foram encontradas dificuldades de convergência da simulação para obtenção dos dados. Devido a essa limitação, para alguns dos valores de recuperação geraram-se curvas para um range menor de operação do que outros. No caso da variação da vazão de alimentação, sendo F o valor especificado no modelo, os resultados da simulação da coluna para análise da razão de refluxo, com 85% de performance, convergiram apenas entre, aproximadamente, $0,7$ e $1,2F$. Para 95% e 97%, foram obtidos dados entre $0,6$ e $1,3F$. Assim, a fim de tornar o resultado final homogêneo, utilizou-se o menor range para gerar estas curvas, bem como aquelas referentes à retirada lateral. Ambos os gráficos podem ser vistos nas Figuras 4.1(a) e (b).

De forma análoga, as simulações realizadas para as análises de sensibilidade da razão de refluxo a variações na carga do refeedor convergiram, apenas, de $0,8$ a $2,3Q_F$, sendo Q_F o valor especificado no modelo, com 98% de performance da coluna. Tais valores limitaram o intervalo das curvas Razão de refluxo x Carga no refeedor e Vazão de retirada lateral x Carga no refeedor, mesmo tendo sido obtidos dados entre $0,65$ e $2,5Q_F$, para 90% de recuperação de C5. O resultado final para estas curvas encontra-se nas Figuras 4.2(a) e (b).

Para cada valor de vazão de alimentação e carga térmica utilizado, os pontos gerados nas análises de sensibilidade correspondem aos valores ótimos para se atingir a especificação de composição da corrente C5 e a recuperação definida. Por esse motivo, as Figuras 4.1(a) e (b) devem ser analisadas simultaneamente a fim de se prever o efeito da variação da vazão de alimentação sobre a performance da coluna, mantendo-se fixas as demais condições operacionais especificadas no modelo. Da mesma forma, as Figuras 4.2 (a) e (b) deverão, também, ser simultaneamente analisadas. A tolerância definida para os resultados dos cálculos iterativos levou ao aparecimento de “ruídos” nas curvas, como pode ser observado em ambos os pares de gráficos.



(a)



(b)

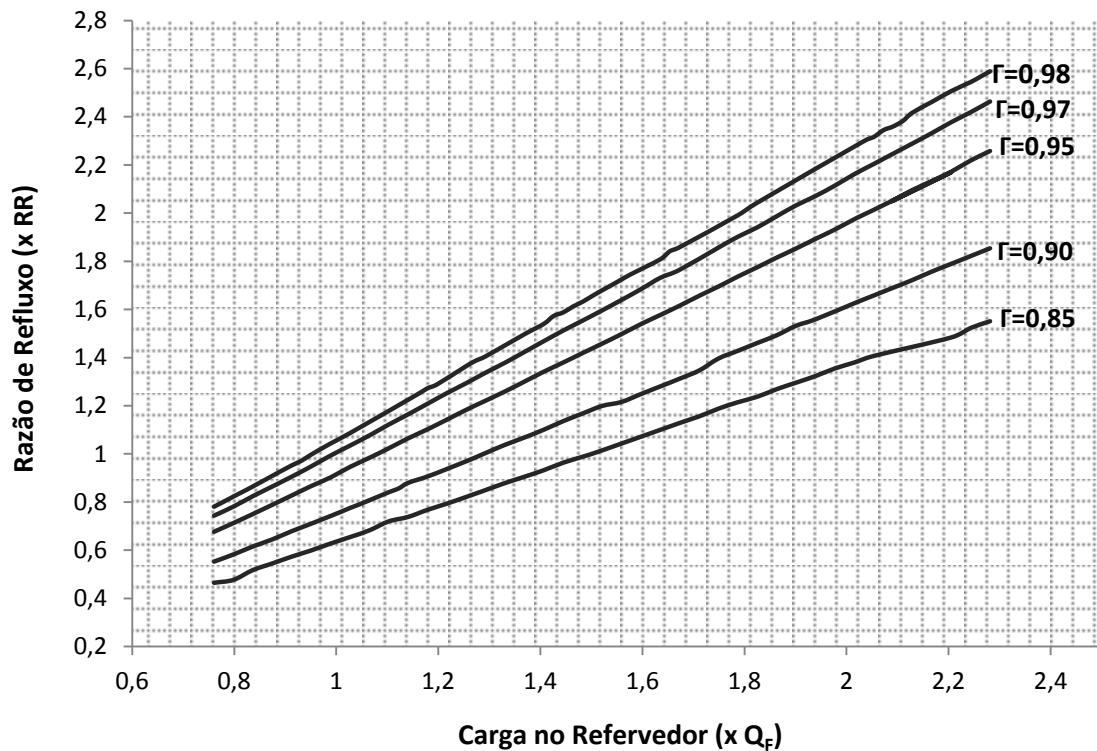
Figura 4.1: Curvas de performance para a coluna despentanizadora (a) razão de refluxo x vazão de alimentação (b) vazão de retirada lateral x vazão de alimentação

