

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE UMA TORRE DE
DESTILAÇÃO DA UNIDADE DE PGH VISANDO REDUÇÃO DO
CONSUMO ENERGÉTICO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

BIANCA LOPES BECK

**PORTO ALEGRE, RS
2021**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE UMA TORRE DE
DESTILAÇÃO DA UNIDADE DE PGH VISANDO REDUÇÃO DO
CONSUMO ENERGÉTICO**

BIANCA LOPES BECK

Trabalho de Conclusão de curso apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Químico.

Orientador:
Prof. Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.

**PORTO ALEGRE, RS
2021**

Beck, Bianca Lopes.

Simulação e Otimização de uma torre de destilação da Unidade de PGH visando redução do consumo energético / Bianca Lopes Beck. -- 2021.

42 f.

Orientador: Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.

Trabalho (Conclusão de curso) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, Porto Alegre, BR-RS, 2021.

destilação, modelos termodinâmicos, simulação, otimização energética. I. Soares, Rafael de Pelegrini., orient. II. Título.

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, Lourdes e Wilson, e ao meu irmão Gabriel, por todo amor, carinho, apoio e incentivo ao longo da minha trajetória, por nunca medirem esforços para que eu chegasse até aqui e que mesmo de longe, sempre estiveram presentes.

Aos meus amigos que me acompanham desde o ensino médio pelo companheirismo, em especial ao Eduardo, à Tainá, à Nadine e ao Leonhard por serem minha família em Porto Alegre. As amizades que fiz durante o curso, em especial à Natália, à Alessandra, à Mônia, à Sabrina, à Luana e à Bárbara, por deixarem os semestres mais leves e felizes.

À equipe de Aromáticos da Braskem por me proporcionarem um ambiente de muito aprendizado e crescimento durante meu estágio. Em especial ao Iuri, ao Roger e à Bruna pelo apoio na realização deste trabalho.

À UFRGS, à Escola de Engenharia, ao Departamento de Engenharia Química, a todos os professores por proporcionarem um ensino de qualidade. Em especial ao professor Rafael por toda orientação neste trabalho.

A todos aqueles com quem convivi ao longo desses anos de curso e que me incentivaram.

Muito obrigada!

Resumo

Colunas de destilação são predominantes nas indústrias químicas e petroquímicas para a separação de misturas. Elas garantem grandes volumes de produção, mas são responsáveis por mais de 50% do custo operacional. Pensando nisto, neste trabalho foi realizado um estudo no simulador iiSE, de uma coluna de destilação, inserida no processo de produção de compostos aromáticos, com o objetivo de diminuir o gasto energético. A coluna estudada separa gases leves e gás ácido do corte C6-C8 Bihidrogenado. Após avaliação dos dados do processo, o conjunto termodinâmico escolhido foi a equação de estado de Peng Robinson e a regra de mistura de van der Waals, os quais foram validados com os dados reais do processo. A partir disso, foram verificadas as restrições operacionais e de qualidade do processo e pôde-se avaliar o impacto da razão de refluxo e da pressão de operação da coluna. Os dados da simulação mostraram uma oportunidade de redução de 28% do calor do refeedor da coluna, apenas com a diminuição da razão de refluxo, mantendo todos os produtos especificados. Para uma redução ainda maior, é necessário mudar a pressão de operação da coluna, chegando em uma redução de 42%, representando uma diferença de 968,8 kW de energia. Em compensação, neste caso é preciso de um sistema de resfriamento mais eficiente e a instalação de uma bomba no fundo da coluna com um gasto de energia de 18,5 kW.

Palavras-chave: destilação, modelos termodinâmicos, simulação, otimização energética.

Sumário

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	ix
Lista de Símbolos	xii
1 Introdução	1
1.1 Motivação e Objetivo	2
1.2 Estrutura do trabalho	2
2 Processo em Estudo e Revisão Bibliográfica	3
2.1 Descrição do processo de PGH	3
2.2 Processo de Destilação	6
2.2.1 Modelos termodinâmicos	7
2.2.1.1 Equações de estado	8
2.2.1.2 Regras de mistura	8
2.2.1.3 Modelos de Gibbs de excesso	10
2.3 Simulação e Otimização	10
3 Estudo de Caso, Resultados e Discussões	13
3.1 Simulação da Torre	13
3.1.1 Coleta de Dados	13
3.1.2 Escolha do modelo termodinâmico	15
3.1.3 Simulação no software iiSE	17
3.2 Estudo da modificação das variáveis do processo	20
3.3 Análise dos resultados	21
3.3.1 Variação da razão de refluxo	21
3.3.2 Variação da razão de refluxo e pressão	22
4 Conclusões e Trabalhos Futuros	25
Referências Bibliográficas	27

Lista de Figuras

Figura 1.1	Configuração típica de uma coluna de destilação. Fonte: (WHITE, 2012).	2
Figura 2.1	Rede de reações para o 1,7-octadieno.	4
Figura 2.2	Reação de dessulfurização.	4
Figura 2.3	Fluxograma de processo do 2º estágio de reação. Fonte: (DERRIEN, 1986).	6
Figura 3.1	Diagrama de fases para mistura Benzeno(1)/Sulfeto de Hidrogênio(2), T= 422 K.	16
Figura 3.2	Diagrama de fases para mistura Benzeno(1)/Etilbenzeno(2), P= 1atm.	16
Figura 3.3	Diagrama de fases para mistura Tolueno(1)/N-hexano(2), T = 313,15 K.	16
Figura 3.4	Diagrama de processo da simulação da coluna estabilizadora no iiSE	17
Figura 3.5	Composição mássica da corrente de fundo e de topo da coluna estabilizadora.	18
Figura 3.6	Comparação do perfil de temperatura da torre.	20
Figura 3.7	Otimização do calor do refeedor alterando a razão de refluxo. Função objetivo em Watts.	22

Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Fração mássica da Gasolina de Pirólise nos processos de Hidrogenação. Fonte:(FARIA, 2011).	5
Tabela 2.2	Parâmetros Atrr para algumas equações de estado cúbica. Fonte:(KORETSKY, 2007).	9
Tabela 3.1	Composição representativa da corrente de entrada.	14
Tabela 3.2	Dados utilizados para a simulação da coluna estabilizadora.	15
Tabela 3.3	Composição mássica das correntes (dados reais vs dados simulados.	19
Tabela 3.4	Resultados da simulação para o Q retirado no condensador e o Q cedido no refeedor.	20
Tabela 3.5	Resultado obtido para o calor do refeedor com $R = 5,4$	22
Tabela 3.6	Resultados obtidos das variáveis para a minimização do consumo de vapor.	23
Tabela 3.7	Resultados obtidos das variáveis para a minimização do consumo de vapor com restrição da temperatura de topo.	24

