



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



# Alternativas para a modelagem do ensaio de destilação ASTM D-86

*Autor: Bruno Éttori Bueno*

*Orientador: Profº Drº Rafael de Pelegrini Soares*

## **Agradecimentos**

Primeiramente gostaria de agradecer minha mãe Mirian e meu pai Edson por sempre terem me guiado com seus conselhos, amor e suporte.

Agradeço também à Dé por suas inúmeras virtudes.

Meus sinceros agradecimentos vão ao Prof. Rafael de Pelegrini Soares, pela forma dedicada e atenciosa com que conduz as suas orientações, tanto durante o período em que fui seu bolsista, como durante a realização deste trabalho. Outro grande orientador é o Prof. Jorge Otávio Trierweiler, que confiou em mim me dispo de oportunidades de crescimento pessoal e profissional.

Agradeço com muito carinho aos companheiros da TriSolutions, pela forma como eles unem profissionalismo e amizade, contribuindo para eu poder trabalhar em um ambiente agradável e na área que me identifico.

Jamais devemos esquecer nossos amigos, aqueles que ficam conosco tanto nas horas boas como nas ruins. Destes, agradeço fortemente aos meus de faculdade e fora dela. Foram divididos muitos momentos alegres com todas estas pessoas, e estou firme que a amizade com meus estimados colegas perdurará após a graduação.

E muito obrigado à UFRGS e ao DEQUI pelo ensino de excelência proporcionado, bem como as várias oportunidades fornecidas a seus alunos.

## Sumário

Agradecimentos	ii
Sumário	iii
Lista de figuras	v
Lista de tabelas	vi
Lista de símbolos	vii
Lista de índices	viii
Lista de abreviaturas	ix
Resumo	x
1 Introdução	1
2 Revisão bibliográfica	3
3 Metodologia	7
3.1 Aspectos computacionais	7
3.2 Visão geral das abordagens propostas	12
3.2.1 Abordagem I: Determinação direta do valor ótimo de Q	12
3.2.2 Introdução às abordagens II e III	13
3.2.3 Abordagem II: Razão entre entalpias molares	14
3.2.4 Abordagem III: Diferença absoluta entre entalpias molares	15
3.3 Implementação do <i>FlashPT</i>	16
4 Resultados e discussões	17
4.1 Misturas testadas	17
4.2 Abordagem I: Determinação direta do valor ótimo de Q	18
4.2.1 Q ótimo para mistura I	18
4.2.2 Q ótimo para mistura II	18
4.2.3 Q ótimo para mistura III	19
4.2.4 Conclusões parciais	19
4.3 Abordagem II: Razão entre entalpias molares	19
4.3.1 Razão entre entalpias para a mistura I	19
4.3.2 Razão entre entalpias para a mistura II	21
4.3.3 Razão entre entalpias para a mistura III	22
4.3.4 Preditibilidade com a abordagem II	23
4.4 Abordagem III: Diferença absoluta entre entalpias molares	24
4.4.1 Diferença entre entalpias para a mistura I	24
4.4.2 Diferença entre entalpias para a mistura II	25
4.4.3 Diferença entre entalpias para a mistura III	26
4.4.4 Preditibilidade com a abordagem III	27
4.5 Implementação do <i>FlashPT</i>	27
4.6 Conversão da curva ASTM D-86 na PEV	29
5 Conclusões, considerações finais e trabalhos futuros	31
6 Referências	33
Apêndice	34

A.1 Código do modelo base, adaptado de Fraga (2010)	34
A.2 Implementação da abordagem I no sub-modelo 2	36
A.4 Implementação da abordagem III no sub-modelo 2	36

**Lista de figuras**

<b>Figura 2.1:</b> Equipamento para a realização automática do ensaio ASTM D-86.....	4
<b>Figura 2.2:</b> Divisão em sub-modelos para cada seção do aparato do ensaio ASTM D-86 ....	6
<b>Figura 3.1:</b> Atribuição de valor constante para Q .....	13
<b>Figura 3.2:</b> Similaridade de tendências das curvas de $h_{v1}$ e $h_d$ .....	14
<b>Figura 3.3:</b> Variáveis envolvidas no balanço de energia no tubo.....	14
<b>Figura 3.4:</b> Tendências das curvas de $T_{1V}$ e $T_{2V}$ .....	16
<b>Figura 4.1:</b> Determinação do Q ótimo para a mistura I.....	18
<b>Figura 4.2:</b> Curva ASTM D-86 obtida com a abordagem II para a mistura I .....	21
<b>Figura 4.3:</b> Curva ASTM D-86 obtida com a abordagem II para a mistura II .....	22
<b>Figura 4.4:</b> Curva ASTM D-86 obtida com a abordagem II para a mistura III .....	23
<b>Figura 4.5:</b> Curva ASTM D-86 obtida com a abordagem III para a mistura I .....	25
<b>Figura 4.6:</b> Curva ASTM D-86 obtida com a abordagem III para a mistura II .....	26
<b>Figura 4.7:</b> Curva ASTM D-86 obtida com a abordagem III para a mistura III .....	27
<b>Figura 4.8:</b> Erros relativos médios para diferenças de temperatura para a mistura I .....	28
<b>Figura 4.9:</b> Erros relativos médios para diferenças de temperatura para a mistura IV .....	28
<b>Figura 4.10:</b> Conversão da ASTM D-86 na PEV pelo método de Riazi-Daubert.....	29

**Lista de tabelas**

<b>Tabela 3.1:</b> Dados experimentais para o ensaio ASTM-D86.....	12
<b>Tabela 4.1:</b> Composição molar de cada mistura estudada.....	17
<b>Tabela 4.2:</b> Modelos termodinâmicos utilizados para cada mistura .....	17
<b>Tabela 4.3:</b> Limites da faixa de valores de Q para cada mistura.....	18
<b>Tabela 4.4:</b> Estudo da influência das acurácias relativas.....	20
<b>Tabela 4.5:</b> Erros relativos médios para abordagem II à mistura I .....	20
<b>Tabela 4.6:</b> Predição de Q ao longo da simulação .....	21
<b>Tabela 4.7:</b> Erros relativos médios para abordagem II à mistura II .....	22
<b>Tabela 4.8:</b> Erros relativos médios para abordagem II à mistura III.....	23
<b>Tabela 4.9:</b> Erros relativos médios para abordagem II à mistura I, com $\alpha$ médio .....	23
<b>Tabela 4.10:</b> Erros relativos médios para abordagem II à mistura II, com $\alpha$ médio .....	24
<b>Tabela 4.11:</b> Erros relativos médios para abordagem II à mistura III, com $\alpha$ médio .....	24
<b>Tabela 4.12:</b> Erros relativos médios para abordagem III à mistura I .....	24
<b>Tabela 4.13:</b> Erros relativos médios para abordagem III à mistura II.....	25
<b>Tabela 4.14:</b> Erros relativos médios para abordagem III à mistura III.....	26

## Lista de símbolos

Símbolo	Significado	Unidade
$A$	Área lateral do tubo	$m^2$
$C_p$	Capacidade calorífica da seção que contém o termômetro	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
$E$	Energia interna total	$J$
$f$	Fração vaporizada	-
$h_{conv}$	Coefficiente de troca térmica por convecção forçada	$W\ K^{-1}\ m^{-2}$
$h_d$	Entalpia molar de inicialização do FlashPH	$J\ mol^{-1}$
$h$	Entalpia molar de corrente	$J\ mol^{-1}$
$k$	Coefficiente de troca térmica por condução	$W\ K^{-1}\ m^{-1}$
$l$	Comprimento do tubo	$m$
$L$	Vazão molar da corrente na fase líquida	$mol\ s^{-1}$
$m$	Massa da seção que contém o termômetro	$kg$
$M$	Número total de pontos de simulação	-
$N$	Número de mols	$mol$
$Nu$	Número de Nusselt	-
$P$	Pressão	$N\ m^{-2}$
$Q$	Taxa de calor cedida ao meio ambiente	$J\ s^{-1}$
$T$	Temperatura	$K$
$V$	Vazão molar da corrente na fase vapor	$mol\ s^{-1}$
$V_c$	Volume da seção que contém o termômetro	$m^3$
$v_v$	Volume molar da mistura	$m^3\ mol^{-1}$
$x$	Fração molar de componente na fase líquida	-
$y$	Fração molar de componente na fase vapor	-
$\alpha$	Parâmetro de razão média ótima entre entalpias	-
$\beta$	Parâmetro de diferença absoluta média ótima entre entalpias	$J\ mol^{-1}$

$\phi$       *Coeficiente de fugacidade*      -

## Lista de índices

Significado	Índice
<i>1</i>	<i>Variável presente no sub-modelo 1</i>
<i>2</i>	<i>Variável presente no sub-modelo 2</i>
<i>3</i>	<i>Variável presente no sub-modelo 3</i>
<i>amb</i>	<i>Variável com valor na condição ambiente</i>
<i>i</i>	<i>Número do componente em uma variável</i>
<i>j</i>	<i>Número de cada ponto de simulação</i>
<i>L</i>	<i>Variável relacionada à fase líquida</i>
<i>T</i>	<i>Total da mistura</i>
<i>V</i>	<i>Variável relacionada à fase vapor</i>



## Lista de abreviaturas

<b>Abreviatura</b>	<b>Significado</b>
<i>ASTM</i>	<i>American society for testing and materials</i>
<i>CSTR</i>	<i>Continuous stirred-tank reactor</i>
<i>DAE</i>	<i>Equações algébrico-diferenciais</i>
<i>DASSL</i>	<i>Differential algebraic system solver</i>
<i>EMSO</i>	<i>Environment for modeling, simulation and optimization</i>
<i>FlashPH</i>	<i>Pacote do VRTherm para cálculo de flash pressão-entalpia</i>
<i>FlashPT</i>	<i>Pacote do VRTherm para cálculo de flash pressão-temperatura</i>
<i>ODE</i>	<i>Equações diferenciais ordinárias</i>
<i>PEV</i>	<i>Ponto de ebulição verdadeiro</i>
<i>TBP</i>	<i>True boiling point</i>
<i>UNIFAC</i>	<i>Universal functional activity coefficient</i>

## Resumo

A simulação de sistemas dinâmicos vem se tornando uma ferramenta poderosa para avaliar o desempenho operacional de um processo industrial. Ao serem implementados modelos descritivos do equipamento ou planta em um simulador, é possível obter as soluções que descrevem fenomenologicamente o sucesso da disposição do processo, bem como analisar as melhorias que podem ser obtidas mediante otimizações. Tal modelo deve ser suficientemente preciso e simples, considerando apenas as variáveis e equacionamentos relevantes para a análise global do processo, evitando introduzir carga computacional, ou a falta desta, que poderia tornar a solução lenta ou de convergência problemática.

Neste trabalho foram propostas e verificadas alternativas para tentar aprimorar o modelo da destilação ASTM D-86 com o objetivo de tornar este ainda mais simples, rápido e robusto, mas ainda preciso. As modificações agiram sobre as correlações empíricas tipicamente utilizadas para o cálculo da taxa de calor liberada pela destilação, visando substituí-las por uma implementação que removesse a incerteza inerente às correlações, melhorando a precisão do modelo e simplificando-o simultaneamente. Um primeiro estudo consistiu em determinar qual valor de taxa térmica corresponde à melhor predição do modelo. Devido a esta abordagem não ter tornado possível obter um valor médio desta taxa para diversas misturas, duas novas foram propostas para estimar a taxa térmica, baseadas em relações aproximadas entre as variáveis contempladas no balanço de energia da região em que o calor é liberado. A primeira abordagem tornou-se necessária porque a segunda e terceira abordagens dependem dos resultados da primeira, ou seja, a I se tornou uma etapa da II e da III e não apenas uma alternativa em separado. Na segunda abordagem, foi proposta uma correlação para a taxa térmica baseando-se na razão entre as entalpias de calor ascendente e a disponível ao sistema, enquanto que a terceira é análoga, porém considerando a diferença absoluta entre estas variáveis. As correlações utilizam os valores de entalpia correspondentes à taxa de calor que leva ao menor erro de predição do modelo, estimadas com a primeira abordagem. A implementação foi bastante satisfatória quando utilizada a segunda abordagem, devido à melhor predição obtida e a possibilidade de reproduzi-la com sucesso para todas as misturas testadas.

Como o sistema trabalhado é algébrico-diferencial, foi também iniciada uma implementação que o fizesse conter apenas equações diferenciais ordinárias. No entanto, problemas na convergência e no tempo de simulação levaram à suspeita de que o sistema tenha se tornado rígido, mesmo fornecendo melhoria na precisão para uma das misturas testadas. Para outras, não foi possível determinar um valor ótimo com esta abordagem. Formas de se remover a rigidez e tornar esta segunda abordagem mais flexível, com a elaboração de um sistema puramente contendo equações diferenciais ordinárias, serão estudadas em trabalhos futuros.

## 1 Introdução

A simulação de processos está consolidada como metodologia importante para o estudo e proposição de melhorias destes. A partir de um modelo representativo do sistema, é possível prever resultados em análises operacionais e econômicas, além de eventuais problemas, de forma que a existência de viabilidade do projeto seja verificada. Um aspecto vantajoso disto é que não há a interação física direta com a planta quando são realizados os testes, evitando-se consumo de tempo e custos decorrentes, principalmente por não haver necessidade de paradas ou afastamentos de pontos de operação.