Segundo os resultados mostrados na Figura 4.1(a), uma diminuição da vazão de alimentação provocará queda de performance na coluna caso a razão de refluxo não seja ajustada. Assim, se houver variação negativa da primeira, considerando a mesma carga térmica cedida no refeedor, a segunda deverá ser maior para que os fluxos de líquido e vapor sejam mantidos, e, conseqüentemente, a recuperação de C5 também. O aumento da razão de refluxo deverá ser maior quanto menor for a vazão de carga. Ao mesmo tempo, a vazão de retirada lateral deverá ser ajustada para um valor menor, proporcional à nova vazão de alimentação, como pode ser observado na Figura 4.1(b).

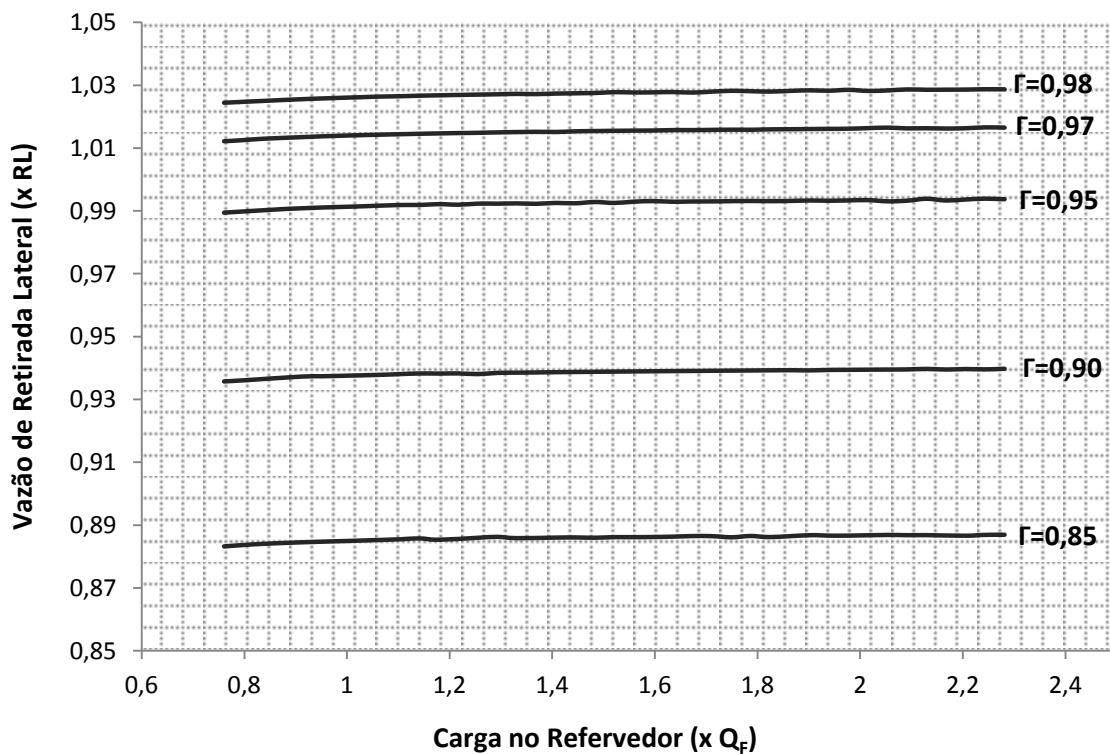
Nas condições atuais de operação da coluna, as Figuras 4.1 (a) e (b) podem ser utilizadas para aumentar, o máximo possível, a recuperação de C5 na corrente lateral, ou seja, melhorar sua performance. Como a vazão de alimentação depende da etapa anterior de hidrogenação, apenas a corrente de retirada lateral e a razão de refluxo podem ser manipuladas para tal fim. Mantendo-se fixa a vazão de alimentação, a melhoria de performance da coluna é possível ajustando-se a razão de refluxo para valores maiores. Como a carga térmica no refeedor é constante, também se deve aumentar a vazão de retirada lateral, sendo os ajustes realizados de acordo com os pares de pontos (vazão de alimentação, razão de refluxo) e (vazão de alimentação, vazão de retirada lateral). Para atingir 98% de performance, por exemplo, os valores atuais de razão de refluxo e vazão de retirada lateral devem ser aumentados em 2%.