Lista de Símbolos

ΔT	Diferença entre as temperatura	K
γ_i	Coeficiente de atividade do componente i na mistura	—
$\hat{\phi}_i^l$	Coeficiente de fugacidade i em uma mistura na fase líquida	—
$\hat{\phi}_i^v$	Coeficiente de fugacidade i em uma mistura na fase vapor	—
$\hat{\phi}_i$	Coeficiente de fugacidade i em uma mistura	—
\hat{f}_{i°	Fugacidade da espécie i em uma mistura na referência	Pa
\hat{f}_{i^l}	Fugacidade da espécie i em uma mistura na fase líquida	Pa
$\hat{f}_{i^{id}}$	Fugacidade da espécie i em uma solução ideal	Pa
\hat{f}_i	Fugacidade da espécie i em uma mistura	Pa
a	Parâmetros das equações cúbicas de estado	—
A_{trr}	Parâmetros das equações cúbicas de estado	—
b	Parâmetro de covolume das equações cúbicas de estado	—
f_i	Fugacidade da espécie i pura	Pa
g^E	Energia de Gibbs em excesso da solução	J mol ⁻¹
k_{ij}	Parâmetro de interação binária entre as substâncias i e j	
P	Pressão	kgf/cm ²
Q	Calor desprendido por tempo	J h ⁻¹
R	Constante dos gases	8,314 J mol ⁻¹ K
T	Temperatura absoluta	K
v	Volume molar	m ³ /mol
x_i	Fração molar da espécie i na fase líquida	—

y_i Fração molar da espécie i na fase vapor

—

Sobrescritos

- o Referência
- E Propriedade em excesso
- l Fase líquida
- v Fase vapor

Siglas

- BTX Benzeno, Tolueno e Xilenos
- COSMO-SAC *COnductor-like Screening MOdel Segment Activity Coefficient*
- ELV Equilíbrio Líquido-Vapor
- EOS Equações de Estado Cúbicas
- GPB Gasolina de Pirólise Bruta
- H₂S Sulfeto de Hidrogênio
- iiSE Industrial Integrated Simulation Environment
- NRTL *Non-Random Two Liquid*
- PGH Hidrogenação de Gasolina de Pirólise
- PR *Peng-Robinson*
- PSRK *Predictive Soave-Redlich-Kwong*
- PvT Pressão, volume e Temperatura
- RK *Redlich-Kwong*
- SCMR *Self-Consistent Mixing Rule*
- SRK *Soave-Redlich-Kwong*
- UNIFAC *UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient*
- vdW *van der Waals*

Capítulo 1

Introdução

A indústria petroquímica tem como principal matéria-prima a nafta, a qual é derivada do refino do petróleo e composta por cadeias carbônicas com ponto de ebulição entre 38°C e 200°C. A nafta passa por um craqueamento com vapor d'água para produção de olefinas (hidrocarbonetos insaturados, em geral, eteno e propeno) e um dos subprodutos desse processo é a gasolina de pirólise bruta (GPB). Este subproduto possui alto teor de hidrocarbonetos aromáticos, como benzeno, tolueno e xilenos (corrente chamada de BTX), que são de interesse comercial (FARIA, 2011).

A destilação é o processo mais comum nas indústrias petroquímicas, usada para a separação de misturas. Baseada na diferença de volatilidade dos componentes, ela consiste na evaporação parcial do líquido e sucessivas condensações (GORAK; SORENSEN, 2014). Este processo permite alta eficácia para obtenção de produtos com grau de pureza elevado. Em contra partida, há um alto custo de energia e baixa eficiência termodinâmica, ligado às condições operacionais do processo (KISS et al., 2012).

Unidades de processo mais antigas foram construídas em uma época que não existia grande preocupação com os custos de energia e na fase de projeto não havia estudos direcionados para o gasto energético. Atualmente, com os altos custos de energia, há incentivo para estudos de otimização, de forma que os produtos atinjam a especificação com uma quantidade mínima de calor fornecido (SOAVE; FELIU, 2002). Mudar as condições operacionais de um processo pode permitir a redução do consumo energético, mas também impacta em outros parâmetros. Assim, uma avaliação prévia deve ser feita e simuladores de processo, em conjunto com um modelo termodinâmico adequado, são ferramentas que permitem este estudo.

1.1 Motivação e Objetivo

Na unidade industrial em estudo, a corrente de GPB passa por duas seções de reação e por colunas de destilação. Ao final deste processo é obtido o corte denominado C6-C8 Bihidrogenado, do qual posteriormente será extraído a corrente de BTX.

Este trabalho tem como objetivo fazer a simulação e otimização de uma torre de destilação que separa o corte C6-C8 Bihidrogenado de gases leves. A coluna a ser estudada possui uma configuração similar ao apresentado na Figura 1.1. No sistema da figura, com vazão e pressão constantes, as principais variáveis controladas são o refeededor e a taxa de refluxo. Assim, a partir de mudanças dos pontos de operação se pretende ter ganhos energéticos, reduzindo o consumo de vapor.

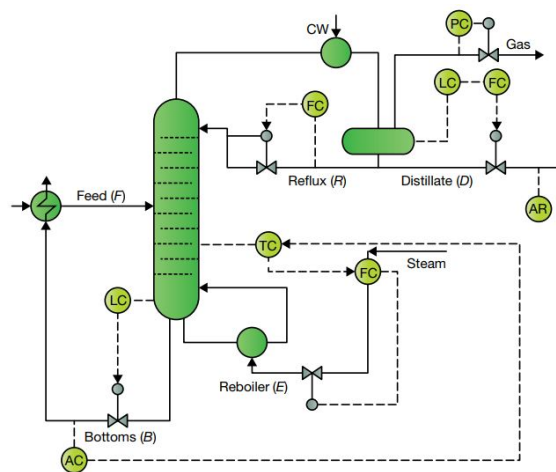


FIGURA 1.1. Configuração típica de uma coluna de destilação. Fonte: (WHITE, 2012).

1.2 Estrutura do trabalho

O trabalho está dividido em 4 capítulos. No primeiro deles foi apresentado uma breve introdução ao tema e o objetivo proposto. O capítulo 2 contém a revisão bibliográfica sobre os assuntos estudados, como o processo produtivo, destilação e modelos termodinâmicos. No capítulo 3 é descrita a metodologia e software utilizados para o desenvolvimento do trabalho, além dos resultados obtidos e discussões. Por fim, no capítulo 4, são apresentadas as conclusões e propostas para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Processo em Estudo e Revisão Bibliográfica

2.1 Descrição do processo de PGH

A Gasolina de Pirólise Bruta (GPB) é uma mistura de hidrocarbonetos entre 5 e 11 carbonos, que contém compostos aromáticos, naftênicos, olefínicos e parafínicos (ROJAS; ZEPPIERI, 2014). Diversos compostos insaturados desta corrente são instáveis e necessitam ser hidrogenados para posteriormente obter-se solventes de interesse comercial, como BTX (DERRIEN, 1986). A hidrogenação é realizada através de dois estágios de reação, esta unidade é chamada de Hidrogenação de Gasolina de Pirólise (PGH ou DPG) e o processo pode ter algumas variantes dependendo da tecnologia de referência.

No primeiro estágio de reação ocorre a hidrogenação seletiva em fase líquida, com o objetivo de eliminar componentes que tendem a polimerizar e formar gomas nos processos posteriores, como as diolefinas e os alquenil aromáticos. Após passar pelo reator o processo pode ser integrado, e o efluente do reator ser enviado para o segundo estágio de reação, ou pode possuir fracionamentos intermediários que separam a corrente nas frações de interesse. A principal delas é o corte que possui entre 6 e 8 carbonos em sua maioria, denominada C6-C8 Monohidrogenado, o qual é enviado para o segundo estágio de reação.

Nesse trabalho será dado enfoque maior ao segundo estágio de reação, pois após a etapa de reação está localizada a torre de destilação a ser estudada. Este estágio de re-

ação tem como objetivo dessulfurizar a gasolina sem hidrogenar os aromáticos, através da completa saturação das olefinas residuais. Para isso, o reator contém um catalisador de hidrogenação e outro de dessulfurização. O primeiro é responsável pelas reações que transformam olefinas alifáticas em parafinas e as olefinas cíclicas em naftênicos (saturação das olefinas). Na Figura 2.1 podem ser vistas as reações que ocorrem com o 1,7-octadieno no primeiro e segundo estágio. Reações similares ocorrem com outros compostos.