Análises mais profundas das variáveis do processo também podem ser efetuadas. Destacam-se as de sensibilidade, nas quais o grau de variação sobre uma variável pode ser avaliado mediante a alteração do valor de outra, e as de otimização, objetivando-se atingir pontos ótimos de operação que podem trazer substanciais melhorias econômicas ao processo. Estes recursos estão disponíveis nos *softwares* comerciais de simulação de forma particular para cada programa, cada um deles apresentando suas limitações quanto a essas ferramentas. O que se pode considerar comum aos diversos simuladores existentes é o quanto a eficiência das simulações pode ser aprimorada com base na elaboração seguida do constante aperfeiçoamento de modelos adequados. Isto pode ser alcançado através da criteriosa análise e posterior verificação de quais variáveis e equações são relevantes para descrever o comportamento do sistema, e quais simplificações podem ser adotadas.

O modelo do ensaio de destilação ASTM D-86 vem sendo aprimorado no decorrer dos anos visando-se o alcance do compromisso ótimo entre precisão e desempenho computacional. Este ensaio é utilizado para a caracterização de frações leves de petróleo, utilizando-se o princípio de separação de faixas de composição da mistura com base nas diferentes temperaturas de ebulição características para cada faixa, sob uma determinada pressão. Os pontos de ebulição obtidos são dados de entrada para estimar as outras propriedades dos vários componentes, ainda que com precisão limitada como no caso deste ensaio (RIAZI, 2005). A predição destas propriedades encontra aplicação prática no projeto das unidades de refino e na análise da qualidade dos produtos obtidos.

A primeira modelagem deste ensaio foi proposta por Greenfield *et al.* (1998). O modelo proposto apresentava índice algébrico-diferencial igual a 2, demandando um exaustivo procedimento numérico para a resolução do sistema. Com o trabalho de Eckert e Vanek (2008), o modelo passou a apresentar índice algébrico-diferencial igual a um, tornando-se possível a sua implementação em simuladores comerciais. A partir deste avanço, novas formas de estruturar a modelagem foram propostas e bem sucedidas, como apresentado por Fraga (2010).

A motivação deste trabalho é verificar a possibilidade de simplificar mais os modelos atualmente disponíveis para o ensaio ASTM D-86, aliando velocidade computacional e precisão de forma otimizada. Parte-se da ideia de que correlações empíricas introduzem incertezas aos equacionamentos e que a substituição destas por uma abordagem mais direcionada às particularidades do modelo o tornará mais rápido e preciso. Contudo, a questão da rapidez não é o enfoque principal deste trabalho, principalmente porque os resultados obtidos não ilustram uma melhoria significativa na velocidade, ou seja, com diminuição na ordem de grandeza do tempo de simulação. Contudo, o aumento na

precisão após a remoção das correlações utilizando-se a segunda abordagem proposta indicou uma melhoria satisfatória à acurácia do modelo.

Partindo-se do equacionamento de Fraga (2010), foi analisado no presente trabalho a possibilidade de tornar o modelo computacionalmente ainda mais simples e robusto, através de três abordagens propostas. A primeira delas constituiu em determinar um valor fixo para a taxa de calor que é liberada durante o ensaio, de forma que este valor seja o que leve ao menor erro de predição. Esta variável faz parte de um balanço de energia e, nos modelos desenvolvidos até o momento, é calculada mediante correlações empíricas que carregam uma incerteza inerente.

Na proposta deste trabalho, o valor ótimo desta variável serve como ponto de partida para estimar novamente a taxa de calor liberada pelo sistema, pela segunda e pela terceira abordagens. Na segunda, estima-se um fator que leva em conta a razão entre as entalpias molares da corrente de vapor ascendente do balão e a disponível ao sistema, para o caso em que o sistema foi resolvido com a taxa de calor ótima. A terceira abordagem utiliza a diferença absoluta ao invés da divisão, e fornece um segundo parâmetro que serve para estimar uma nova taxa de calor. Ou seja, a primeira abordagem passou a ser etapa inicial da segunda e terceira abordagens.

Outra alternativa experimentada neste trabalho, através de simplificações no modelo, visou converter o sistema algébrico-diferencial em um sistema de equações diferenciais ordinárias (ODE – *ordinary differential equations*). Contudo, esta implementação será conduzida em trabalhos futuros de forma que a conversão possa ser finalizada. Neste trabalho foram realizadas apenas algumas análises que mostraram a possibilidade do problema de rigidez com a nova implementação, possivelmente pelas alterações terem sido muito impactantes na dinâmica de certos pontos do sistema neste caso.

## 2 Revisão bibliográfica

O petróleo bruto extraído da natureza necessita de tratamento mediante operações de limpeza e refino, presentes na indústria petroquímica, conduzindo a misturas mais simples conhecidas como frações leves. Estas frações são processadas de forma que vários produtos importantes para o consumo humano sejam obtidos, como plásticos, combustíveis, solventes e lubrificantes. Porém, para que as unidades que trabalham com estas misturas operem adequadamente, é necessário o conhecimento do seu comportamento termodinâmico e reacional. O problema reside no fato de ser difícil prever em escala de bancada as propriedades físicas e químicas de tais misturas, devido à sua complexidade. Segundo Riazi (2005), estas podem envolver uma quantidade na ordem de grandeza de milhões de espécies de hidrocarbonetos. Portanto, as predições demandariam tempos exaustivos de análises e os custos destas seriam inviáveis do ponto de vista prático. Porém, as temperaturas de ebulição de cada componente presente na fração servem como ponto de partida para prever valores de outras propriedades de mais difícil obtenção. Conforme Speight (2006), a avaliação da volatilidade dos componentes é um dos principais meios de se realizar testes para produtos de petróleo. Compostos mais voláteis sofrerão ebulição a baixas temperaturas, tornando-se os primeiros produtos da destilação a serem recolhidos. Conforme o processo de separação presente nos ensaios típicos avança mediante constante aquecimento, o ponto de ebulição da amostra líquida aumenta quase sempre proporcionalmente com a diminuição da concentração de compostos menos voláteis de forma que seu valor atinja, ao final da destilação, o mesmo correspondente ao do componente menos volátil.

A ebulição é um fenômeno que ocorre quando a pressão de vapor de uma substância pura, ou a pressão de bolha para uma mistura, se iguala à atmosférica. Os valores de pontos de ebulição são relacionados à massa molar. A estrutura molecular também exerce influência, pois compostos ramificados são mais voláteis que o correspondente hidrocarboneto de cadeia aberta. No caso das frações leves de petróleo, são considerados intervalos de temperatura de ebulição, dependentes da composição, ao invés de valores absolutos, inferindo a volatilidade e, conseqüentemente, identificando indiretamente a composição da mistura. A determinação de tais faixas é realizada mediante ensaios de destilação, alguns executados conforme normas técnicas específicas, permitindo-se obter as curvas características desta separação, que relacionam os pontos de ebulição com a quantidade de produto destilado. Esta informação é valiosa, pois propriedades importantes para a caracterização da mistura podem ser obtidas com as temperaturas características de ebulição. Existem diversos ensaios de separação padronizados, com destaque para os da *American Society for Testing of Materials (ASTM)*. Segundo Speight (2006), os resultados da destilação podem ser avaliados com as seguintes métricas:

- 1) O ponto de ebulição inicial, que é a leitura do termômetro quando a primeira gota de condensado é depositada após a seção de condensação. Esta medida sofre influências tanto da taxa de aquecimento aplicada como das temperaturas ambiente e de condensação. As temperaturas características de destilação são observadas quando o nível de destilado alcança cada marca graduada em 10 % de volume do coletor, com a inclusão das correspondentes a 5 % e 95% de destilado.
- 2) O ponto final de ebulição é a máxima leitura observada pelo termômetro, sendo alcançado, na maioria dos casos, quando toda a amostra sofre vaporização. Caso compostos pesados estejam presentes na mistura, é

característico o aparecimento de resíduo líquido no balão mesmo com a realização dos máximos ajustes térmicos permissíveis.

- 3) A faixa de temperaturas de ebulição corresponde à diferença entre o ponto final e o inicial de ebulição, portanto a presença de mais componentes pesados na amostra amplifica este intervalo. O ponto final de ebulição é geralmente de difícil e imprecisa medição, pois componentes pesados podem não vaporizar, de forma que a máxima temperatura registrada no ensaio não é a correspondente à sua de ebulição (RIAZI, 2005).

O ensaio ASTM D-86 é um dos principais utilizados pela indústria petroquímica, devido à sua simplicidade e baixo custo, sendo inclusive o único padronizado para se obter a curva de destilação (ECKERT, 1999). Porém, este é limitado para produtos leves do petróleo, como gasolinas, naftas, querosene e outros de similar complexidade. A imprecisão inerente ao ponto final de ebulição também é característica, sendo o valor determinado para este ponto usualmente subestimado em relação ao verdadeiro. Conforme Riazí (2005), temperaturas acima de 250 °C devem ser utilizadas com cautela, assim como as correções existentes para compensar os efeitos de craqueamento aplicáveis entre 250 a 500 °C.

O ensaio consiste em uma destilação em batelada com um estágio realizada à pressão atmosférica. Um balão é carregado com 100 mL da amostra, a qual é aquecida até que o componente de maior massa molecular sofra decomposição, indicando o final da destilação. De forma simples se poderia utilizar um bico de Bunsen como dispositivo para aquecimento da amostra que vaporizaria sendo conduzida pelo tubo acima do balão em direção a um cilindro graduado no qual se depositaria o destilado. Contudo, devido aos riscos associados ao processo de vaporização de misturas orgânicas e à imprecisão característica desta forma simples de medição, existem no mercado equipamentos que realizam o ensaio de forma automatizada que contornam estes inconvenientes (BRUNO, 2006). A Figura 2.1 ilustra um equipamento desta categoria (PETROTEST, 2011).



**Figura 2.1:** Equipamento para a realização automática do ensaio ASTM D-86

Um controlador de temperatura permite ajustar a taxa de aquecimento de forma que sejam coletados de 4 a 5 mL de destilado por minuto, conforme exigência da norma. Nestes equipamentos existem alguns problemas como a incerteza do valor do ponto inicial de ebulição e também riscos de superaquecimento do balão (BRUNO, 2006).

Todavia, mesmo com estas limitações, as informações obtidas podem ser bastante úteis principalmente para controles de qualidade não tão minuciosos, ou qualquer análise que não exija uma identificação precisa da composição da amostra, conforme Speight (2006). O tempo total de ensaio, regido nacionalmente pela norma MB-45, é de 50 minutos.

Contudo, por não representar os pontos de ebulição reais dos componentes, a obtenção da curva de destilação com o ensaio ASTM D-86 não fornece precisão tão significativa para prever as propriedades da mistura quanto à obtida com a determinação da curva de ponto de ebulição verdadeiro (PEV) ou *true boiling point* (TBP). Esta curva é construída de maneira mais custosa tanto em tempo como financeiramente, pois é necessário utilizar uma coluna de destilação contendo de quinze a cem pratos teóricos e altas razões de refluxo (RIAZI, 2005). Porém, o elevado grau de fracionamento permite uma separação precisa entre os componentes, com temperaturas de ebulição bem definidas. Pela inferior qualidade de separação da destilação ASTM D-86, a faixa de pontos de ebulição nesta é mais estreita do que a obtida com a curva PEV, pois os pontos mínimos e máximos de ebulição do componente mais leve e do mais pesado encontram-se mais distantes dos pontos de bolha e de orvalho da mistura, respectivamente.

Métodos de interconversão para curvas de destilação não são suficientemente precisos (RIAZI, 2005). Portanto, surgiu o interesse de modelar matematicamente o ensaio de destilação ASTM D-86, de forma que os testes experimentais para a geração das curvas pudessem ser realizados mediante simulações computacionais.

No trabalho de Greenfield *et al.* (1998) foi apresentado um modelo de índice algébrico-diferencial igual a 2 para este ensaio de destilação. Desta forma, o sistema não é resolvível em simuladores comerciais. Esta modelagem apresenta um procedimento exaustivo de resolução numérica do sistema de equações, limitando a sua aplicabilidade, ainda que forneça resultados precisos devido à sua descrição fenomenológica. Porém, esta abordagem deu espaço a muitas melhorias de forma a tornar o modelo mais simples e flexível.

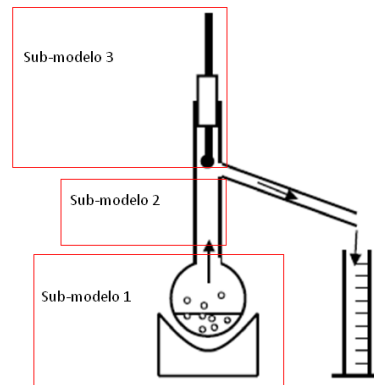
O primeiro alvo de aprimoramento foi a redução do índice algébrico-diferencial para 1 por Eckert e Vanek (2008). Eles fizeram a diferenciação do balanço de energia em relação ao tempo conforme técnica descrita por Cervantes e Biegler (1998). Contudo, conforme Hairer e Wanner (1996), tal técnica gera efeito de desvio da solução, prejudicando a confiabilidade dos resultados.

Fraga (2010) propôs e verificou a confiabilidade da modelagem através de um equacionamento também consistindo em um sistema DAE com índice algébrico-diferencial igual a 1. Foram comparados dois modelos: um apresentando balanço de energia na seção de aquecimento da amostra e outro não fazendo esta consideração. Os resultados obtidos pelo autor mostraram que ambos os modelos reproduzem satisfatoriamente o ensaio de destilação, e que é possível desconsiderar o balanço de energia na seção de aquecimento. Também foi comprovado que não há perda de confiabilidade do modelo após a redução de seu índice algébrico-diferencial para 1, ao contrário do que foi afirmado no trabalho de Bruno (2006), sendo possível a implementação de seu algoritmo em simuladores comerciais.