Como pode ser observado na Figura 4.2(a), uma redução na carga térmica do refeedor melhora a performance da coluna, quando é mantido o refluxo. Isso porque, quanto menor a vazão de vapor ascendente, menor é a quantidade de C5 perdida no produto de topo. A redução da razão de refluxo, proporcionalmente à diminuição da carga térmica, mantém a recuperação de C5 na corrente lateral. Nesse caso, não é

necessário ajuste na vazão de retirada lateral, que se mantém praticamente constante para uma recuperação fixa, conforme Figura 4.2(b).



(a)



(b)

Figura 4.2: Curvas de performance para a coluna despentanizadora (a) razão de refluxo x carga no refervedor (b) vazão de retirada lateral x carga no refervedor.

De acordo com as Figuras 4.2 (a) e (b), existe um valor de vazão de retirada lateral e um par (carga no refeedor, razão de refluxo) correspondentes a cada recuperação de C5. Para um valor fixo de carga térmica no refeedor, é possível melhorar a performance da coluna aumentando os valores de operação de vazão de retirada lateral e razão de refluxo. Conforme Figura 4.2(a), a variação na razão de refluxo, para aumento da recuperação, deverá ser maior quanto maior for a carga com que operar o refeedor.

Considerando a vazão de carga especificada no modelo, a análise proposta permite ajustar as variáveis de modo a melhorar a performance e minimizar os custos energéticos relacionados aos gastos com utilidades nos trocadores de calor. Como pode ser observado nas Figuras 4.2(a) e (b), uma recuperação de 98% de C5 pode ser atingida com a diminuição da carga térmica para, aproximadamente, $0,96Q_F$, acompanhada do aumento de 2,5% na vazão de retirada lateral.

A mudança de vazão de alimentação da coluna, em relação ao valor F, torna inválida a utilização das curvas apresentadas nas Figuras 4.2(a) e (b). Entretanto, uma análise similar à realizada pode ser feita, não só para a vazão de alimentação, como para outras variáveis operacionais ou distúrbios.

É importante ressaltar que, para representarem a performance máxima, as curvas correspondem à situação limite em relação à especificação do produto lateral, que é adicionado à gasolina automotiva. Como distúrbios podem ocorrer durante a operação da coluna, mesmo que seja possível atingir 100% de performance, deve-se manter uma distância minimamente segura desse ajuste de variáveis para evitar produtos fora de especificação.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Diante do cenário de flexibilidade dos processos industriais, métodos de predição do comportamento de colunas de destilação, em todos os seus pontos de operação possíveis, são imprescindíveis para manter a viabilidade da produção.