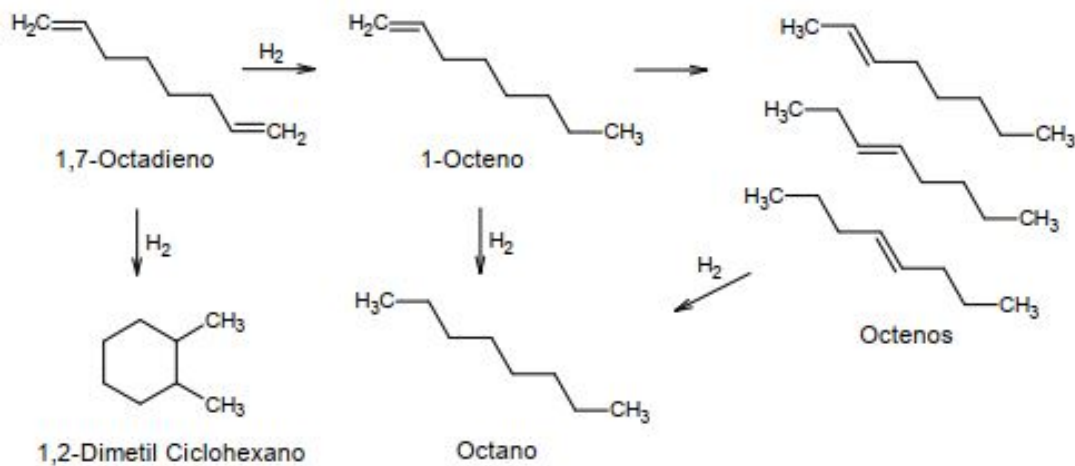


FIGURA 2.1. Rede de reações para o 1,7-octadieno.

Já o segundo catalisador é responsável pela dessulfurização que elimina o enxofre presente na carga sob formas cíclicas combinadas. A principal reação que ocorre é a abertura dos heterociclos com formação de fenil mercaptana e logo em seguida a eliminação do enxofre da cadeia carbônica com a formação de sulfeto de hidrogênio (H₂S, também chamado de gás ácido), conforme a Figura 2.2.

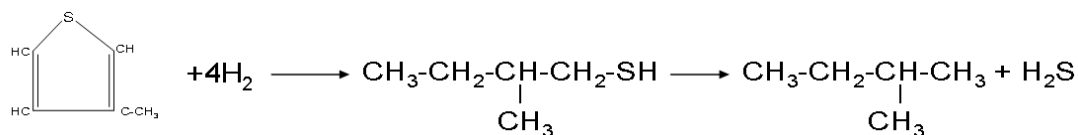


FIGURA 2.2. Reação de dessulfurização.

Na Tabela 2.1 pode ser vista a fração mássica dos principais componentes da GPB antes e depois dos estágios de reação. Assim, é possível observar que no primeiro

estágio ocorre a hidrogenação principalmente das diolefinas e estireno e no segundo estágio das diolefinas e estireno residuais, olefinas e compostos sulfurados.

TABELA 2.1. Fração mássica da Gasolina de Pirólise nos processos de Hidrogenação. Fonte:(FARIA, 2011).

Composição	GPB	Após 1º estágio de reação	Após 2º estágio de reação
Diolefinas e Estireno	10,6	0,3	0
Olefinas	3,0	2,4	0
Benzeno	43,7	43,7	43,6
Tolueno	21,7	21,7	21,5
Xilenos e Etilbenzeno	11,3	11,3	11,3
Enxofre total (ppm)	150	145	0,5
Enxofre tiofênico (ppm)	120	120	0,2

O fluxo do processo do segundo estágio está representado de forma simplificada na Figura 2.3. A figura representa os dois estágios de reação integrados, no qual o efluente do reator é misturado com a corrente de gás hidrogênio e são pré-aquecidos em trocadores de calor e depois aquecidos no forno, o qual controla a temperatura do reator. As reações ocorrem em fase vapor, com temperatura de entrada acima de 230°C (no reator as temperaturas são mais elevadas em comparação com o primeiro estágio de reação). O efluente do reator é resfriado em trocadores de calor e enviado para um vaso de flash. A fase vapor do vaso é purgada para a rede de gás combustível e o líquido (C6-C8 Bihidrogenado) alimenta a coluna estabilizadora.

A coluna estabilizadora possui o objetivo de eliminar do corte C6-C8 Bihidrogenado o gás ácido (H_2S) e outros compostos leves. No processo estudado, o produto de fundo deve possuir teor de enxofre menor que 1 ppm e é enviado para os tanques de armazenamento por diferencial de pressão, o que determina a pressão de operação da coluna.

De acordo com Faria (2011), existem diversos trabalhos na literatura que abordam o estudo das reações do primeiro e segundo estágio, visando o desenvolvimento de novos catalisadores, seletividade das reações de hidrogenação e estudo da cinética das reações. Diferentemente das condições de operação e consumo energético das torres de destilação envolvidas no processo, que possuem poucos estudos.

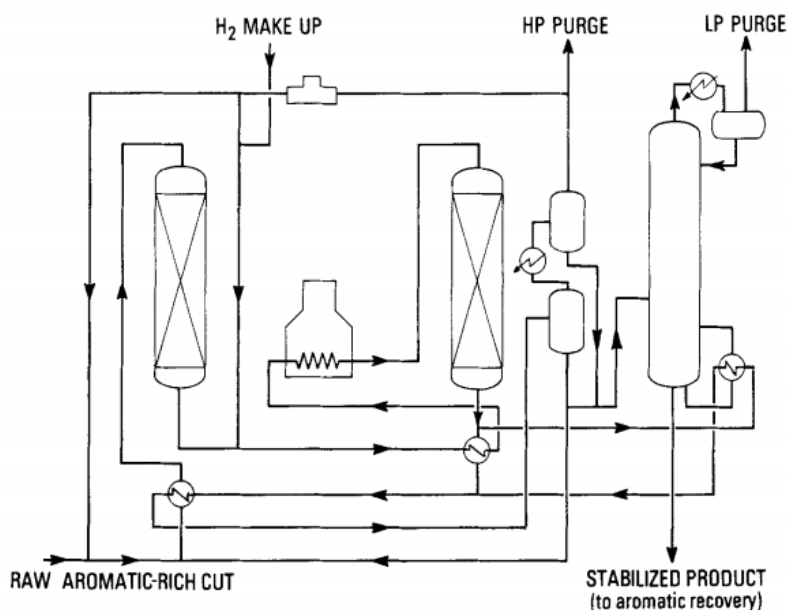


FIGURA 2.3. Fluxograma de processo do 2º estágio de reação. Fonte: (DERRIEN, 1986).

2.2 Processo de Destilação

Destilação é o método de separação de misturas mais utilizado nas indústrias químicas e petroquímicas, sendo responsável por mais de 90 % das separações industriais (GORAK; SORENSEN, 2014). Este método é baseado no aquecimento da mistura, formando uma fase líquida e outra fase vapor que fluem em contracorrente entre si, permitindo a transferência de calor e massa entre as fases em equilíbrio. Assim, a separação ocorre de acordo com a volatilidade relativa entre os componentes da mistura, que indica a tendência de cada componente vaporizar.

Em geral, os componentes da mistura estão nas duas fases em equilíbrio, mas em quantidades relativas diferentes, sendo que o líquido está no seu ponto de bolha e o vapor que está no seu ponto de orvalho. Os componentes se dividem nas fases de acordo com as suas volatilidades e, no final, os mais voláteis se concentram no vapor (corrente de topo da coluna) e os menos voláteis no líquido (corrente de fundo da coluna) (FOUST, 1982).

A energia necessária para aquecer a mistura entra no sistema através de um reator, o qual é responsável por evaporar a corrente de fundo que volta ao sistema.

Ao mesmo tempo, uma quantidade semelhante de calor é retirada no condensador, onde a corrente de topo é condensada, formando o destilado (produto de topo) e uma parte volta para o sistema como refluxo. Isto resulta em uma baixa eficiência termodinâmica, e por isso a destilação é responsável por mais de 50 % do custo operacional (KISS et al., 2012).

2.2.1 Modelos termodinâmicos

Como o processo de destilação ocorre a partir do equilíbrio das fases envolvidas é necessário descrever o equilíbrio líquido vapor (ELV). Com a utilização de coeficientes auxiliares, é possível obter diferentes relações de equilíbrio dependendo do estado de referência e das condições da mistura.