No presente trabalho, as técnicas mencionadas foram estudadas com profundidade e foram realizados testes e novas implementações de forma a tornar o modelo ainda mais simples e verificar a possibilidade de transformá-lo num sistema de equações diferenciais

ordinárias. Foi utilizado o simulador baseado em equações EMSO em conjunto com o pacote termodinâmico VRTherm, ambos desenvolvidos por Soares (2003). Segue uma descrição do equacionamento geral desenvolvido, precedido da descrição das alterações particulares a cada objetivo de simplificação.

O modelo global está dividido em três sub-modelos, como esquematizado na Figura 2.2.



**Figura 2.2:** Divisão em sub-modelos para cada seção do aparato do ensaio ASTM D-86

O primeiro deles equaciona a seção do balão, na qual a amostra sofre vaporização. Os vapores são encaminhados para o tubo onde ocorrem perdas térmicas para o meio ambiente e refluxo de condensado para o balão, como representado pelo segundo sub-modelo. O volume de aparato que contém o termômetro e sofre aquecimento pelo vapor ascendente é representado pelo terceiro sub-modelo. Esta abordagem é suficiente para representar a evolução das temperaturas e composições durante a destilação. As alterações realizadas neste trabalho foram feitas principalmente no segundo sub-modelo, pois este apresenta uma sequência de balanços de massa e energia característicos de um vaso de *flash*, que é o equipamento escolhido para representar matematicamente o tubo no qual ocorrem as perdas térmicas para o meio ambiente.



### 3 Metodologia

Neste capítulo serão descritas as ferramentas computacionais utilizadas, bem como as formas de execução das ideias propostas a fim de serem obtidos e interpretados os resultados.

#### 3.1 Aspectos computacionais

O modelo foi implementado no simulador de processos dinâmicos EMSO, o qual apresenta funcionalidades que contribuem para a eficiência de trabalho do usuário. Dentre estas, destaca-se realização prévia de análises de consistência em sistemas DAE, as quais avaliam se é possível resolvê-lo e, em caso positivo, se é viável dar partida à integração a partir das condições iniciais informadas ao algoritmo. A primeira etapa é realizada com um método estrutural desenvolvido por Soares (2003), que permite reduzir o índice diferencial para zero em problemas de índice elevado. Com isto, o programa verifica a inicialização consistente em um segundo momento, através de um método robusto desenvolvido por Soares (2003).

Alterações no valor da acurácia relativa do *solver* foram necessárias para os testes de redução do sistema DAE para ODE, devido à aparente rigidez apresentada pelo modelo neste caso. Foi utilizado o *solver* DASSL como padrão para todas as simulações.

O *plugin* para o pacote de modelos termodinâmicos VRTherm foi configurado no EMSO. Com isto, foi possível a utilização de algumas de suas ferramentas e base de dados, contendo propriedades de compostos químicos, equacionamento de modelos de equipamentos e cálculos de propriedades físico-químicas. O padrão de interface adotado pelo EMSO, estruturalmente parecido com o CAPE-OPEN, porém adaptado por Soares (2003) com algumas melhorias particulares para seu vínculo com o simulador, permite eficiência nas conexões com *softwares* externos.

Os três sub-modelos descritos anteriormente estão conectados no algoritmo pelas suas vazões de entrada e saída, formando o modelo global que é referenciado no *flowsheet*. Estas conexões exemplificam a abordagem orientada a objetos que está presente na linguagem de modelagem embutida no EMSO. Tal paradigma proporciona maior eficiência no tratamento do código por utilizar o princípio da reutilização deste mediante a criação de instâncias de entidades conhecidas como objetos. A sintaxe particular do simulador foi elaborada objetivando reunir o melhor das características dos níveis de linguagem baseados em equações e componentes (SOARES, 2003). A geração de *flowsheets* é beneficiada com a linguagem de componentes, enquanto que a construção de modelos matemáticos, capazes de abstrair equipamentos, etapas de processo ou dispositivos eletrônicos como controladores, faz uso da parcela orientada a equações.

Os sub-modelos estão presentes em um arquivo contendo três entidades *model*, que faz parte da sintaxe do EMSO. O modelo global, outra entidade *model*, as conecta e é chamado em uma entidade *flowsheet*, que contém as configurações de tempo, componentes, inicialização e integração da simulação.

O processador utilizado foi um Pentium Dual-Core E2160 com memória RAM de 1 GB e sistema operacional Windows XP Home.

### 3.2 Modelo base

A seguir é descrito o modelo base, adaptado a partir do proposto no trabalho de Fraga (2010), detalhando-o separadamente em seus três submodelos.

#### 3.2.1 Sub-modelo 1

O primeiro submodelo descreve o que acontece à mistura ao ser vaporizada no balão de aquecimento que a contém. Seguindo a simplificação adotada por Fraga (2010), não é considerado o balanço de energia nesta seção. Tem-se, portanto, um balanço molar que leva em conta o retorno de condensado do tubo presente no segundo submodelo, além das equações de equilíbrio:

$$\frac{dN_i}{dt} = L_2 x_{2i} - V_1 y_{1i} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.1)$$

$$N_i = N_T x_{1i} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.2)$$

$$\sum_{i=1}^n x_{1i} = 1 \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.3)$$

Onde  $N_i$  é o número de mols do sistema para cada componente constituinte da amostra, em um determinado instante de tempo  $t$  (s).  $N_T$  é o número total de mols da mistura presente no balão. As vazões  $L_2$  e  $V_1$  ( $\text{mol s}^{-1}$ ) são as vazões molares de condensado retornando da seção de perda térmica e de vapor ascendendo para esta, respectivamente. As correspondentes composições de cada componente estão representadas por  $x_{2i}$  e  $y_{1i}$ , para as respectivas vazões. A Equação 3.2 considera que o acúmulo de massa na fase vapor é desprezível frente ao da fase líquida.

O equilíbrio térmico e o mecânico entre as correntes estão representados a seguir:

$$T_{1V} = T_{1L} \quad (3.4)$$

$$P_{1V} = P_{1L} \quad (3.5)$$

Onde  $T$  (K) e  $P$  (Pa) são as temperaturas e pressões das respectivas correntes, de forma que os índices V e L indicam correntes de vapor e de líquido respectivamente, e o índice 1 a seção de aquecimento.

Conforme descrito por Smith *et al.* (2000), o equilíbrio químico entre as fases é descrito pela igualdade entre os coeficientes de fugacidade das fases líquida e vapor, representados por  $\phi_{1L}$  e  $\phi_{1V}$  respectivamente:

$$\phi_{1L} x_{1i} = \phi_{1V} y_{1i} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.6)$$

A determinação destes coeficientes durante as simulações é realizada com auxílio do pacote VRTherm, assim como o cálculo do volume de líquido remanescente no balão, que é função da sua composição e das temperatura e pressão ambientes.

A temperatura do líquido presente no balão é a do ponto de bolha da mistura, pois esta fase está constantemente sofrendo vaporização durante o ensaio.

### 3.2.2 Sub-modelo 2

O segundo sub-modelo trata da região em que ocorre transferência do vapor liberado no balão à seção do aparato que contém o termômetro e leva à saída de condensado. Neste tubo ocorrem perdas térmicas para o meio ambiente, condensando parcialmente o vapor, de forma a retornar um pouco de líquido para o balão. O acúmulo de massa nesta seção é desprezível, de forma que um balanço molar em estado estacionário pode ser aplicado:

$$V_1 = L_2 + V_2 \quad (3.7)$$

A vazão molar de vapor que sai desta seção é representada por  $V_2$  ( $\text{mol s}^{-1}$ ). Os modelos desenvolvidos na literatura contemplam o cálculo rigoroso do balanço de energia nesta região. Foi inicialmente implementada esta consideração no EMSO representando esta etapa como um equipamento *flash*, por contemplar uma saída de refluxo parcial, equivalente à saída de líquido pelo fundo do *flash*, e o vapor ascendente que é análogo à saída de vapor pelo topo do equipamento. Esta parte do modelo é a região alvo das simplificações e testes realizados neste trabalho. Assim, foi utilizado o bloco de *flash* pressão-entalpia do pacote VRTherm, com a função *FlashPH*, em que é retornada a composição de cada componente nas correntes  $L_2$  e  $V_2$ , além da fração volumétrica vaporizada  $f$ . Para este cálculo, são fornecidos como dados de entrada a composição do vapor que sai do balão, a pressão da corrente vaporizada na região, que é igual à atmosférica, e a entalpia molar disponível ao sistema  $h_d$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ) do líquido presente no balão. Esta entalpia pode ser obtida a partir do seguinte balanço de energia em estado estacionário:

$$V_1 h_{1V} = V_1 h_d + Q \quad (3.8)$$

O outro balanço de energia presente é o seguinte:

$$V_1 h_{1V} = V_2 h_{2V} + L_2 h_{2L} + Q \quad (3.9)$$

Onde  $Q$  ( $W$ ) é a taxa de calor cedida ao meio ambiente pelo vapor. Na implementação do modelo base,  $Q$  é estimado a partir do seguinte equacionamento (Bird *et al.*, 1960):

$$Q = h_{conv} A (T_{2V} - T_{amb}) \quad (3.10)$$

Onde  $T$  (K) é a temperatura ambiente,  $A$  ( $m^2$ ) é a área lateral do tubo, por esta ser a superfície de troca térmica, e  $h_{conv}$  ( $W m^{-2} K^{-1}$ ) é o coeficiente convectivo de troca de calor calculado por:

$$h_{conv} = \frac{Nu k}{L} \quad (3.11)$$

Onde  $k$  ( $W m^{-1} K^{-1}$ ) é a condutividade térmica do ar em volta do tubo,  $L$  é o comprimento deste e  $Nu$  é o número adimensional de Nusselt, estimado com as mesmas correlações utilizadas por Greenfield *et al.* (1998).

O equilíbrio térmico e o mecânico são representados a seguir:

$$T_{2V} = T_{2L} \quad (3.12)$$

$$P_{2V} = P_{2L} \quad (3.13)$$

Neste trabalho, partiu-se da premissa de que as correlações empíricas calculadas com o objetivo de estimar o  $h_{conv}$  carregam uma incerteza inerente, havendo a possibilidade de melhorar o potencial de predição do modelo caso não houvesse a necessidade de utilizá-las. Desta forma, foi estudada uma maneira de determinar diretamente a quantidade de calor liberada no tubo, sem que esta dependesse da estimativa do  $h_{conv}$ . Portanto, analisou-se a possibilidade de determinar um  $Q$  ótimo que levasse ao menor erro relativo médio entre os correspondentes de cada temperatura de ebulição determinada na simulação do ensaio. Este valor ótimo torna o modelo mais exato em termos de descrição fenomenológica, pois não se vale de correlações empíricas, as quais jamais são elaboradas para casos específicos, sendo muito generalistas por serem aplicadas da mesma forma em situações diferentes e, portanto, imprecisas. Ainda que a descrição fenomenológica dos processos envolvidos neste modelo é análoga às de muitos outros casos, pois as equações presentes obedecem aos princípios elementares da termodinâmica e os balanços de massa e energia, fenômenos particulares ao modelo alteram o comportamento das variáveis. Como exemplo, a taxa de calor liberado às vizinhanças, que originalmente obedece a um balanço de energia tradicional, influencia diretamente na quantidade de refluxo que retorna ao balão, que por sua vez altera o balanço de massa e a massa a ser vaporizada, para a determinação do acúmulo de matéria. Um valor de  $Q$  estimado como o que conduz ao menor erro seria um ajuste apropriado em busca da maior predição. A metodologia desenvolvida em cima destas ideias será descrita no Capítulo 3.

Nas simulações realizadas neste trabalho, quando problemas na inicialização eram reportados, foi necessário contornar o ocorrido criando-se um arquivo de resultados referente a uma simulação que contemplasse a determinação direta dos dados de retorno da função *FlashPH*. Para a estratégia de inicialização, foi atribuído o valor de 0,8 para a fração volumétrica vaporizada, e igualaram-se as frações molares das correntes líquida e vapor que saem do segundo sub-modelo à da corrente de vapor que sai do primeiro sub-modelo, e o tempo de simulação para esta etapa foi de seis segundos. Este arquivo foi então utilizado como *guess file* no *flowsheet*, na inicialização, levando o modelo a apresentar consistência nas condições iniciais.

### 3.2.3 Sub-modelo 3

O terceiro sub-modelo abrange a seção que possui o termômetro, no topo do aparato do ensaio, que recebe o vapor ascendente. Parte da energia interna carregada pela fase vaporizada acumula-se nesta seção onde é medida a temperatura de ebulição característica. A fase vapor apresenta uma dinâmica desprezível de acúmulo de matéria, portanto a sua contribuição ao balanço molar não é considerada no equacionamento. Também é desprezível a quantidade de energia carregada pelo ar que está presente em pouco volume inicialmente no instrumento, conforme demonstrado pela modelagem rigorosa de Greenfield, a qual representa esta região como um reator CSTR (Greenfield *et al.*, 1998).