Em comparação aos métodos gráficos e analíticos, que apresentam considerações e aproximações que restringem sua aplicação ou proporcionam resultados com acurácia limitada, as curvas de performance apresentam a vantagem de não possuírem restrições quanto à aplicabilidade. Consistem um método útil para análise rápida da performance tanto de misturas binárias quanto multicomponentes. Contudo, a obtenção de resultados que representem bem a condição real depende da construção de um modelo rigoroso da coluna no simulador. Muitas vezes, ajustes são necessários para melhor adequação, além da validação com dados de planta. No caso de estudo, os erros encontrados em relação aos dados representativos da coluna real, indicam que uma melhor adequação das propriedades termodinâmicas da mistura de hidrocarbonetos em questão deve ser realizada, a fim de melhorar a representação do modelo.

As curvas de operação da coluna despentanizadora permitem analisar quais ajustes são necessários para se manter a recuperação de C5 na corrente lateral, perante situações como o aumento da carga ou necessidade de minimização de gastos energéticos devido à troca térmica, o que pode ocorrer no verão, por exemplo, quando a temperatura da água de resfriamento é maior, exigindo maior vazão para manter a mesma carga no condensador.

Analisando as condições atuais de operação, os pares de pontos podem ser utilizados para aumentar, o máximo possível, a recuperação de C5 na corrente lateral, ou seja, melhorar sua performance. A limitação encontrada, nesse caso, é o fato de as curvas serem válidas apenas mantendo-se a carga Q_F no refeedor, especificada inicialmente no modelo, ou a vazão F de alimentação.

Observando-se as curvas, concluiu-se que a despentanizadora opera em performance mais baixa do que a máxima possível. Esta informação indica um ajuste de variáveis, por parte do operador, mais cômodo em termos de riscos de produção de corrente C5 fora de especificação. A comparação entre as variáveis de operação atual e aquelas correspondentes à performance máxima, retiradas das curvas operacionais, permitiriam quantificar economicamente as perdas de C5 para gás combustível que ocorrem nessa situação. Sugere-se, para trabalhos futuros, a realização de análises de sensibilidade da composição de C5 no produto de topo, nas mesmas condições daquelas realizadas no presente trabalho, para determinação da quantidade deste componente perdida para gás combustível em cada ponto de operação. Dessa forma, índices de perdas por performance operacional podem ser calculados para determinar as correspondentes perdas de lucratividade, a partir da diferença entre os preços da corrente C5 e do gás combustível.

O intervalo de pontos de operação da coluna para os quais as curvas de performance são válidas é limitado por fatores como as capacidades dos trocadores de calor, em conjunto com limitações de utilidades, as vazões mínimas para evitar diminuição da eficiência de prato, e a velocidade de inundação. Por esse motivo, sugere-se, ainda, a busca por tais dados, para que as curvas operacionais geradas sejam complementadas com linhas limítrofes de carga no refeedor e razão de refluxo. Uma avaliação crítica

para determinação de capacidades do refeedor e do condensador pode ser realizada em softwares para cálculos de trocadores de calor, como HTRI e Hetren.

Obtidos os limites de intervalo de operação e notado que estes não foram representados nas curvas geradas no presente trabalho, devido aos problemas de convergência encontrados no *Aspen Plus*[®] e ao tempo limitado, sugere-se a tentar obter resultados para um intervalo maior de valores de vazão de alimentação e carga térmica no refeedor.

Como complemento às curvas, pode-se, ainda, utilizar métodos específicos para gerar suas respectivas equações, a fim de se obter maior exatidão na análise quantitativa.