Em equilíbrio de fases, os diferentes componentes da mistura devem possuir fugacidades idênticas na fase líquida e na fase vapor. Aplicando o estado de referência de gás ideal para os cálculos de fugacidade, a relação obtida para o equilíbrio é descrita conforme a seguinte equação:

$$x_i \hat{\phi}_i^l = y_i \hat{\phi}_i^v \quad (2.1)$$

Sendo x_i a fração molar da espécie i na fase líquida, $\hat{\phi}_i^l$ coeficiente de fugacidade na fase líquida, y_i a fração molar da espécie i na fase vapor e $\hat{\phi}_i^v$ coeficiente de fugacidade na fase vapor. Este método é chamado de $\phi - \phi$ e utiliza equações de estados para o cálculo dos coeficientes de fugacidade em ambas as fases.

Porém, quando se trata de misturas líquidas, o modelo de solução ideal está muito mais similar à realidade que do modelo de gás ideal. Dessa forma, pode ser utilizado o coeficiente de atividade que representa os desvios da idealidade de sistemas reais em relação a uma solução ideal. Assim, pode-se utilizar o coeficiente de atividade para a fase líquida e o coeficiente de fugacidade para a fase vapor e a relação de equilíbrio será definida pela seguinte equação:

$$x_i \gamma_i f_i = y_i \hat{\phi}_i^v P \quad (2.2)$$

Sendo γ_i o coeficiente de atividade do componente i na mistura e f_i a fugacidade da espécie i pura. Este método é chamado de $\gamma - \phi$ e além das equações de estados é necessário utilizar o Modelo de Gibbs de excesso para o cálculo de γ .

2.2.1.1 Equações de estado

Equações de estado são expressões matemáticas que relacionam pressão, volume e temperatura (PvT) com o objetivo de avaliar as propriedades termodinâmicas dos fluidos, como densidade e entalpias e descrever o comportamento de PvT do vapor e da fase líquida. As mais utilizadas são as equações de estado cúbicas (EOS), a primeira delas foi proposta em 1873 pelo cientista van der Waals. Ele considerou na equação o tamanho das moléculas e as forças intermoleculares atrativas, modificando a equação de gás ideal.

Atualmente há centenas de EOS e muitas delas possuem a mesma forma básica da equação de van der Waals. Todas essas as equações são aproximadas, pois elas somente ajustam os dados experimentais. Em geral, elas fornecem valores razoáveis para as regiões de vapor e de líquidos de hidrocarbonetos e para a região de vapor de muitos fluidos (KORETSKY, 2007).

A Tabela 2.2 apresenta as EOS mais utilizadas que possuem o seguinte formato:

$$P = \frac{RT}{v - b} - Atr \quad (2.3)$$

Sendo b a constante de correção devido ao tamanho das moléculas, assim o primeiro termo representa a contribuição repulsiva e Atr representa as interações atrativas. Na tabela Tabela 2.2 podem ser vistos os termos Atr para as equações mais comuns. As equações que surgiram após a de van der Waals apenas modificaram o parâmetros atrativo (Atr), adicionando a dependência da temperatura neste termo. Os termos a e b são constantes características de cada substância e v é o volume molar.

2.2.1.2 Regras de mistura

As regras de mistura permitem extrapolar as equações de estado para misturas, utilizando os dados dos componentes puros e da composição para o cálculo dos coeficientes a e b da Equação 2.3. Isso é necessário devido ao comportamento diferente que as substâncias apresentam em uma mistura quando comparadas a elas puras. Assim, a precisão da EOS utilizada para descrever uma mistura, está relacionada com a regra

de mistura utilizada.

TABELA 2.2. Parâmetros Atr para algumas equações de estado cúbica. Fonte:(KORETSKY, 2007).

Equação	Ano	Atr
van der Waals	1873	$\frac{a}{v^2}$
Redlich-Kwong	1949	$\frac{a\sqrt{T}}{v(v+b)}$
Soave-Redlich-Kwong	1972	$\frac{a\alpha(T)}{v(v+b)}$
Peng-Robinson	1976	$\frac{a\alpha(T)}{v(v+b)+b(v-b)}$

Para misturas apolares recomenda-se a regra de mistura clássica de van der Waals, capaz de prever o comportamento para amplas faixas de temperatura e pressão. Essa regra de mistura segue as equações a seguir:

$$\begin{aligned}
 a &= \sum \sum y_i y_j a_{ij} \\
 a &= \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \\
 b &= \sum y_i b_i
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

Já para misturas polares deve ser utilizada uma regra de mistura baseada no modelo de Gibbs em excesso (g^E), como por exemplo, PSRK e SCMR. As equações utilizadas neste caso, partiram dos seguintes modelos:

$$\begin{aligned}
 \frac{g^E}{RT} &= A_0 \left[\frac{a}{bRT} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \right] \\
 b &= \sum \sum x_i x_j b_{ij}
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

Estes modelos combinaram as vantagens dos modelos de g^E e equações de estado. O princípio das regras de misturas de g^E é que a energia de Gibbs em excesso calculada por um modelo de coeficiente de atividade e por uma equação de estado cúbica é idêntico. Quando se usa uma regra de mistura baseado no modelo g^E , os parâmetros deste são ajustados para calcular o parâmetro atrativo da EOS escolhida, permitindo a aplicação de sistemas das EOS para sistemas polares.

2.2.1.3 Modelos de Gibbs de excesso

Com o modelo de Gibbs de excesso é possível calcular o coeficiente de atividade da equação Equação 2.2, ou seja, calcular o desvio da idealidade em relação a solução ideal. A energia de Gibbs em excesso (g^E) é definida como a diferença entre o valor da energia de Gibbs real e um valor hipotético que ela teria em uma solução ideal à mesma pressão, temperatura e composição da mistura real.

A equação a seguir relaciona a Energia de Gibbs em excesso com os coeficientes de atividade. Assim, com os modelos de g^E para misturas em função da composição, é possível obter o coeficiente de atividade para os componentes da mistura.

$$\bar{g}^E = RT \sum_i x_i \ln(\gamma_i) \quad (2.6)$$

A energia de Gibbs em excesso depende da temperatura, pressão e composição, sendo que a pressão pode ser negligenciada no ELV. Associando um modelo de g^E com uma EOS é possível determinar as propriedades da mistura.

Alguns dos modelos de g^E permitem uma descrição do comportamento real de sistemas multicomponentes a partir das informações dos sistemas binários, como Wilson, NRTL e UNIQUAC. Estes modelos são baseados no conceito de composição local, a qual é diferente da composição geral devido as forças de interação (GORAK; SORENSEN, 2014).

2.3 Simulação e Otimização

Para realizar uma simulação, primeiramente é necessário escolher um modelo termodinâmico. Segundo Carlson (1996) alguns fatores devem ser considerados para esta escolha. Deve ser analisada com cuidado a natureza das propriedades da mistura, pois ela influencia fortemente no modelo a ser escolhido, assim como as faixas de pressão e temperatura a serem trabalhadas. Cada equação de estado representa melhor os resultados em determinadas circunstâncias. A composição da mistura irá influenciar na regra de mistura a ser escolhida, sendo a interação na fase líquida mais importante,

por causa da proximidade que as moléculas se encontram. Outro ponto de atenção é a disponibilidade dos parâmetros binários ou de componentes puros para calcular as propriedades. Estes podem ser obtidos experimentalmente ou podem ser usados dados da literatura ou ainda escolher um método menos rigoroso.

De acordo com Hill e Justice (2011), a parte mais importante em uma simulação de um processo químico é a escolha do modelo termodinâmico. O software de simulação calcula os balanços de calor e material e isto irá determinar a separação entre a fase líquida e vapor. Caso seja aplicado o modelo termodinâmico errado, a simulação não irá representar a realidade e os resultados estarão errados. Depois de selecionar um modelo é necessário validá-lo, comparando os dados experimentais com os resultados obtidos pelo modelo e inspecionando os resultados.