Como não há acúmulo nem condensação nesta seção, tais considerações estão embutidas nas seguintes equações, respectivamente:

$$V_2 = V_3 \quad (3.14)$$

$$y_{2i} = y_{3i} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.15)$$

Onde  $V_3$  ( $\text{mol s}^{-1}$ ) e  $y_3$  são a vazão do vapor e a composição do vapor na região contendo o termômetro.

A energia interna total  $E_3$  (J) no topo do equipamento inclui a carregada pelo vapor que passa pela seção e também a acumulada pelo material desta (Smith *et al.*, 2000):

$$E_3 = N_T h_{3V} + (mC_p)(T_{3V}) \quad (3.16)$$

Onde  $h_{3V}$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ) é a entalpia molar da corrente de vapor na região do termômetro,  $m$  (kg) e  $C_p$  ( $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) são respectivamente a massa e a capacidade calorífica do material do qual é constituído o topo do aparato e  $T_{3V}$  (K) é a temperatura medida pelo termômetro, e, também, a característica de ebulição de cada etapa de fracionamento da mistura. O acúmulo de energia interna total é representado por:

$$\frac{dE_{3i}}{dt} = V_2 h_{2i} - V_3 h_{3i} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.17)$$

O equilíbrio mecânico é a igualdade das pressões das correntes de entrada e saída:

$$P_{2V} = P_{3V} \quad (3.18)$$

O volume da seção  $V_c$  ( $\text{m}^3$ ), que apresenta um formato cilíndrico, limita fisicamente a quantidade volumétrica de vapor que pode estar presente:

$$V_c = N_T v_V \quad (3.19)$$

Onde  $v_V$  ( $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ ) é o volume molar da mistura no topo do aparato.

O modelo global conecta os três sub-modelos a partir de suas correntes de entrada e saída, e atribui um valor de  $4,5 \text{ mL min}^{-1}$  como vazão volumétrica, conforme exigência da norma.

### 3.2 Visão geral das abordagens propostas

O foco principal de alterações no modelo foi o de particularizar este de forma a substituir as correlações empíricas, que estimam o coeficiente convectivo de troca térmica, por uma que estime diretamente a taxa de calor liberada no tubo acima do balão.

A precisão correspondente a cada alternativa proposta, para cada mistura, foi avaliada mediante o cálculo do erro relativo médio das temperaturas de toda a faixa de distribuição de pontos de ebulição. Isto é feito determinando-se o erro de cada valor de temperatura, obtido mediante as simulações, com relação aos dados experimentais apresentados no trabalho de Greenfield *et al.* (1998), e efetuando-se a média aritmética entre eles. A Tabela 3.1 apresenta os dados experimentais:

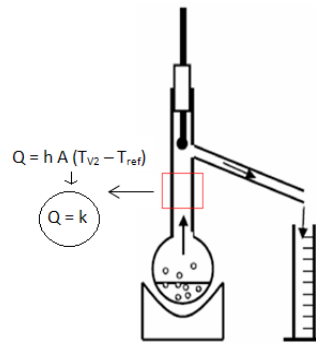
**Tabela 3.1:** Dados experimentais para o ensaio ASTM-D86

Fração volumétrica de destilado (%)	Temperatura de ebulição para cada mistura (K)		
	I	II	III
5	324	322	320
10	333	327	332
20	343	333	350
30	354	338	367
40	363	342	378
50	370	365	385
60	375	372	394
70	381	378	406
80	391	389	432
90	412	410	447
95	428	427	455

As abordagens propostas estão descritas a seguir.

#### 3.2.1 Abordagem I: Determinação direta do valor ótimo de Q

Primeiramente, atribui-se um valor constante a Q conforme ilustrado na Figura 3.1:



**Figura 3.1:** Atribuição de valor constante para Q

Esta abordagem é acessível do ponto de vista prático, pois a faixa de valores de Q a ser trabalhada é relativamente estreita, permitindo a realização dos diversos testes em tempo hábil. A determinação desta faixa é feita utilizando-se os resultados de simulação do modelo base, para a respectiva mistura testada. O limite inferior da faixa corresponde ao valor de Q determinado para o ponto correspondente a 5 % de destilado, e o mesmo é feito para o limite superior no ponto equivalente a 95 % de destilado. Desta forma, foi escolhida esta variável para varredura em busca do menor erro relativo médio.

Com diferentes valores de Q testados, foi verificada a existência de um ponto de mínimo erro relativo médio de temperaturas de ebulição bem definido para cada mistura. O valor de taxa térmica correspondente a tal ponto é chamado de Q ótimo neste trabalho.

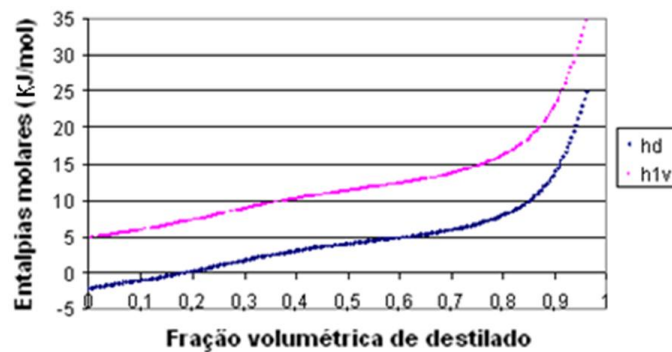
A implementação desta etapa simplifica o segundo sub-modelo por substituir o algoritmo que envolve as correlações, e que apresenta inclusive instruções condicionais presentes devido às diferentes faixas de cálculos dos números adimensionais, por uma simples atribuição direta de uma constante a Q, o Q ótimo. Este é utilizado no balanço de energia correspondente à Equação 3.9 de forma a verificar os resultados de simulação obtidos.

### 3.2.2 Introdução às abordagens II e III

Estas abordagens consistem em utilizar os resultados de algumas variáveis de simulação para o Q ótimo em uma correlação a ser proposta a seguir. Estas variáveis são a entalpia carregada pelo vapor liberado no balão do primeiro sub-modelo,  $h_{1V}$ , e a entalpia molar de inicialização do bloco *FlashPH*,  $h_d$ . A abordagem II relaciona estas entalpias pela sua razão e a abordagem III através da diferença de seus valores absolutos. Observa-se que a abordagem I é etapa inicial das abordagens II e III.

O desenvolvimento da segunda e terceira abordagens surgiu observando-se que existe uma diferença aproximadamente constante entre os valores das entalpias  $h_{1V}$  e  $h_d$  conforme estas variam durante a destilação. A similaridade nas tendências das curvas é observada tanto para os resultados do modelo base como para os obtidos com a abordagem I. Isto é observado na Figura 3.2, com dados obtidos para a mistura I utilizando-se a abordagem I. Informações sobre a mistura e esta abordagem serão

explicadas no capítulo 4. Apesar da aproximação entre as curvas no final da destilação, mas que não interfere de forma significativa na tendência média das variáveis.



**Figura 3.2:** Similaridade de tendências das curvas de  $h_{1v}$  e  $h_d$

### 3.2.3 Abordagem II: Razão entre entalpias molares

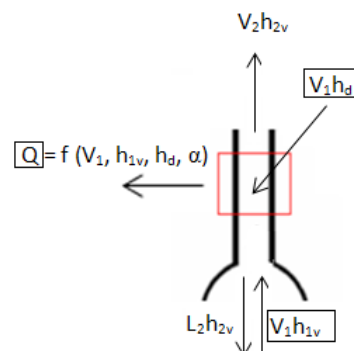
A segunda abordagem consiste em utilizar a média aritmética da razão entre  $h_{1v}$  e  $h_d$ , obtida como resultado da implementação do Q ótimo na primeira etapa, por toda a faixa de destilação. Esta razão é definida como o parâmetro  $\alpha$ , dependente da mistura analisada:

$$\alpha = \left[ \sum_{j=1}^M (h_{1vj} / h_{dj}) \right] / M \quad (3.20)$$

Onde M é a quantidade de pontos no tempo, cada um identificado por j, da simulação, dependente da discretização temporal desta, expressa pelo campo *TimeStep* no *flowsheet*, e do tempo total, este expresso pelo campo *TimeEnd*. Este parâmetro está presente na correlação do seguinte formato proposta:

$$Q = f(h_d, h_{1v}, V_1, \alpha) \quad (3.21)$$

A correlação surge a partir de um balanço de energia englobando as variáveis destacadas na Figura 3.3:



**Figura 3.3:** Variáveis envolvidas no balanço de energia no tubo



O balanço energético é expresso pela Equação 3.8 e, quando rearranjado, assume a seguinte forma:

$$Q = V_1(h_{1V} - h_d) \quad (3.22)$$

O parâmetro  $\alpha$  permite a determinação da entalpia de inicialização do bloco *FlashPH* para cada ponto da simulação como sendo uma função linear de  $h_{1V}$ :

$$h_d = h_{1V} / \alpha \quad (3.23)$$

Unindo-se e rearrajando as Equações 3.22 a 3.23, obtém-se a seguinte correlação:

$$Q = V_1(\alpha h_{1V} - h_d) / \alpha \quad (3.24)$$

Esta equação ajusta os valores de  $Q$ , calculados para toda a faixa de destilação de uma determinada mistura, de forma a considerar a influência dos calores molares  $h_d$  e  $h_{1V}$  correspondentes ao  $Q$  ótimo. Isto visa minimizar o erro relativo médio de pontos de ebulição e manter o sentido físico do modelo.

#### 3.2.4 Abordagem III: Diferença absoluta entre entalpias molares

A terceira abordagem consiste em determinar um valor médio para a diferença absoluta entre as entalpias molares  $h_d$  e  $h_{1V}$ , ao invés da razão entre estas. A proximidade da tendência das curvas, como visto anteriormente na Figura 3.2, indica a possibilidade de fazer tal consideração. Portanto, a entalpia molar de inicialização do bloco *FlashPH* pode ser considerada como inferior à da corrente de vapor ascendente vindo do balão, por uma diferença aproximadamente constante através de todos os pontos temporais da simulação. Isto leva à seguinte definição para o parâmetro  $\beta$ , dependente de cada mistura:

$$\beta = \left[ \sum_{j=1}^M (h_{1Vj} - h_{dj}) \right] / M \quad (3.25)$$

Onde  $M$  é a quantidade de pontos no tempo, cada um identificado por  $j$ , da simulação, dependente da discretização temporal desta, expressa pelo campo *TimeStep* no *flowsheet*, e do tempo total, este expresso pelo campo *TimeEnd*.

Este parâmetro torna  $Q$  uma função linear da vazão de vapor ascendente do balão:

$$Q = V_1\beta \quad (3.26)$$

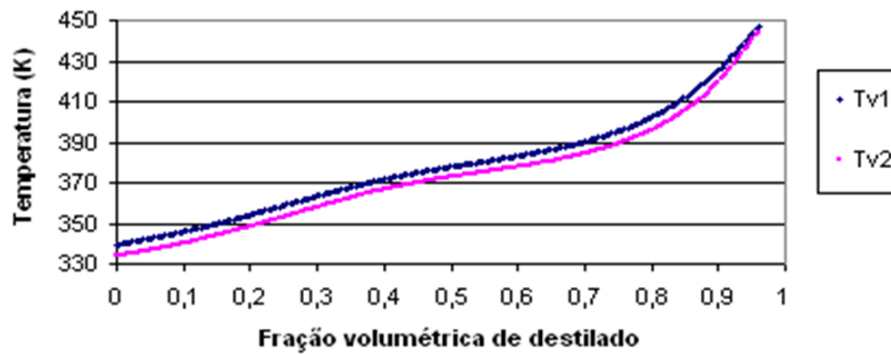
Desta forma, pode-se estimar  $h_d$  a partir de  $Q$ :

$$h_d = V_1 - Q / h_{1V} \quad (3.27)$$

Para cada abordagem, foram construídas as curvas ASTM D-86 de cada mistura e avaliados os respectivos erros médios de temperaturas de ebulição.

### 3.3 Implementação do *FlashPT*

Esta etapa do trabalho foi realizada para verificar os passos iniciais da conversão do sistema DAE em um sistema ODE. As alterações também foram realizadas no segundo sub-modelo, de forma a estimar a temperatura da corrente de vapor que ascende pelo tubo acima do balão,  $T_{2V}$ . Com dados obtidos para a mistura I utilizando-se a abordagem I (informações sobre a mistura e esta abordagem serão explicadas no capítulo 4), foi verificado que esta temperatura apresenta uma diferença aproximadamente constante em relação à da corrente que sai do balão, conforme apresentado na Figura 3.4:



**Figura 3.4:** Tendências das curvas de  $T_{1V}$  e  $T_{2V}$

Portanto pode-se considerar, de forma análoga ao  $Q$  ótimo, que existe um  $\Delta T_v$  ótimo para cada mistura que conduza ao menor relativo médio. A variação de temperatura é definida por:

$$\Delta T_v = T_{1V} - T_{2V} \quad (3.28)$$

A proximidade entre as curvas no final da destilação se deve ao superaquecimento do sistema quando restam apenas os componentes pesados na mistura. Isto eleva a temperatura das correntes devido ao súbito aumento de energia térmica no aparato.