Referências Bibliográficas

- ASPEN TECH; *Physical Property Methods and Models Reference Manual. Aspen Plus® Steady State Simulation Version 10*, p. 2-16.
- CAMPOS, M. C. M. M. DE; TEIXEIRA, H. C. G. *Controles Típicos de Equipamentos e Processos Industriais*. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2010. p. 325.
- CERDA, J.; WESTERBERG, A. W. *Shortcut Methods for Complex Distillation Columns. 1. Minimum Reflux*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 20, p. 546-557, 1981.
- FIDKOWSKI, Z. T. DOHERTY, M. F.; MALONE, M. F. *Feasibility of separations for distillation of nonideal ternary mixtures*. *AIChE Journal*, v. 39, n. 8, p. 1303-1321, ago 1993.
- FOUST, A. S. WENZEL, L. A. CLUMP, C. W. MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. *Princípios das Operações Unitárias*. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982. p. 11-15, 65-67, 74-77
- GLINOS, K.; MALONE, M. F. *Minimum Reflux, Product Distribution and Lumping Rules for Multicomponent Distillation*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 23, p. 764-768, 1984.
- HALVORSEN, I. J.; SKOGESTAD, S. *Minimum Energy Consumption in Multicomponent Distillation. V_{min} Diagram for a Two-Product Column*. Ind. Eng. Chem. Res., p. 596-604, 2003.
- KING, C. J. *Separation Processes*. 2. ed. New York: McGraw-Hill, Inc., 1980.
- KISTER, H. *Distillation Design*. 1. ed. New York: McGraw-Hill, Inc., 1992.
- KISTER, H. Z., *Chem. Eng.*, p. 97, jan 1985.
- KOEHLER, J.; POELLMANN, P.; BLASS, E. *A Review on Minimum Energy Calculations for Ideal and Nonideal Distillations*. Ind. Eng. Chem. Res., v. 34, p. 1003-1020, 1995.
- LEVY, S. G.; DOHERTY, M. F. *A Design Procedure for Distillation Columns with Non-Sharp Splits. Presented at the AIChE Fall National Meeting, Miami Beach, FL, 1986; paper 55b*.
- LUYBEN, W. L. *Distillation Design and Control Using Aspen Simulation*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2006. p. 27-41.
- MCCABE, W. L. THIELE, E. W. *Graphical Design of Fractionating Columns*. Industrial and Engineering Chemistry, v. 17, p. 605-611, 1925.
- SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. *Separation Process Principles*. 2. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2006. p. 252-27, 344-352.
- SHIRAS, R. N.; HANSON, D. N. GIBSON, C. H. *Calculation of Minimum Reflux in Distillation Columns*. Ind. Eng. Chem., 42, p. 871-876, 1950,.

SMITH, B. D.; BRINKLEY, W. K. *General Short-cut Equation for Equilibrium Stage Processes*. AIChE Journal, 6, p. 446, 1960.

SINNOT, R. K. *Chemical Engineering Design*. 4. ed. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. p. 522-523.

SUGIE, H.; BENJAMIN, C. Y. L. *On the Determination of Minimum Reflux Ratio for a Multicomponent Distillation Column with any Number of Side-cut Streams*. Chem.Eng. Sci., 25, p. 1837-1846, 1970.

TURTON, R. BAILIE, R. C. B. WHITHING, W.; SHAEIWITZ, J. A. *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*. 3. ed. Boston: Pearson Education, Inc., 2009. p. 548-586.

UNDERWOOD, A. J. V. *Fractional Distillation of Ternary Mixtures – Part I*. J. Inst. Pet., 31, p. 111-118, 1945.

UNDERWOOD, A. J. V. *Fractional Distillation of Ternary Mixtures – Part II*. J. Inst. Pet., 32, p. 598-613, 1946.

UNDERWOOD, A. J. V. *Fractional Distillation of Multicomponent Mixtures – Calculation of Minimum Reflux Ratio*. J. Inst. Pet., 32, p. 614-62, 1946.

UNDERWOOD, A. J. V. *Fractional Distillation of Multicomponent Mixtures*. Chem. Eng. Prog., 44, p. 603-614, 1948.

YAWS, C. L. LI, K. Y.; FANG, C. L.; *Chem. Eng.*, p. 153, mai 1981.