Em relação a otimização do processo, diversas alternativas de projeto podem ser propostas para diminuir o consumo de energia das torres de destilação. Algumas irão requerer investimento de capital, como adicionar trocadores de calor adicionais para recuperação do calor ou mudanças na bomba de calor. No entanto, há mudanças que possuem um custo mínimo, mas que mesmo assim contribuem para a economia de energia, como redução da taxa de refluxo, redução da especificação do produto, redução dos custos de bombeamento e redução do uso de vapor (SOAVE; FELIU, 2002).

A redução da razão de refluxo é a maneira mais simplificada de reduzir o consumo de energia de uma coluna de destilação. Quando a taxa de refluxo é reduzida, ocorre a diminuição das vazões internas, causando a redução da energia trocada no condensador e refeedor. Em contrapartida, nas correntes de saída da coluna verifica-se o aumento das impurezas. Quando a vazão de refluxo é aumentada, o custo da energia para separação também aumenta. Assim, considerando os custos de energia, o refluxo ideal é o valor mínimo que mantém o produto especificado (MOUSSA, 2001).

Outra maneira de reduzir o custo de energia é a redução da pressão operacional de colunas de destilação de hidrocarbonetos leves. Em geral, essas colunas operam bem acima de suas pressões mínimas. Na fase de projeto, o valor da pressão é baseado no fluido utilizado para a transferência de calor no condensador e no refeedor. Mudar a pressão requer também alterar a temperatura de fundo, para manter as composições dos produtos nos valores de especificação, além de alterar a quantidade do

meio de aquecimento do refeedor (WHITE, 2012). Do ponto de vista econômico, deve ser avaliado qual a pressão de topo ótima que a coluna pode operar, pois a redução da pressão contribui para a diminuição dos gastos relacionados ao consumo de energia de refeedor (BRAHIM A. O.; ABDERAFLI, 2017).

Capítulo 3

Estudo de Caso, Resultados e Discussões

3.1 Simulação da Torre

Para o desenvolvimento deste trabalho utilizou-se o software iiSE (*Industrial Integrated Simulation Environment*), no qual foram realizadas as simulações da coluna estabilizadora. Primeiramente, foram coletados os dados reais do processo e escolhido o modelo termodinâmico. Assim, foi possível realizar a simulação que representasse a operação atual da coluna, para depois da validação dos dados serem feitas as modificações propostas.

3.1.1 Coleta de Dados

A coleta de dados foi realizada em maio de 2021, em um momento que o processo estava estável, com todas as variáveis controladas e os produtos especificados. A corrente de entrada, de topo e de fundo da coluna foram amostradas para conhecimento da composição e validação dos resultados da simulação.

Na corrente de alimentação da torre foram identificadas 98 substâncias, a partir da análise de composição. Em função da ampla gama de componentes e por muitos deles estarem em quantidades pequenas e possuírem similaridade entre si, o número de substâncias foi simplificado e reduzido para 22, resultando na composição representativa demonstrada na Tabela 3.1. Os componentes presentes na amostra com fração

mássica de até 1,2% foram mantidos. Já os componentes com menos de 1,2% foram agrupados em componentes com o mesmo número de carbonos. Por exemplo, todos os componentes com 8 carbonos, foram agrupados no n-octano e os componentes entre 9 e 11 carbonos foram agrupados e divididos igualmente no m-etiltolueno e no n-propilbenzeno.

TABELA 3.1. Composição representativa da corrente de entrada.

Corrente de alimentação	Fração mássica
Benzeno	0,3664
Tolueno	0,2077
Etilbenzeno	0,0787
Metilciclopentano	0,0677
P-xileno	0,0349
N-hexano	0,0297
Metilciclohexano	0,0199
Ciclohexano	0,0185
O-xileno	0,0166
M-xileno	0,0121
2-metilpentano	0,0207
N-heptano	0,0230
Ciclopentano	0,0085
Etilciclopentano	0,0254
N-octano	0,0235
M-etiltolueno	0,0158
N-propilbenzeno	0,0158
I-pentano	0,0108
N-butano	0,0014
Metano	0,0024
Hidrogênio	0,0003
Sulfeto de hidrogênio	0,0002

Dados como pressão, temperatura e vazão, foram verificados a partir do sistema de dados reais do processo. Para cada uma destas variáveis foi utilizado o valor médio do dia da amostragem das correntes. O restante das variáveis do processo foram obtidas através das folhas de dados de projeto. Na Tabela 3.2 pode ser verificados os dados utilizados.

TABELA 3.2. Dados utilizados para a simulação da coluna estabilizadora.

Dados da corrente de entrada	
Temperatura	133 °C
Pressão	8 kgf/cm ²
Vazão mássica	43,7 t/h
Dados da coluna de destilação	
Numero de pratos	26
Tipo de condensador	Parcial
Prato de entrada	8
Pressão do condensador	6,35 kgf/cm ²
Pressão de topo	6,56 kgf/cm ²
Pressão de fundo	6,7 kgf/cm ²
Razão de refluxo	10
Vazão mássica do destilado	0,32 t/h

3.1.2 Escolha do modelo termodinâmico

Analisando a natureza e composição das substâncias envolvidas no processo e a pressão e temperatura a serem trabalhadas, decidiu-se avaliar o modelo de Peng-Robinson (PR) com a regra de mistura de van der Waals (vdW). Para a validação do modelo foi utilizada a ferramenta do software iiSE de análise de equilíbrio líquido-vapor comparando com os dados de equilíbrio experimentais contidos no banco de dados CHERIC (2021). Diversos pares binários foram avaliados, principalmente os componentes em maior quantidade na mistura ou que estavam relacionados com a especificação do produto. Os principais pares avaliados foram: benzeno e sulfeto de hidrogênio, benzeno e tolueno, sulfeto de hidrogênio e n-hexano, sulfeto de hidrogênio e ciclo hexano, benzeno e etilbenzeno, benzeno e m-xileno, benzeno e ciclo hexano, benzeno e n-hexano, tolueno e n-hexano, n-hexano e 2-metilpentano, etilbenzeno e p-xileno, etilbenzeno e tolueno, etilbenzeno e metilciclohexano, o-xileno e metilciclohexano, tolueno e m-xileno, ciclo hexano e m-xileno. Alguns deles podem ser vistos nas Figuras 3.1, 3.2 e 3.3. As temperaturas e pressões dos dados avaliados dependeram dos dados experimentais encontrados, dando preferência aos dados que estavam na mesma faixa de temperatura e pressão que a coluna em estudo opera.

A partir dos dados avaliados, observa-se que o modelo Peng-Robinson (PR) em

conjunto com a regra de mistura de van der Waals (vdW) representou satisfatoriamente o equilíbrio líquido-vapor dos pares binários, podendo assim serem utilizados para a simulação da coluna de destilação.

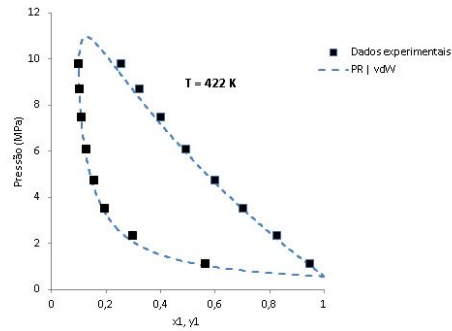


FIGURA 3.1. Diagrama de fases para mistura Benzeno(1)/Sulfeto de Hidrogênio(2), $T = 422$ K.