A primeira alteração consistiu em substituir a função *FlashPH* pela *FlashPT* do VRTherm) A diferença entre estas duas formas de se representar os efeitos de vaporização e condensação presentes no tubo será descrita a seguir. O *FlashPH* do VRTherm possui um procedimento iterativo que visa determinar as composições das correntes de saída a partir da pressão e entalpia molar do sistema. O cálculo consiste em avaliar a relação entre as entalpias molares das correntes de líquido e vapor saindo e entrando, respectivamente, no *flash* implementado. Isto é expresso pelo seguinte balanço de energia:

$$h_d = h_{2V} + h_{2L} \quad (3.29)$$

O VRTherm realiza este procedimento e retorna ao EMSO os resultados, até que a temperatura de saída do segundo sub-modelo seja determinada. Esta etapa pode ser simplificada caso seja chamada diretamente a função *FlashPT* do VRTherm com a aproximação da temperatura realizada como citado anteriormente.

## 4 Resultados e discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos com as abordagens propostas, comparando-os com o modelo base.

### 4.1 Misturas testadas

Foram realizadas simulações com as seguintes misturas representando combustíveis sintéticos: a I apresenta componentes comuns às outras, a II inclui etanol e a III possui n-butano. As composições molares, utilizadas como condições iniciais para a simulação, estão apresentadas na Tabela 4.1:

**Tabela 4.1:** Composição molar de cada mistura estudada

Componente	Composição molar da mistura (%)		
	I	II	III
2,2,4-trimetilpentano	15,67	12,65	12,54
Ciclohexano	26,97	21,77	21,59
Etilbenzeno	11,22	9,06	10,39
Isopentano	22,11	17,86	17,7
Naftaleno	0,79	0,69	4,14
N-decano	5,59	4,51	15,02
Etanol	0	19,22	0
N-butano	0	0	4,51

Os modelos termodinâmicos aplicados estão presentes no pacote do VRTherm, bem como as propriedades de cada componente. A Tabela 4.2 apresenta os modelos utilizados nas simulações:

**Tabela 4.2:** Modelos termodinâmicos utilizados para cada mistura

Mistura	I	II	III
Fase líquida	Peng-Robinson	UNIFAC	Peng-Robinson
Fase vapor	Peng-Robinson	Peng-Robinson	Peng-Robinson

A escolha do modelo UNIFAC para a mistura II se deve à presença de etanol nesta. A predição das propriedades termodinâmicas desta mistura na fase líquida necessita de um modelo mais rigoroso como este devido à polaridade inserida pelo componente citado, a qual torna o comportamento com maior desvio em relação ao ideal. Conforme Fraga (2010), esta escolha fornece melhores resultados do que os obtidos utilizando o modelo de líquido ideal, pela verificação dos elevados erros presentes na curva da simulação do ensaio enquanto o etanol está presente na mistura.

## 4.2 Abordagem I: Determinação direta do valor ótimo de Q

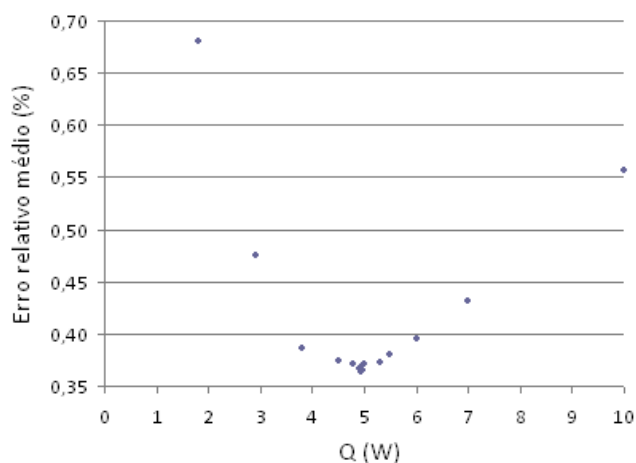
Para cada mistura foi obtido um valor de Q ótimo. Foram testados diferentes valores constantes de Q para cada uma dentro da respectiva faixa aceitável, em busca de um distinto ponto de mínimo, conforme explicado na seção 3.2.1. Não foi possível realizar a otimização matemática, pelo fato de as simulações serem dinâmicas. A Tabela 4.3 apresenta as faixas com o limite inferior e o superior de Q para cada análise, obtidos através do modelo base, pois o conhecimento destes facilita a busca pelo Q ótimo.

**Tabela 4.3:** Limites da faixa de valores de Q para cada mistura

Mistura	Limite inferior de Q (W)	Limite superior de Q (W)
I	2,06	11,75
II	1,54	12,43
III	1,59	12,93

### 4.2.1 Q ótimo para mistura I

Para a mistura I foi observada a existência de um Q ótimo com valor de 4,9 W. Este corresponde ao menor erro relativo médio para as temperaturas de ebulição fazendo-se a varredura de Q, de 0,367 %. A Figura 4.1 ilustra este ponto bem definido:



**Figura 4.1:** Determinação do Q ótimo para a mistura I

### 4.2.2 Q ótimo para mistura II

O Q ótimo apresentou valor de 2,61 W, correspondendo a um erro relativo médio de 0,634 %. Este erro é inferior ao obtido com o modelo base.

#### 4.2.3 *Q ótimo para mistura III*

O Q ótimo apresentou valor de 1,9 W, correspondendo a um erro relativo médio de 0,534 %. Este erro é inferior ao obtido com o modelo base.

#### 4.2.4 *Conclusões parciais*

Foi observado que a preditibilidade, considerando-se esta abordagem, é prejudicada, pois não é possível obter um valor de Q ótimo médio entre os determinados para as três misturas de forma a satisfazer também a acurácia do modelo. Portanto, mesmo que erros relativos médios inferiores à versão do modelo base possam ser obtidos, ainda é necessário utilizar um valor de Q ótimo específico para cada mistura. Desta forma, a abordagem I não pode ser usada isoladamente, mas como etapa inicial das abordagens II e III.

### **4.3 Abordagem II: Razão entre entalpias molares**

Nesta abordagem, o objetivo é a obtenção do valor do parâmetro  $\alpha$  que melhor represente a predição da curva ASTM D-86 para cada mistura. Portanto, este parâmetro foi calculado com base nos resultados de simulação correspondentes ao respectivo Q ótimo determinado na etapa inicial que consiste na aplicação da primeira abordagem.

#### 4.3.1 *Razão entre entalpias para a mistura I*

Para a mistura I, foi calculado um  $\alpha$  igual a 4,502. Com a aplicação da rotina de simulação, o erro relativo médio de temperaturas de ebulição obtido foi igual a 0,242 %. O resultado obtido corresponde a uma acurácia relativa, que é definida no campo *RelativeAccuracy* no *flowsheet*, de 0,001 %. A escolha adequada deste valor é importante, pois deve apresentar ordem de grandeza compatível com o nível de precisão avaliado. Além disto, comparações entre as diferentes abordagens somente fazem sentido se forem feitas sob as mesmas condições de integração. Neste trabalho está sendo analisada a possibilidade de reduzir um erro de predição do modelo na ordem de 0,01. A diminuição da acurácia relativa torna o resultado obtido menos influenciado pelos erros inerentes à integração do sistema DAE e mais decorrente do erro devido ao próprio modelo. Desta forma, uma acurácia relativa de 0,01 % também foi testada, e o erro obtido foi de 0,238 %. O percentual de erro levemente superior se deve à incerteza inserida pela menor precisão da integração. Portanto, a acurácia relativa de 0,001 % proporciona um resultado mais equivalente à realidade do modelo, ainda que o tempo de simulação se torne um pouco maior. Foi observado neste caso que uma acurácia relativa de 0,1 % prejudica em um ponto o processo iterativo executado pela chamada do bloco *FlashPH* do VRTherm, este executando o máximo número de iterações permissíveis de 100. Uma acurácia relativa de 0,0001 % impossibilitou a convergência, pelo erro de simulação relativo ao tamanho de passo calculado durante um instante desta. O passo é adaptado automaticamente pelo EMSO de forma a satisfazer o valor adequado necessário a cada ponto da integração do sistema de equações. Em alguns casos, conforme o aumento da acurácia relativa, o passo em determinado instante se torna tão

pequeno gerando erros deste tipo, indicando que a acurácia está incompatível com o sistema estudado. Portanto, para este caso foi visto que acurácias relativas inferiores a 0,0001 % em algum momento impedem a integração por reduzirem o passo a valores extremamente baixos em pontos definidos da resolução do sistema.

Foi realizada uma análise mais aprofundada em busca do ponto ótimo do compromisso entre potencial de predição e tempo computacional. Foi aplicado um diferente valor de  $\alpha$  para realizar a análise de alterações na acurácia relativa. É importante lembrar que, no equacionamento proposto neste trabalho, este novo valor escolhido não apresenta significado, pois não é o resultante da definição expressa pela Equação 3.20. A Tabela 4.4 ilustra este estudo:

**Tabela 4.4:** Estudo da influência das acurácias relativas

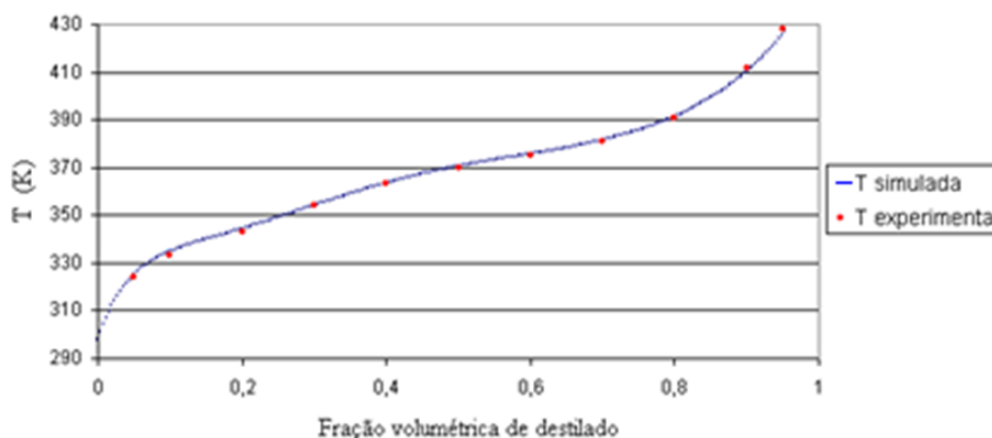
Acurácia relativa (%)	Erro relativo médio (%)	Tempo de simulação (s)
$10^{-2}$	0,3517	3
$10^{-3}$	0,3299	3,3
$10^{-4}$	0,3285	4,8
$10^{-5}$	0,3283	7,5

Observa-se uma proximidade assintótica por parte dos valores de erro médio relativo, indicando o menor vínculo possível com o erro de integração de forma que o erro seja o mais próximo possível do puramente devido ao modelo. Conforme este limite é atingido, o tempo de simulação tende a aumentar cada vez mais, podendo-se verificar que o valor ótimo para o caso do estudo é o de acurácia relativa igual a 0,001 %. Reconsiderando a análise da mistura I com o  $\alpha$  calculado e equivalente a esta, os resultados comparativos estão na Tabela 4.5:

**Tabela 4.5:** Erros relativos médios para abordagem II à mistura I

Calor removido no sub-modelo 2 (W)	Erro relativo médio (%)	Tempo de simulação (s)
Modelo base	0,334	5,781
Abordagem I	0,367	5,593
Abordagem II com $\alpha$ da mistura I	0,242	6,187

A curva ASTM D-86 para a mistura I está representada na Figura 4.2:



**Figura 4.2:** Curva ASTM D-86 obtida com a abordagem II para a mistura I

Foi verificado se o menor erro médio relativo do modelo realmente estava associado a uma interpretação física correta deste, analisando-se a faixa de valores de  $Q$  resultantes da simulação. A Tabela 4.6 apresenta a comparação entre estes valores para a mistura I:

**Tabela 4.6:** Predição de  $Q$  ao longo da simulação

$Q$ (W)	Limite inferior	Limite superior	Mediana
Modelo base	2,06	11,75	5,12
Abordagem II com $\alpha$ da mistura I	2,52	34,79	6,39

Apesar do alto limite superior de 34,79 W previsto, os dados gerados pela simulação mostram que os valores de  $Q$  estimados pela abordagem II ficam mais discrepantes, em relação aos calculados pelo modelo base, nos pontos finais da simulação. Portanto, foi calculada a mediana de forma a suavizar a influência de dados afastados da faixa, pois estes são poucos em relação ao conjunto total. Como pode ser visto, as medianas ficaram relativamente próximas, indicando que o modelo não está prejudicando a predição de  $Q$  pela correlação alternativa proposta a ponto de surgirem resultados sem interpretação física. Isto explica também os maiores erros relativos previstos para as frações volumétricas de 90 e 95 % de destilado, como observado no suave afastamento entre a curva e os pontos experimentais na Figura 4.2.