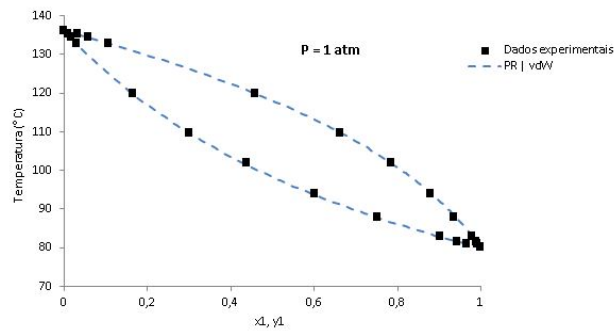


FIGURA 3.2. Diagrama de fases para mistura Benzeno(1)/Etilbenzeno(2), $P = 1$ atm.

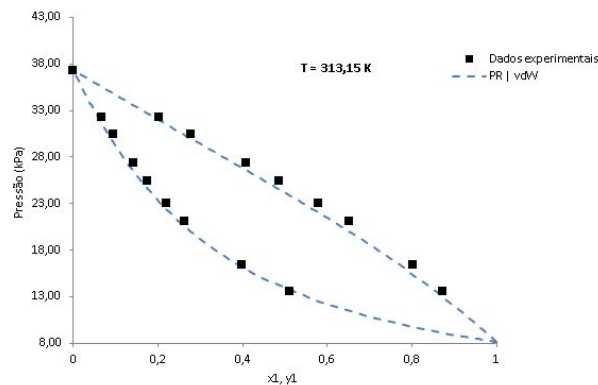


FIGURA 3.3. Diagrama de fases para mistura Tolueno(1)/N-hexano(2), $T = 313,15$ K.

3.1.3 Simulação no software iiSE

A simulação da coluna estabilizadora foi construída no software iiSE, utilizando os dados de composição da Tabela 3.1, as equações termodinâmicas validadas na Subseção 3.1.3 e as variáveis da Tabela 3.2. O diagrama de processo representado no iiSE está representado na Figura 3.4.

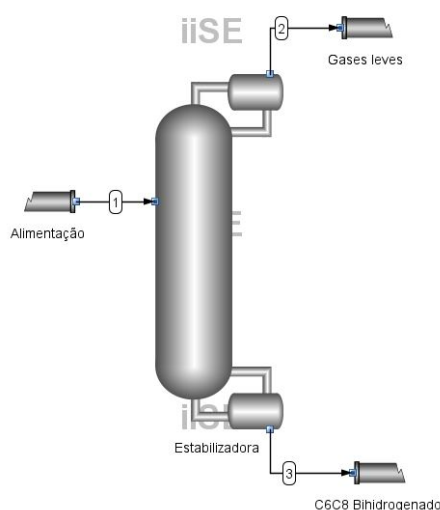


FIGURA 3.4. Diagrama de processo da simulação da coluna estabilizadora no iiSE

Desse modo, a simulação possuiu 3140 variáveis para serem resolvidas e os graus de liberdade do sistema foram zerados, sendo possível executar a simulação. Para a validação dos resultados do iiSE, foram comparadas as composições de saída de topo e de fundo da simulação com o resultado das amostras, que pode ser visto na Figura 3.5. Os valores da corrente de fundo obtidos estão na Tabela 3.3.

Algumas diferenças entre as composições amostradas e simuladas podem ter ocorrido devido a simplificação e agrupamento de alguns componentes. Também foi realizado o balanço de massa das amostras, o qual mostrou que as vazões mássicas por componente de entrada e saída amostradas não são exatamente iguais, visto que alguns componentes apresentaram uma vazão mássica de saída diferente da vazão de entrada. Isto pode acontecer devido ao processo ser contínuo, o qual a composição tem uma leve mudança no tempo, além de potenciais problemas de acuracidade das medidas de composições e/ou vazões. Componentes leves como o metano e hidrogênio

só foram identificados na corrente de saída de topo, devido ao modo de amostragem realizado, e por balanço de massa foram inseridos na corrente de entrada. Devido ao resultado da amostra da corrente de topo, não foi possível fazer a comparação detalhada da composição, apenas a comparação agrupada de compostos com 4 carbonos e compostos que possuíam 5 ou mais carbonos. O resultado da simulação mostrou que a fração mássica de benzeno no topo é de 0,03%.

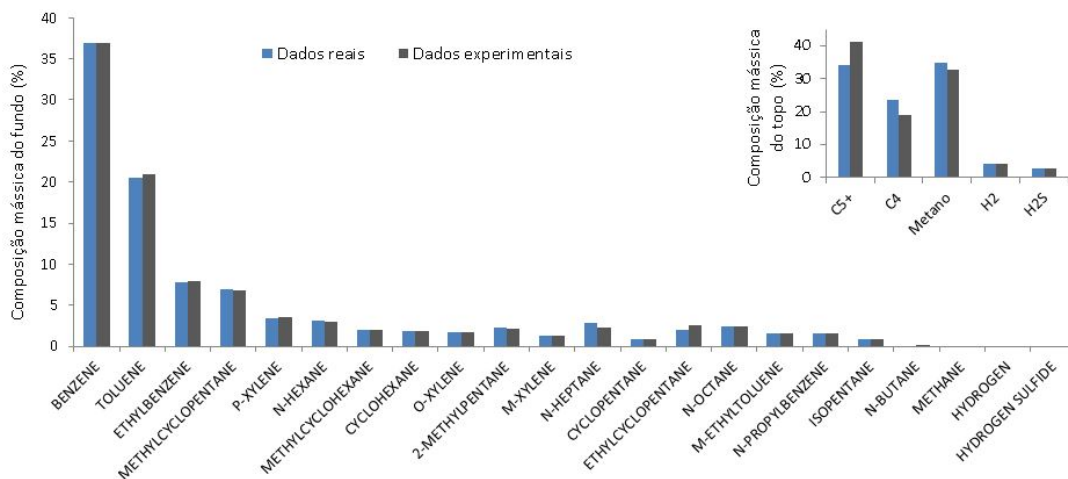


FIGURA 3.5. Composição mássica da corrente de fundo e de topo da coluna estabilizadora.

Outra comparação realizada foram dos dados de temperatura da coluna, a qual é calculada no simulador e depende do modelo termodinâmico escolhido. Na Figura 3.6 está representado o perfil de temperatura obtido pelo iiSE e os dados reais medidos no processo. O iiSE considera o primeiro e o último prato da coluna de destilação como o condensador e o refeedor, respectivamente. A pequena diferença de temperatura apresentada no topo da coluna (cerca de 10 °C no condensador e 5 °C no último prato) é muito sensível a vazão do destilado, a qual é pequena frente a vazão de entrada e composta por gases leves. Assim, qualquer alteração na quantidade escoada no destilado afeta o resultado de temperatura. Além disso, o processo utiliza água de resfriamento no condensador em uma temperatura próxima aos 25 °C, ou seja, o fluido a ser condensado não atinge uma temperatura menor que isto. No refeedor, o valor calculado do simulador foi de 166,7 °C e o valor real do processo é de 174 °C. A temperatura também pode ser um indicador de que as composições reais medidas na saída podem conter erro.

TABELA 3.3. Composição mássica das correntes (dados reais vs dados simulados).

Corrente de fundo	Dados Reais	Dados Simulados
Benzeno	0,3696	0,3691
Tolueno	0,2058	0,2092
Etilbenzeno	0,0777	0,0793
Metilciclopentano	0,0700	0,0682
P-xileno	0,0343	0,0352
N-hexano	0,0310	0,0299
Metilciclohexano	0,0200	0,0200
Ciclohexano	0,0190	0,0186
O-xileno	0,0163	0,0167
M-xileno	0,0121	0,0122
2-metilpentano	0,0225	0,0208
N-heptano	0,0290	0,0232
Ciclopentano	0,0088	0,085
Etilciclopentano	0,0193	0,0256
N-octano	0,0243	0,0237
M-etiltolueno	0,0159	0,0159
N-propilbenzeno	0,0159	0,0159
I-pentano	0,0085	0,079
N-butano	0,0000	0,000009
Metano	0,0000	0,0000
Hidrogênio	0,0000	0,0000
Sulfeto de hidrogênio	0,0000	0,0000
Corrente de topo	Dados Reais	Dados Simulados
C5+	0,3408	0,4128
C4	0,2380	0,1912
Metano	0,3503	0,3278
Hidrogênio	0,0423	0,0410
Sulfeto de hidrogênio	0,0286	0,0273

A torre estabilizadora tem como objetivo a remoção dos gases leves e do sulfeto de hidrogênio do produto de fundo (corte C6-C8 Bihidrogenado). A comparação dos resultados de composição e de temperatura mostraram que a simulação representou satisfatoriamente as condições reais de processo. Assim, para avaliar o consumo energético entre a operação atual da coluna e a nova operação a ser proposta, foi analisado

o resultado da carga térmica do refeedor e do condensador. Os resultados da simulação podem ser vistos na Tabela 3.4, sendo que o neste trabalho será dado maior ênfase ao calor do refeedor, pois o condensador utiliza água de resfriamento de um sistema fechado e o refeedor necessita de geração de vapor.

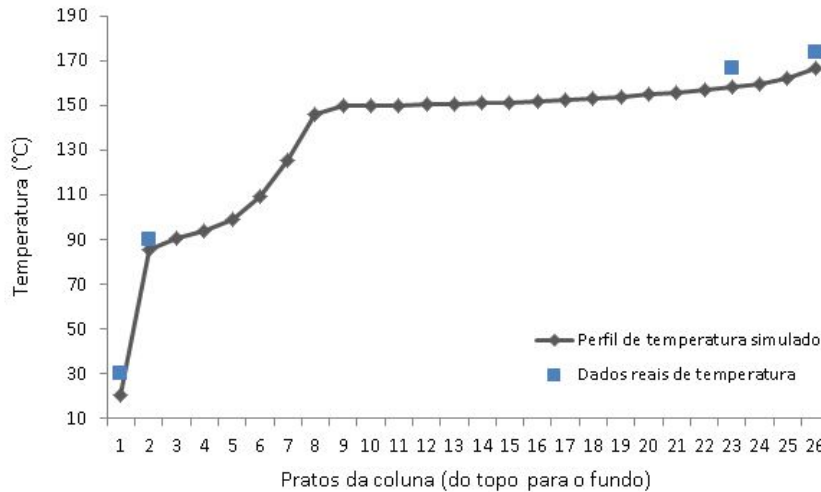


FIGURA 3.6. Comparação do perfil de temperatura da torre.

TABELA 3.4. Resultados da simulação para o Q retirado no condensador e o Q cedido no refeedor.

Refeedor	2264,4 kW
Condensador	-1403,9 kW

3.2 Estudo da modificação das variáveis do processo

Para realizar a otimização na coluna estabilizadora foram verificadas as restrições do processo, como os limites operacionais e a especificação dos produtos. Portanto, as seguintes restrições foram seguidas:

- Razão de refluxo: devido a uma restrição operacional da planta, a bomba utilizada para a corrente de refluxo necessita de uma vazão mínima de 1 t/h. Dessa forma a razão de refluxo foi definida como uma variável a ser calculada no simulador, seguindo a equação de $R = L/V$, sendo L a vazão de refluxo que retorna para a torre e V a vazão de destilado.

- Especificação do produto de fundo: o teor de enxofre deve ser menor que 1 ppm na corrente C6-C8 Bihidrogenado. Quanto a composição de C4 e C5 no fundo não há uma especificação, mas um alto teor desses compostos causa problemas nos processos posteriores. A restrição especificada na simulação foi de 1,3% em massa de C5, o qual é o valor médio dos dados do processo.
- Especificação do produto de topo: como o produto de interesse é o produto de fundo, em especial os solventes aromáticos como benzeno e tolueno, um dos objetivos é não perder benzeno (o composto aromático mais leve da corrente) no destilado, assim foi definido que a fração mássica máxima de benzeno permitida no topo seria de 0,07%, representando uma perda bem pequena do produto de interesse.
- Temperatura de alimentação: a corrente de alimentação entra na torre após ser aquecida em um trocador de calor pela corrente de fundo. Ou seja, caso a temperatura de fundo da torre seja alterada, a temperatura da alimentação também será. Desta forma, foi adicionada uma variável que mantinha a temperatura de alimentação com uma diferença de 35°C em relação a temperatura de fundo da torre, para manter uma variação próxima da atual.

Estas restrições foram inseridas no iiSE e assim foi possível avaliar a influência de algumas variáveis no calor do refeedor. Primeiro verificou-se a influência da razão de refluxo e depois a alteração desta juntamente com a variação da pressão.

3.3 Análise dos resultados

3.3.1 Variação da razão de refluxo

Utilizando a ferramenta do simulador de otimização, com o objetivo de minimizar o calor do refeedor alterando apenas a razão de refluxo, encontrou-se um novo valor para esta variável. Para este fim, o iiSE realizou em torno de 25 iterações, variando o calor do refeedor até encontrar uma solução otimizada conforme a Figura 3.7.

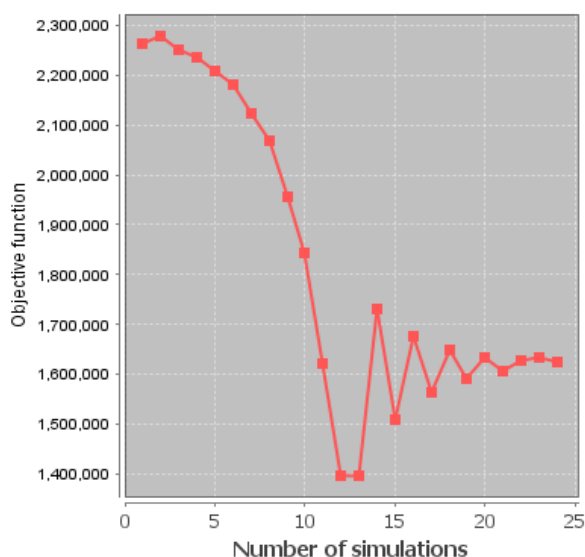


FIGURA 3.7. Otimização do calor do refeedor alterando a razão de refluxo. Função objetivo em Watts.

Os resultados obtidos para o refeedor podem ser vistos na Tabela 3.5, a razão de refluxo que segue as restrições impostas e minimiza o calor no refeedor é de 5,4, resultando em uma vazão de refluxo igual a 1,7 t/h. Com isso não ocorrem mudanças perceptíveis no perfil de temperatura da torre, nem nas composições das saídas. A restrição que atingiu o limite imposto foi a fração mássica de benzeno no topo, caso seja aceitável perder mais benzeno na corrente de topo, a razão de refluxo pode ser reduzida ainda mais.

TABELA 3.5. Resultado obtido para o calor do refeedor com $R = 5,4$.

Q refeedor	1620,5 kW
Q real - Q otim	643,9 kW
Redução	28,4%

3.3.2 Variação da razão de refluxo e pressão

Com o objetivo de diminuir ainda mais o consumo energético da coluna, também foram avaliadas mudanças na pressão de operação da torre, a qual opera em torno de 6 kgf/cm^2 para enviar o produto de fundo por diferencial de pressão aos tanques de armazenamento. Portanto, foi novamente utilizada a ferramenta de otimização, tendo

como variáveis livres a razão de refluxo e a pressão do condensador, pressão de topo e pressão de fundo. Além das restrições já descritas, para a variação de pressão ao longo da coluna permanecer a mesma da operação atual, foi adicionada a condição de que a queda de pressão deveria ser semelhante ao observado atualmente. Desse modo, após o iiSE realizar centenas de simulações para encontrar o valor das variáveis que minimiza o calor do refeedor, encontrou-se o conjunto de resultados descrito na Tabela 3.6.

TABELA 3.6. Resultados obtidos das variáveis para a minimização do consumo de vapor.