#### 4.3.2 Razão entre entalpias para a mistura II

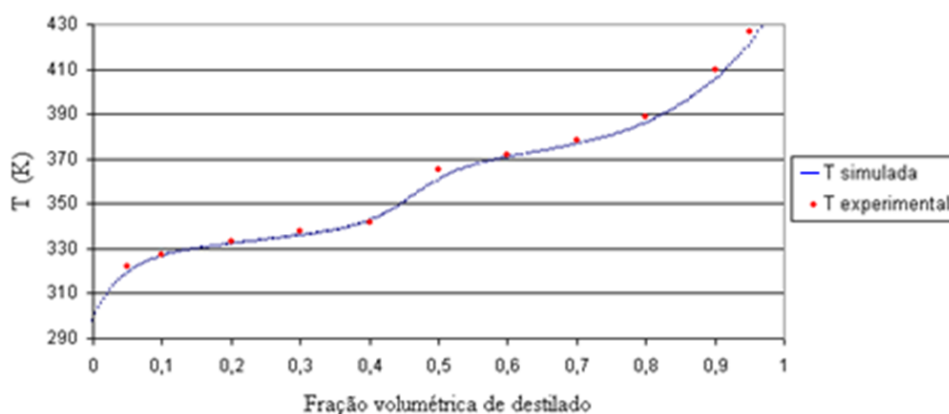
Para esta mistura foi obtido um valor igual a 3,414 para  $\alpha$ . Com a aplicação da rotina de simulação, o erro relativo médio de temperaturas de ebulição obtido foi igual a 0,705 %, superior ao do modelo proposto por Fraga (2010). A comparação entre ambos os erros é para uma acurácia relativa de 0,01 %, pois devido a problemas de convergência, não foi possível avaliar o modelo do presente trabalho com 0,001 % de acurácia relativa, mesmo alterando-se a acurácia absoluta. Porém, valendo-se apenas da primeira abordagem, foi verificado que a aplicação direta do  $Q$  ótimo leva ao menor erro relativo dentre as abordagens estudadas para esta mistura, de 0,634 %.

Os resultados estão comparados na Tabela 4.7:

**Tabela 4.7:** Erros relativos médios para abordagem II à mistura II

Calor removido no sub-modelo 2 (W)	Erro relativo médio (%)	Tempo de simulação (s)
Modelo base	0,675	22,578
Abordagem I	0,634	18,343
Abordagem II com $\alpha$ da mistura II	0,683	24,031

A curva ASTM D-86 para este caso está representada na Figura 4.3:



**Figura 4.3:** Curva ASTM D-86 obtida com a abordagem II para a mistura II

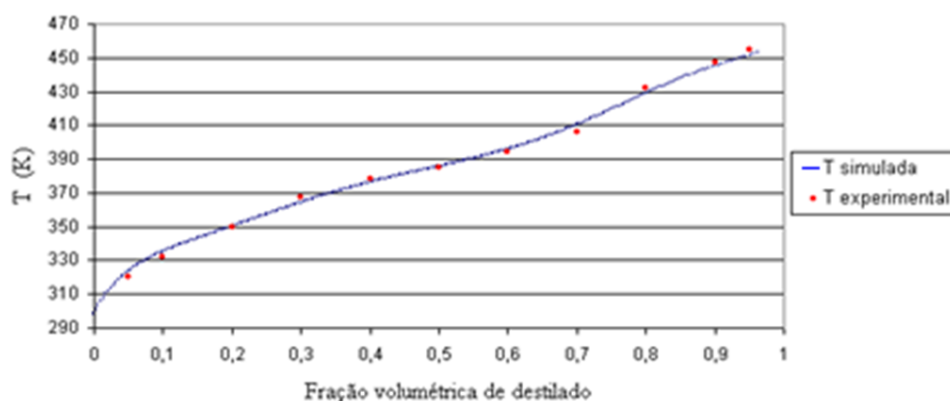
Nesta figura observa-se que o modelo proposto respeita a diferença de inclinação próxima à metade do ensaio, correspondendo à retirada do etanol da mistura até este estar completamente condensado. Para esta mistura, observa-se tipicamente um maior erro relativo para a fração volumétrica equivalente a 50 % de destilado.

#### 4.3.3 Razão entre entalpias para a mistura III

Para esta mistura foi obtido um valor igual a 1,551 para  $\alpha$ , e um erro relativo médio de 0,629 % com uma acurácia relativa de 0,01 %, devido a problemas de convergência ao tentar se utilizar o valor de 0,001 %.

A curva ASTM D-86 para este caso está representada na Figura 4.4:





**Figura 4.4:** Curva ASTM D-86 obtida com a abordagem II para a mistura III

**Tabela 4.8:** Erros relativos médios para abordagem II à mistura III

Calor removido no sub-modelo 2 (W)	Erro relativo médio (%)	Tempo de simulação (s)
Modelo base	0,585	50,828
Abordagem I	0,534	9,766
Abordagem II com $\alpha$ da mistura III	0,629	14,343

#### 4.3.4 Preditibilidade com a abordagem II

Para avaliar a possibilidade de se ajustar o parâmetro  $\alpha$  para as três misturas, foi determinado o seu valor médio e este foi aplicado nas simulações para cada mistura. Esta etapa é crucial para verificar a validade da abordagem, pois ainda que esta apresente um bom potencial de predição para cada mistura isoladamente, considerando-se o seu respectivo  $\alpha$ , isto não é o suficiente, como visto para a abordagem I. A real preditibilidade da abordagem é validada com a possibilidade de se utilizar um único valor deste parâmetro para todas as misturas testadas, e que também apresente o potencial de predição desejado.

O valor médio de  $\alpha$  para as três misturas é 3,156. Aplicando-se este novo valor para cada mistura, foram obtidas melhorias na predição do modelo, tornando-se este mais preciso e, por fim, reproduzível com este ajuste, sem necessitar de um valor particular de  $\alpha$  para cada mistura. As Tabelas 4.9, 4.10 e 4.11 apresentam os resultados obtidos para as misturas I, II e III respectivamente:

**Tabela 4.9:** Erros relativos médios para abordagem II à mistura I, com  $\alpha$  médio

Calor removido no sub-modelo 2 (W)	Erro relativo médio (%)
Modelo base	0,334
Abordagem I	0,367
Abordagem II com $\alpha$ da mistura I	0,223
Abordagem II com $\alpha$ médio	0,320

**Tabela 4.10:** Erros relativos médios para abordagem II à mistura II, com  $\alpha$  médio

Calor removido no sub-modelo 2 (W)	Erro relativo médio (%)
Modelo base	0,675
Abordagem I	0,634
Abordagem II com $\alpha$ da mistura II	0,683
Abordagem II com $\alpha$ médio	0,679

**Tabela 4.11:** Erros relativos médios para abordagem II à mistura III, com  $\alpha$  médio

Calor removido no sub-modelo 2 (W)	Erro relativo médio (%)
Modelo base	0,585
Abordagem I	0,534
Abordagem II com $\alpha$ da mistura III	0,629
Abordagem II com $\alpha$ médio	0,578

#### 4.4 Abordagem III: Diferença absoluta entre entalpias molares

Nesta abordagem, calcula-se o parâmetro  $\beta$  com o algoritmo exposto na Seção 3.2.4. Apesar do melhor desempenho observado para as misturas II e III, esta alternativa não apresenta preditibilidade utilizando-se um valor médio de  $\beta$ . Portanto, serão apresentados os resultados desta abordagem, mas para fins de extensão do modelo a uma ampla faixa de misturas foram obtidos os melhores resultados através da abordagem II com  $\alpha$  médio.

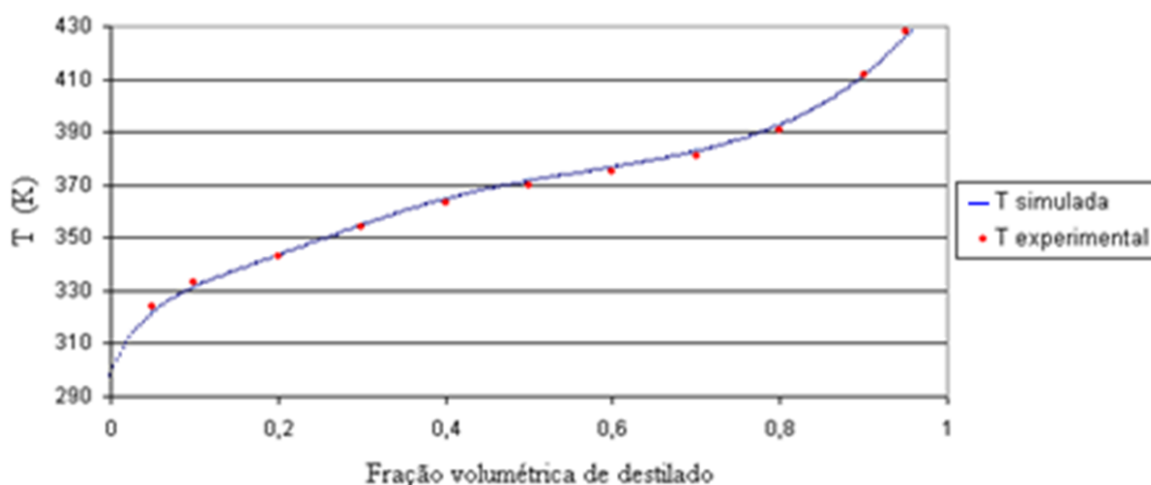
##### 4.4.1 Diferença entre entalpias para a mistura I

Para a mistura I, a primeira etapa forneceu um valor de  $\beta$  igual a 7292,53 J/mol. Com a aplicação da rotina de simulação, o erro relativo médio de temperaturas de ebulição obtido foi igual a 0,402 %. Para este caso foi utilizada uma acurácia relativa de 0,01 %. A Tabela 4.12 apresenta estes resultados:

**Tabela 4.12:** Erros relativos médios para abordagem III à mistura I

Calor removido no sub-modelo 2 (W)	Erro médio relativo (%)	Tempo de simulação (s)
Modelo base	0,334	5,781
Abordagem I	0,367	5,593
Abordagem III com $\beta$ da mistura I	0,402	5,312

A curva ASTM D-86 para este caso está representada na Figura 4.5:



**Figura 4.5:** Curva ASTM D-86 obtida com a abordagem III para a mistura I

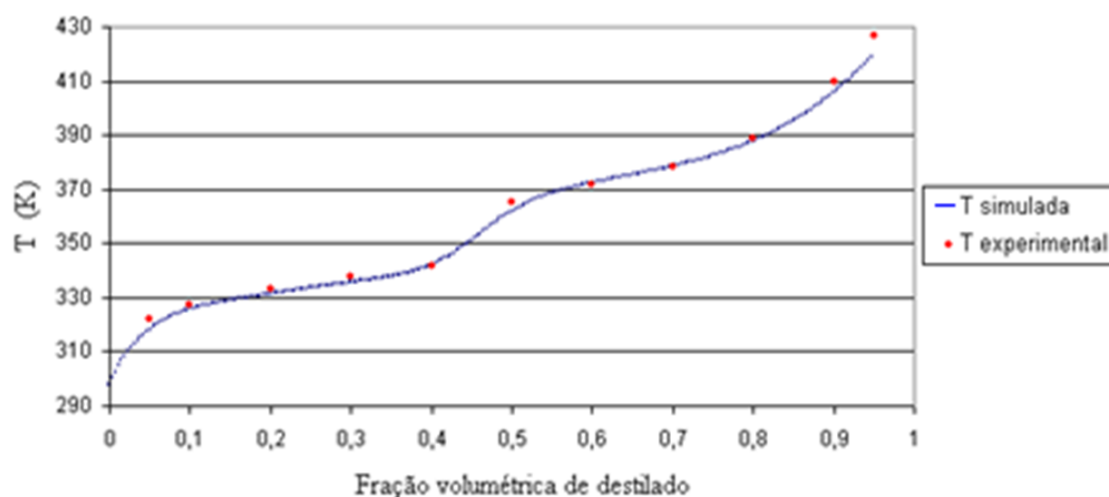
#### 4.4.2 Diferença entre entalpias para a mistura II

A primeira etapa retornou um valor de  $\beta$  igual a 4151,93 J/mol. O potencial de predição foi melhorado com a aplicação direta do Q ótimo, ou seja, com a utilização de apenas a abordagem I, como usualmente acontece. Porém, como visto, a abordagem I isoladamente não fornece um valor de Q ótimo que satisfaça o potencial de predição para todas as misturas, portanto a sua real serventia é ser a etapa inicial das abordagens II e III, como explicado anteriormente. O erro relativo médio apresenta diminuição ao ser aplicada a abordagem III comparando-se com o modelo base, além da diminuição do tempo computacional. Para este caso foi utilizada uma acurácia relativa de 0,01 %. Os resultados estão comparados na Tabela 4.13:

**Tabela 4.13:** Erros relativos médios para abordagem III à mistura II

Calor removido no sub-modelo 2 (W)	Erro médio relativo (%)	Tempo de simulação (s)
Modelo base	0,675	22,578
Abordagem I	0,634	18,343
Abordagem III com $\beta$ da mistura II	0,639	16,750

A curva ASTM D-86 para este caso está representada na Figura 4.6:



**Figura 4.6:** Curva ASTM D-86 obtida com a abordagem III para a mistura II

Observa-se que o comportamento característico do esgotamento de etanol na mistura antes dos outros componentes está coerente com o esperado devido a este ser o mais volátil da mistura, a partir do súbito aumento do ponto de ebulição próximo a 50 % de fração volumétrica de destilado.