Razão de refluxo	3,2
Pressão condensador	1,5 kgf/cm ²
Pressão topo	1,7 kgf/cm ²
Pressão fundo	1,8 kgf/cm ²
Q refeedor	1263 kW
Q real - Q otim	1001,4 kW
Redução	55,8%

Nesta situação, a restrição atingida foi a vazão de refluxo que retorna para a torre, a próxima restrição seria a pressão, a qual chegou perto da pressão atmosférica. A alteração da pressão também altera o perfil de temperatura da torre, assim a temperatura de topo ficaria -13 °C e de fundo 106 °C. O condensador atual do processo utiliza água de resfriamento, neste caso não conseguiria atingir esta temperatura e para isso seria necessário outro fluido de troca térmica no condensador.

Dessa forma, foi realizada uma nova otimização, com a restrição de que a temperatura de topo deveria ser no mínimo 15 °C, para isso também foi permitido variar a vazão de topo entre 0,27 e 0,37 t/h. Assim, o simulador encontrou o conjunto de valores da Tabela 3.7 para minimizar o calor do refeedor.

Utilizando a temperatura de 15°C no topo, não é possível utilizar água de resfriamento no condensador e deve ser considerado o gasto de energia para resfriamento do fluido a ser utilizado. Neste trabalho não foi considerado o gasto energético para a refrigeração do fluido. Como houve uma pequena divergência na comparação dos valores de temperatura e composição, pode haver a possibilidade de uma pequena

margem na temperatura de topo, caso os erros de composição e vazão sejam corrigidos.

TABELA 3.7. Resultados obtidos das variáveis para a minimização do consumo de vapor com restrição da temperatura de topo.

Razão de refluxo	3
Pressão condensador	4 kgf/cm ²
Pressão topo	4,2 kgf/cm ²
Pressão fundo	4,3 kgf/cm ²
Vazão de topo	0,36 t/h
Vazão de refluxo	1,08 t/h
Q refervedor	1307,6 kW
Q real - Q otim	956,8 kW
Redução	42,3%

Com este conjunto de valores, a restrição limite atingida foi a perda de benzeno no topo. Além disso, a vazão de refluxo chegou próximo ao limite operacional. O simulador encontrou como resultados para a temperatura de topo 15,2 °C, e de fundo, 144,3 °C, conseqüentemente uma redução de 42% do calor do refervedor. Para o processo operar nesta condição deve ser utilizado um fluido de resfriamento mais eficiente que o atual. Caso contrário, a corrente de topo não será condensada como deve e a pressão do condensador irá aumentar devido a maior quantidade de vapor. Dessa forma a vazão de destilado também aumentará e se perderá mais benzeno no vapor.

Caso seja optado por diminuir a pressão de operação da coluna para reduzir o calor necessário no refervedor, será necessário instalar uma bomba para enviar o produto de fundo da coluna aos tanques de armazenamento. Para realizar a comparação da energia gasta pela bomba, foi realizada uma simulação a partir dos resultados da Tabela 3.7 adicionando uma bomba na corrente de fundo. A partir das folhas de dados do processo, sabe-se a perda de carga na tubulação que envia a corrente de fundo aos tanques de armazenamento, considerando uma eficiência da bomba de 75%, a energia necessária para o envio do produto aos tanques será em torno de 18,5 kW. Ou seja, em relação ao gasto de energia compensa o uso de uma bomba.

Capítulo 4

Conclusões e Trabalhos Futuros

Este trabalho teve como objetivo realizar o estudo de uma coluna de destilação, inserida em uma planta de Hidrogenação de Gasolina de Pirólise, visando a redução do consumo energético. Para isto, primeiro comparou-se os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor dos componentes envolvidos, com o modelo termodinâmico de Peng Robinson em conjunto com a regra de mistura de van der Waals, que representaram adequadamente os dados. Após isto, realizou-se a validação da simulação com os dados reais do processo, comparando as composições de saída e as temperaturas, as quais mostraram resultados satisfatórios, representando bem o processo. Assim, pôde-se realizar análises das variáveis e otimizações com o objetivo de diminuir o calor do refeedor.

A partir disso, verificou-se que com a redução da razão de refluxo de 10 para 5,4 é possível diminuir em 28% o calor necessário no refeedor e o processo se mantém dentro das especificações desejadas. Para uma redução ainda maior é possível alterar também a pressão de operação da torre. Com uma pressão de topo de $4,2 \text{ kgf/cm}^2$, razão de refluxo de 3 e vazão de destilado de $0,36 \text{ t/h}$, o calor do refeedor atinge uma redução de 42%. Porém o sistema de resfriamento deveria ser mais eficiente e seria necessário a instalação de uma bomba no fundo da torre com um gasto energético de $18,5 \text{ kW}$.

Como trabalho futuro pode-se avaliar outras alternativas de otimização que evitem a troca de fluido de resfriamento do topo. Por exemplo, outras restrições de temperatura e vazão de topo. Também pode-se analisar financeiramente o custo da instalação da bomba no fundo da torre para verificar e quantificar o investimento, além do custo

para a utilização de um fluido mais frio no condensador. Análises de composição podem ser retomadas para validação dos dados de temperatura, componentes como o metano só foram identificados na corrente de saída e não na entrada, devido ao modo de amostragem realizado.

Referências Bibliográficas

- BRAHIM A. O.; ABDERAFFI, S. Pressure Effect on the Stabilization Column in the Petroleum refinery. *Energy Procedia*, v. 118, p. 233–237, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.09.675>>.
- CARLSON, E. C. Succeeding at Simulation. *Chemical Engineering Progress*, n. October, p. 35–46, 1996. Disponível em: <<http://www.cchem.berkeley.edu/cbe150b/docs/VLE/Guidelines.pdf>>.
- CHERIC. *CHERIC binary vapour-liquid equilibrium*. 2021. Disponível em: <<https://www.cheric.org/research/kdb/>>.
- DERRIEN, M. L. Chapter 18 Selective Hydrogenation Applied to the Refining of Petrochemical Raw Materials Produced by Steam Cracking. *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, v. 27, p. 613–666, jan 1986. ISSN 0167-2991. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167299108653641?via=IIS>>.
- FARIA, R. M. B. d. *Uma Metodologia de Avaliação de Catalisadores de Hidrogenação de Gasolina de Pirólise*. 106 p. Tese (Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2011.
- FOUST, A. S. e. a. *Princípios de Operações Unitárias*. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982. 665 p.
- GORAK, A.; SORENSEN, E. *Distillation: Fundamentals and Principles*. [S.l.]: Elsevier, 2014. 505 p.
- HILL, D.; JUSTICE, F. C. Understand thermodynamics to improve process simulations. *Chemical Engineering Progress*, v. 107, n. 12, p. 20–25, 2011. ISSN 03607275.
- KISS, A. A.; Flores Landaeta, S. J.; Infante Ferreira, C. A. Towards energy efficient distillation technologies - Making the right choice. *Energy*, Elsevier Ltd, v. 47, n. 1, p. 531–542, 2012. ISSN 03605442. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2012.09.038>>.
- KORETSKY, M. D. *Termodinâmica para Engenharia Química*. 1. ed. [S.l.]: LTC, 2007. 520 p. ISBN 9727521436.

- MOUSSA, L. S. *Análise Termodinâmica de Colunas de Destilação Visando à Otimização Energética*. 107 p. Tese (Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)) — UNICAMP, 2001.
- ROJAS, M.; ZEPPIERI, S. Simulation of an industrial fixed-bed reactor with cocurrent downflow for hydrogenation of PYGAS. *Catalysis Today*, Elsevier, v. 220-222, p. 237–247, mar 2014. ISSN 0920-5861. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586113003490>>.
- SOAVE, G.; FELIU, J. A. Saving energy in distillation towers by feed splitting. *Applied Thermal Engineering*, Pergamon, v. 22, p. 889–896, 6 2002. ISSN 1359-4311.
- WHITE, D. Optimize energy use in distillation. *Chemical Engineering Progress*, v. 108, p. 37–42, 03 2012.