#### 4.4.3 Diferença entre entalpias para a mistura III

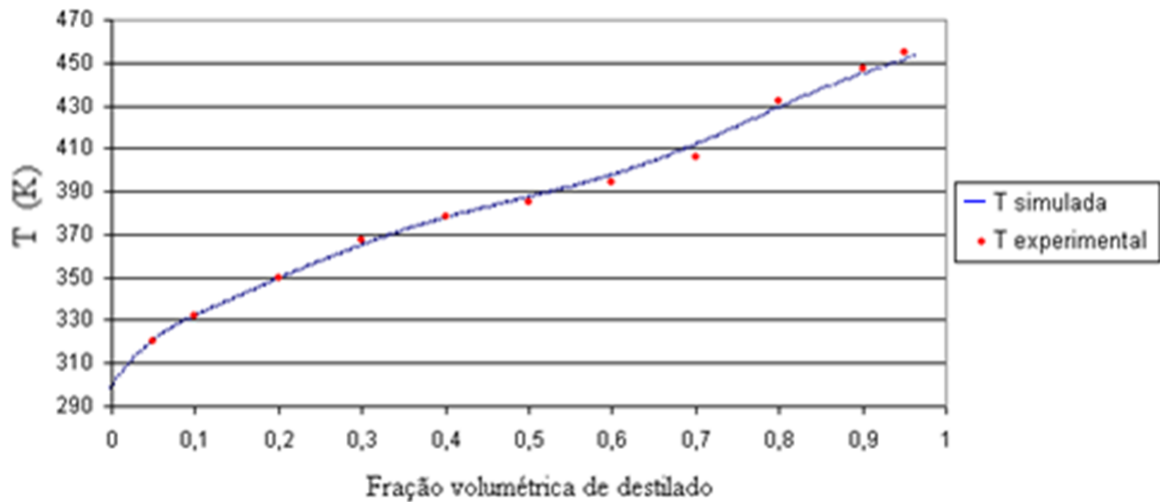
Para esta mistura foi obtido um  $\beta$  igual a 3580,41 J/mol e um erro relativo médio de 0,555 % com uma acurácia relativa de 0,01 %. Os resultados estão comparados na Tabela 4.14:

**Tabela 4.14:** Erros relativos médios para abordagem III à mistura III

Calor removido no sub-modelo 2 (W)	Erro médio relativo (%)	Tempo de simulação (s)
Modelo base	0,585	50,828
Abordagem I	0,534	9,766
Abordagem III com $\beta$ da mistura III	0,555	9,656

Neste caso, houve grande melhoria, pois foi possível melhorar a convergência do modelo ao final da simulação, a qual se apresentava lenta neste instante para o modelo base. Além disto, a precisão foi aprimorada.

A curva ASTM D-86 para este caso está representada na Figura 4.7:



**Figura 4.7:** Curva ASTM D-86 obtida com a abordagem III para a mistura III

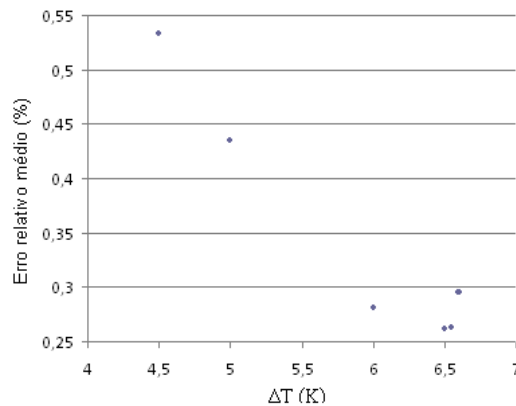
#### 4.4.4 Preditibilidade com a abordagem III

Como mencionado anteriormente, não há como obter uma predição satisfatória do modelo considerando um valor médio de  $\beta$  para as misturas. Assim, mesmo com os resultados satisfatórios obtidos para cada uma com seus respectivos  $\beta$ , é mais interessante considerar a aplicação da abordagem II pelo fato desta ter reduzido o erro relativo médio para cada mistura, comparando-se com o caso base, com um valor único de  $\alpha$ .

#### 4.5 Implementação do *FlashPT*

Nesta abordagem foi testada a mistura I. O primeiro aspecto importante a mencionar é a demora das simulações com esta implementação, por ocorrerem oscilações na velocidade de integração em certos momentos da resolução, mesmo que o algoritmo tenha se tornado mais simples. É possível que a substituição do bloco de *flash* pressão-entalpia por um de *flash* pressão-temperatura tenha alterado a estrutura do sistema a ponto deste se tornar rígido. Isto indicaria que existem discrepâncias nas dinâmicas entre alguns dos diferentes estados presentes no modelo, afetando o seu desempenho computacional.

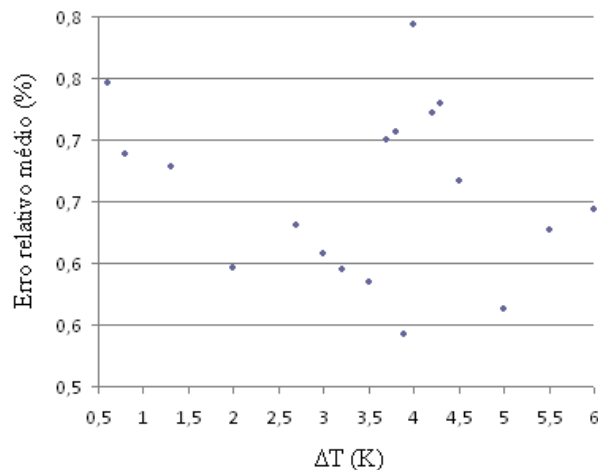
Contudo, este método apresentou o menor erro médio relativo dentre todas as abordagens discutidas anteriormente quando aplicado à mistura I. Foi verificada a existência de uma diferença média de temperatura, de aproximadamente 5,7 K, entre as correntes de vapor do segundo e primeiro sub-modelos, quando aplicado o algoritmo do modelo basd. Porém, este não é o valor que resultou no melhor potencial de predição, o qual corresponde a 6,5 K, onde o erro relativo médio foi de 0,262 %. Portanto, o valor médio de 5,7 K foi o ponto de referência para iniciar a varredura em faixas próximas, em busca de uma diferença ótima de temperatura, de forma similar à realizada para a determinação do Q ótimo. Para diferenças acima de 6,608 K, o modelo apresentou dificuldades de convergência para quaisquer acurácias relativas testadas. A Figura 4.8 ilustra a faixa de diferenças de temperatura analisadas:



**Figura 4.8:** Erros relativos médios para diferenças de temperatura para a mistura I

Apesar do menor erro relativo médio obtido em relação às outras abordagens, a partir do tempo de ensaio de 900 s a integração se torna bastante lenta até o final da simulação, e esta leva mais de 200 s para finalizar. Este valor de tempo varia bastante, mas fica sempre em uma ordem de grandeza superior à das outras abordagens trabalhadas, tornando esta implementação inviável frente às outras.

Outro problema foi visto ao ser testada a mistura IV. Esta foi utilizada devido a dificuldades de convergência com a mistura III, pois ambas apresentam os mesmos componentes, diferenciando-se apenas nas composições. Com a varredura em busca da variação ótima de temperatura, foram encontrados diferentes mínimos locais. Além disto, não existe um mínimo global que se destaque, de forma que o que está presente é próximo dos locais, não havendo interpretação física. Além disto, o mesmo problema de velocidade de integração é observado para este caso. Portanto, esta análise necessita de mais desenvolvimentos para se apresentar mais flexível e viável de ser aplicada. A Figura 4.9 apresenta o perfil de erros relativos médios para a mistura IV:



**Figura 4.9:** Erros relativos médios para diferenças de temperatura para a mistura IV

Esta implementação ainda não representa a conversão total do sistema de equações algébrico-diferenciais em um contendo apenas equações diferenciais ordinárias. Isto foi verificado nas matrizes geradas com o modo *MaximumOutput* do EMSO, onde ainda existem campos diferentes de zero, indicando que as derivadas do sistema em relação aos estados ainda não se anularam. Portanto, é difícil estimar a rigidez do sistema para verificar se este é realmente o motivo da baixa velocidade de resolução.

A comunicação do EMSO com uma fonte externa, neste caso o VRTherm, utiliza a aproximação de diferenças finitas para o cálculo das derivadas (internamente, porém, o EMSO utiliza diferenciação). Isto foi cogitado como hipótese do problema de integração na resolução do *FlashPT*. Porém, o que se acredita ser a melhor proposta para desenvolvimentos futuros do modelo é reescrever todos os balanços de massa e energia de forma que os cálculos sejam realizados linearmente, convertendo-se desta forma o sistema DAE em sistema ODE.

#### 4.6 Conversão da curva ASTM D-86 na PEV

Existem duas metodologias da literatura para a conversão dos dados da destilação ASTM D-86 em pontos para montar a curva PEV. Ambas carregam incertezas, porém foi aplicada a de Riazi e Daubert neste trabalho para ilustrar a aplicação prática desta interconversão. O método está descrito na obra de Riazi (2005). Este tipo de interconversão é importante na indústria, devido à maior disponibilidade de se obter a curva ASTM D-86, pois esta demanda menos custo de tempo e dinheiro para realizar os ensaios de caracterização de frações leves de petróleo.

Foi utilizada a curva ASTM D-86 obtida para a mistura III, conforme a abordagem de diferença absoluta entre entalpias molares proposta, presente na seção 4.4.3. A Figura 4.10 apresenta a comparação entre as curvas:

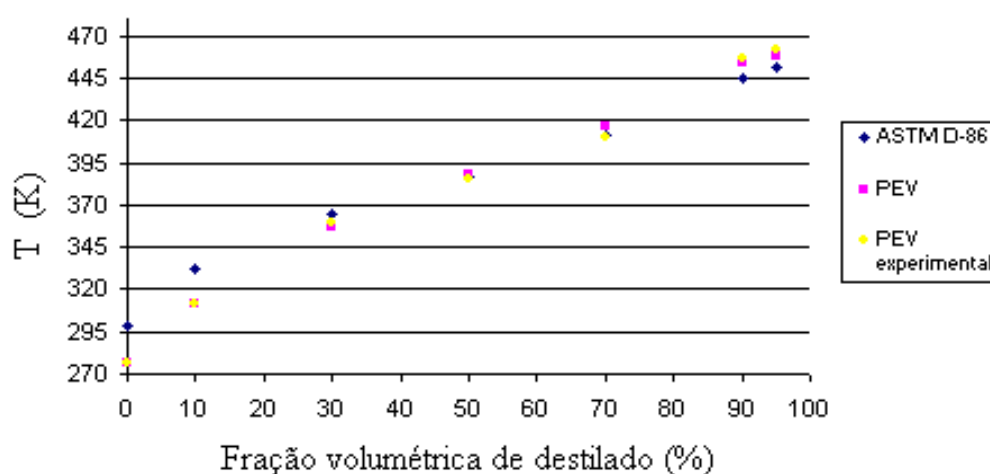


Figura 4.10: Conversão da ASTM D-86 na PEV pelo método de Riazi-Daubert

Observa-se que a conversão ficou adequada como esperado, dentro da limitação de precisão do método de interconversão, pois o erro de predição para curva de ASTM D-86 para o caso testado foi baixo. Contudo, é interessante citar que é possível verificar com este resultado a eficiência de separação superior para o caso da PEV. Isto se deve ao fato de que na destilação ASTM D-86 não são separados componentes em frações bem definidas, como na PEV em que o fracionamento ocorre em parcelas distintas equivalentes a cada componente. No caso da ASTM D-86, são primeiramente separados grupos de moléculas da mistura onde predominam a maior volatilidade, porém quando as frações de destilado são coletadas existem componentes mais pesados presentes que reduzem levemente o ponto final de ebulição. Esta ineficiência de separação frente à PEV está mostrada na Figura 4.10, em que a faixa de temperaturas de ebulição da curva ASTM D-86 é mais estreita que a da PEV.



## 5 Conclusões, considerações finais e trabalhos futuros

Com as análises realizadas, foi verificado que a etapa de determinação de um valor constante para  $Q$  fornece uma leve economia em velocidade computacional e um grande ganho em precisão, para todos os casos avaliados. No entanto, é importante lembrar que o foco deste trabalho não foi reduzir o tempo computacional das simulações, pois isto somente se torna relevante quando alterações na ordem de grandeza são verificadas, o que não foi o caso. Contudo, o aumento de precisão, e este sim foi o benefício almejado com as alterações realizadas no algoritmo, é explicado pelo fato de que as incertezas, que se acumulam durante os cálculos das correlações para estimar o coeficiente convectivo de troca térmica, são removidas com a determinação de um valor constante ótimo para  $Q$ . Contudo, a preditibilidade para uma ampla faixa de misturas é prejudicada, pois não há como obter um valor médio que ajuste este  $Q$  ótimo para diferentes misturas.

Esta observação abriu espaço para novas abordagens utilizando este  $Q$  ótimo. Desta forma, foram propostas a segunda e terceira abordagens, que estimam  $Q$  a partir dos valores constantes determinados pelos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ , dependentes do  $Q$  ótimo. Desta forma, a primeira abordagem se tornou a primeira etapa das novas abordagens propostas. Foi verificado que um pouco de incerteza é inserido devido aos cálculos médios realizados para a faixa de razões e diferenças absolutas, pois apesar da similaridade entre as tendências das curvas destas entalpias em relação ao tempo, existem regiões em que elas se aproximam ou se afastam de forma mais acentuada.

Contudo, com a segunda abordagem, foi possível obter uma melhor predição em relação ao modelo base utilizando um valor médio  $\alpha$  de para as misturas testadas. Isto é essencialmente o desejado: melhor potencial de predição associado à determinação de um valor único do parâmetro do modelo para as misturas. Desta forma, como as misturas apresentam características distintas entre si, a mistura II sendo particularmente mais polar que as outras, é necessário realizar novos testes com mais misturas diferentes de forma a verificar a extensão desta abordagem e um valor de  $\alpha$  médio que possa ser ajustado para uma ampla quantidade de misturas.

A terceira abordagem, de diferença absoluta entre entalpias, apresentou resultados mais satisfatórios considerando um valor particular do respectivo parâmetro, exceto para a mistura I. Para as misturas II e III, foi observada uma melhoria na predição do modelo, ainda que inferior à obtida com utilização da primeira abordagem apenas. Porém, a determinação de um valor médio de  $\beta$  que satisfaça diferentes misturas é inviável, como ocorre para o  $Q$  ótimo. Assim, mesmo que a predição seja melhor que a da abordagem II considerando o valor de  $\beta$  individual de cada mistura, não há como obter preditibilidade considerando-se apenas um  $\beta$  característico do modelo e independente da mistura. Isto foi obtido apenas com a abordagem II.

As abordagens II e III também respeitam fenomenologicamente o sistema, sem haver indícios de variáveis internas, como o  $Q$  quando calculado, em ordens de grandeza diferenciadas das previstas por modelos mais rigorosos.

A implementação do *FlashPT* abriu espaço para desenvolver um modelo que transforme o atual, que é de equações algébrico-diferenciais, em um de equações diferenciais ordinárias. Caso o problema de aparente rigidez seja corrigido, cuja existência foi verificada nesta implementação inicial, será possível avaliar a extensão do potencial de predição para diferentes misturas. Acredita-se que o consumo computacional poderá ser

reduzido de forma mais significativa também. É importante lembrar que um modelo no formato de sistema ODE encontra mais flexibilidade de aplicações, podendo ser implementado em linguagens de programação com relativa eficiência.

Portanto, para trabalhos futuros, é interessante desenvolver com base na segunda abordagem, e avaliá-la para uma faixa mais ampla de misturas. A transformação do sistema DAE em um de ODE também é um rumo interessante e que deverá contemplar a reelaboração do código de forma a retirar o aspecto implícito de resolução das equações, característico de sistemas DAE. Além disso, métodos de estimação de misturas substitutas, que visam obter a composição de frações de petróleo, como o desenvolvido por Fraga (2010), poderão ser testados utilizando-se cada uma das abordagens, de forma a verificar a aplicabilidade do modelo para misturas mais complexas.

## 6 Referências

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E.N. *Transport Phenomena*. 2. ed. New York: John Wiley and Sons, 2006.

BRUNO, T. J. *Improvements in the Measurement of Distillation Curves. 1. A Composition-Explicit Approach*. Industrial and Engineering Chemistry Research; n. 45, p. 4371, 2006.

CERVANTES, A.; BIEGLER, L. T. *Large-scale DAE optimization using a simultaneous NLP formulation*. AIChE Journal, n. 44, p.1038-1050, 1998.

ECKERT, E. *Non-traditional characterization of petroleum mixtures in terms of selected components*. Collection of Czechoslovak Chemical Communication, n. 64, p. 571, 1999. Disponível em: <<http://www.vscht.cz/uchi/procesy/>>

ECKERT, E.; VANEK, T. *New approach to the characterisation of petroleum mixtures used in the modelling of separation processes*. Computers and Chemical Engineering, 2005a.

FRAGA, M. F. *Novo Método para a Estimação das Propriedades de Caracterização de Frações Leves de Petróleo*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.

GREENFIELD, M. L.; LAVOIE, G. A.; SMITH, C. S.; CURTIS, E.W. *Macroscopic model of the D86 fuel volatility procedure*. Society of Automotive Engineers paper 982724. Warrendale, USA: SAE International, 1998.

HAIRER, E.; WANNER, G. *Solving Ordinary Differential Equations II. Stiff and Differential-Algebraic Problems*. Springer-Verlag, Berlin, 1996.

PETROTEST, 2011. Disponível em <http://www.petrotest.com/>. Acessado em 25/11/2011.

RIAZI, M. R., *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*. West Conshocken, Pennsylvania: ASTM, 2005.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M., *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 5.ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC, 2000.

SOARES, R. P.; SECCHI, A. R. *EMSO: A New Environment for Modelling, Simulation and Optimisation*. ESCAPE 13<sup>th</sup>, p. 947-952, Elsevier Science Publishers, 2003.

SOARES, R. P. *Desenvolvimento de um Simulador Genérico de Processos Dinâmicos*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2003.

SPEIGHT, J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 4. ed. CRC Press, Taylor and Francis Group, New York, 2007.

## Apêndice

### A.1 Código do modelo base, adaptado de Fraga (2010)

```

using "streams";

Model bloco1

PARAMETERS
outer PP as Plugin (Brief="Ext. phys. prop.", Type="PP");
outer NComp as Integer (Brief="Nmb of comp", Lower = 1);
Mw(NComp) as molweight(Protected=true);
outer Pamb as pressure(Brief="PressureEnvir");

SET
Mw = PP.MolecularWeight();

VARIABLES
in L2 as stream(Brief="liquid return");
out V1 as vapour_stream(Brief="vapour outlet");
T as temperature(Lower=150,Upper=600);
P as pressure(Lower=0.8,Upper=1.2);
x(NComp) as fraction(Brief="Comp molar liq",
Lower=-1e-4);
M(NComp) as mol(Brief="Total Molar holdup",
Protected=true);
M1 as mol(Brief="molar liq holdup",
DisplayUnit='mol', Protected=true);

EQUATIONS
diff(M) = L2.F*L2.z - V1.F*V1.z;
M = M1*x;
sum(x)=1.0;
T = PP.BubbleT(P,x);
PP.LiquidFugacityCoefficient(T,P,x)*x
= PP.VapourFugacityCoefficient(T,P,V1.z)*V1.z;
T = V1.T;
P = V1.P;

end

Model bloco2

PARAMETERS
outer PP as Plugin (Brief="Ext. phys. prop.", Type="PP");
outer NComp as Integer (Brief="Nmb of comp", Lower = 1);
Mw(NComp) as molweight(Protected=true);
outer Tamb as temperature(Brief="ambT");

Dout as length(Brief="DiamTube", Default=0.025);
L as length(Brief="LengTube",Default=0.13);

SET
Mw=PP.MolecularWeight();

VARIABLES
out L2 as liquid_stream(Brief="liqreturnto1");
out V2 as vapour_stream(Brief="vapoutlet");
in V1 as stream(Brief="vapfeed");
Q as power(Brief="rateheatsupply", DisplayUnit='W');
A as area(Brief="HT area");
h as heat_trans_coeff(Brief="htcoef");
NuL as Real(Brief="Nusselt", Lower=10,Upper=100);
k as conductivity(Brief="thermalcondair");
Tw as temperature(Brief="tempfilm");
RaL as positive(Brief="Raleigh", Lower=1e5,Upper=1e8,Default=1e7);
Gr as positive(Brief="grasshof", Lower=1e6,Upper=1e8,Default=2e7);
Pr as positive(Brief="Prandlt", Lower=0.1,Upper=10,Default=0.7);
f as fraction;
hd as enth_mol;

```

## EQUATIONS

```

L2.F + V2.F = V1.F;

V2.F = f * V1.F;
[f, L2.z, V2.z] = PP.FlashPH(V2.P, hd, V1.z);
V1.F*hd = V1.F*v1.h - Q;
# vfrac = 0.8; L2.z = V1.z; V2.z = V1.z.P, L2.z)*L2.z =
#PP.VapourFugacityCoefficient(V2.T, V2.P, V2.z)*V2.z;
V1.F*v1.h = V2.F*v2.h + L2.F*L2.h + Q;
V2.P = L2.P;
V2.T = L2.T;
A = 3.1415*Dout*L;
if(V2.T>Tamb) then
  Q = h*A*(V2.T - Tamb);
  Tw = (V2.T + Tamb)/2;
  h*L = NuL*k;
  k/'w/m/K' = -5.696e-4 + 1.025e-4*Tw/'K' - 4.764e-8*Tw*Tw/'K^2' +
  1.330e-11*Tw*Tw*Tw / 'K^3';
  RaL = abs(Gr*Pr);

  Pr = 0.8123-2.948e-4*Tw/'K'-9.443e-7*Tw^2/'K^2'+3.584e-9*Tw^3/'K^3'
  -3.827e-12*Tw^4/'K^4' + 1.373e-15*Tw^5/'K^5';

  Gr = LA3*abs(V2.T-Tamb)*exp(43.83-4.4065*ln(Tw/'K'))/'K*mA3';

  if (RaL < 1e9) then
    NuL = (0.825 + 0.387 * (abs(RaL))^(1/6)/(1+(0.492/abs(Pr))^(9/16)))^(8/27))^2;
  else
    NuL = 0.68 + 0.670*abs(RaL)^(1/4)/(1+(0.492/abs(Pr))^(9/16))^4/9;
  end
else
  Q = 0*'w';
  Tw=(V1.T+Tamb)/2;
  h = 1*'kg/s^3/k';
  k=1*'w/m/K';
  RaL=1;
  Pr=1;
  Gr=1;
  NuL=1;
end
end

```

## Model bloco3

```

PARAMETERS
outer PP as Plugin (Brief="Ext. phys. prop.", Type="PP");
outer NComp as Integer (Brief="Nmb of comp", Lower = 1);
Mw(NComp) as molweight(Protected=true);
outer Pamb as pressure(Brief="PressureEnvir");
outer Tamb as temperature(Brief="TempEnvir");
mCpCyl as Real(Brief="heatcapacmatforming", Default=1.0,
Lower=0,Upper=1e3, final Unit = 'J/K');
CylinderVolume as volume(Brief="CylVol");

SET
Mw=PP.MolecularWeight();
mCpCyl = 4.2*'J/K';
CylinderVolume = 85*'m1';

VARIABLES
out V3 as vapour_stream(Brief="vap3");
in V2 as stream(Brief="vap2");
M(NComp) as mol(Brief="Totmolarholdup",Protected=true);
M1 as mol(Brief="Totmolarholdup",Protected=true);
E as energy(Brief="totenenghold",Protected=true);
vV as volume_mol(Brief="vapmolvol");

```

## EQUATIONS

```

V2.F = V3.F;
abs(V2.z) = abs(V3.z);
diff(E) = V2.F*V2.h - V3.F*V3.h;
M = M1*V3.z;
E = M1*PP.VapourEnthalpy(V3.T, V3.P, V3.z)+mCpCyl*V3.T;
#E = M1*PP.VapourEnthalpy(V3.T, V3.P, V3.z);
# E = mCpCyl*V3.T;
vV = PP.VapourVolume(V3.T, V3.P, V3.z);
V2.P = V3.P;
CylinderVolume = M1*vV;

end

```

```

Model ASTM_D86

PARAMETERS
LiquidVolume as volume (Brief="LiqInitVol");
Tamb as temperature (Brief="TempEnv", Default=298);
Pamb as pressure (Brief="PressEnv", Default=1);

VARIABLES

phi as fraction;
Th as temperature (Brief="modeltemphead");
Tk as temperature (Brief="modeltempkettle");

SET
LiquidVolume=100*'m1';

VARIABLES
b1 as bloco1;
b2 as bloco2;
b3 as bloco3;

CONNECTIONS
b1.V1 to b2.V1;
b2.L2 to b1.L2;
b2.V2 to b3.V2;

EQUATIONS

b2.V2.F = (4.5 * 'ml/min') / b1.PP.LiquidVolume(Tamb, Pamb, b1.x);
phi = (LiquidVolume - b1.M1 * b1.PP.LiquidVolume(Tamb, Pamb, b1.x)) / LiquidVolume;
b1.P = Pamb;
b2.V2.P = Pamb;
Th = b3.V3.T;
Tk = b1.T;

INITIAL
b1.PP.LiquidVolume(Tamb, Pamb, b1.x) * b1.M1 = LiquidVolume;
b3.V3.T = Tamb;

end

```

## A.2 Implementação da abordagem I no sub-modelo 2

### EQUATIONS

```

L2.F + V2.F = V1.F;
V2.F = f * V1.F;
[f, L2.z, V2.z] = PP.FlashPH(V2.P, hd, V1.z);
V1.F*hd = V1.F*V1.h - Q;
# vfrac = 0.8; L2.z = V1.z; V2.z = V1.z.P, L2.z)*L2.z =
#PP.VapourFugacityCoefficient(V2.T, V2.P, V2.z)*V2.z;
V1.F*V1.h = V2.F*V2.h + L2.F*L2.h + Q;
V2.P = L2.P;
V2.T = L2.T;
Q = q; #q valor em busca do q ótimo

end

```

## A.3 Implementação da abordagem II no sub-modelo 2

### EQUATIONS

```

L2.F + V2.F = V1.F;
V2.F = f * V1.F;
[f, L2.z, V2.z] = PP.FlashPH(V2.P, hd, V1.z);
#f = 0.8; L2.z = V1.z; V2.z = V1.z; #para
#inicialização consistente
V2.P = L2.P; V2.T = L2.T;
hd = V1.h/alfa;
#hd/hlv medio para Q ótimo
Q = V1.F*(V1.h - hd);
V1.F*V1.h = V2.F*V2.h + L2.F*L2.h + Q;
end

```

## A.4 Implementação da abordagem III no sub-modelo 2

### EQUATIONS

```

L2.F + V2.F = V1.F;
V2.F = f * V1.F;
[f, L2.z, V2.z] = PP.FlashPH(V2.P, hd, V1.z);
#f = 0.8; L2.z = V1.z; V2.z = V1.z; #para
#inicialização consistente
V2.P = L2.P; V2.T = L2.T;
#beta = hlv - hd médio para Q ótimo
Q = V1.F*beta;
hd = V1.h - Q / V1.F;
V1.F*V1.h = V2.F*V2.h + L2.F*L2.h + Q;
end

```