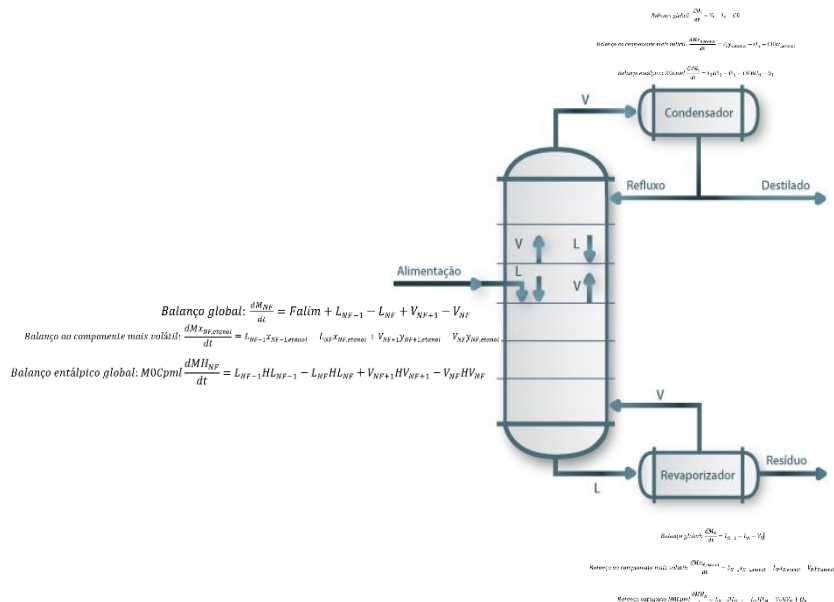




ISEL

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA



Desenvolvimento de modelo de primeiros princípios para simulação dinâmica de uma coluna de destilação contínua

JOANA PATRÍCIA MARTINS DO NASCIMENTO FIRMINO

(Licenciada em Engenharia Química e Biológica)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química e Biológica

Orientador (es):

Prof. Doutor João Miguel Alves da Silva
Prof^a Doutora Carla I. Costa Pinheiro

Júri:

Presidente: Prof. Doutor João Gomes

Vogais:

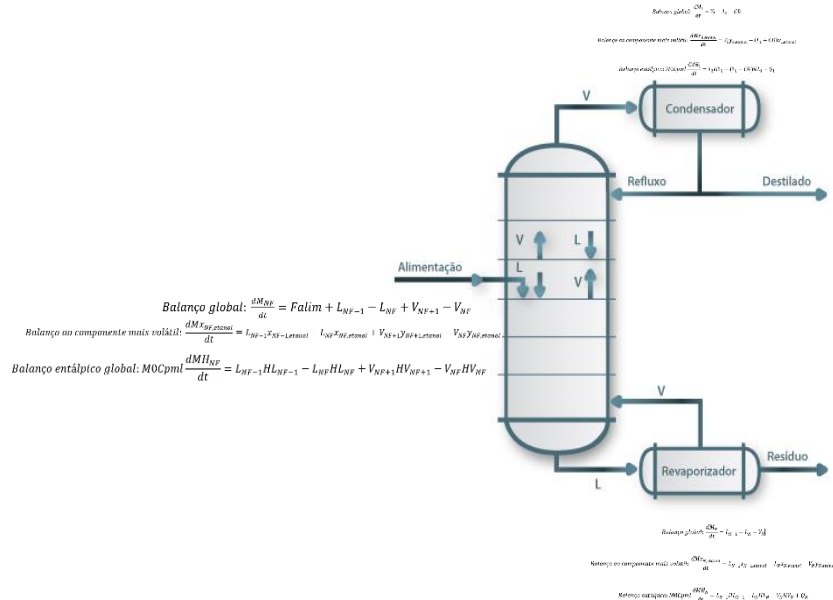
Prof. Doutor Rui Filipe
Prof. Doutor João Miguel Alves da Silva

Dezembro de 2015



ISEL

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA



Desenvolvimento de modelo de primeiros princípios para simulação dinâmica de uma coluna de destilação contínua

JOANA PATRÍCIA MARTINS DO NASCIMENTO FIRMINO

(Licenciada em Engenharia Química e Biológica)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química e Biológica

Orientador (es):

Prof. Doutor João Miguel Alves da Silva
Prof^a Doutora Carla I. Costa Pinheiro

Júri:

Presidente: Prof. Doutor João Gomes

Vogais:

Prof. Doutor Rui Filipe
Prof. Doutor João Miguel Alves da Silva

Dezembro de 2015

Agradecimentos

Este Trabalho Final de Mestrado não teria sido possível de concluir sem a paciência, a ajuda, o apoio, o carinho, mas também a refilice e o “dar na cabeça” de algumas pessoas, assim a todos quero expressar os meus agradecimentos.

Aos meus orientadores, Engenheiro João Silva e Engenheira Carla Pinheiro pela disponibilidade e pelas horas infinitas que passaram comigo e por toda a ajuda na elaboração deste trabalho.

À minha Mãe, ao meu Pai e ao João que sempre me apoiaram e incentivaram a lutar pelos meus objectivos.

Ao meu namorado que esteve sempre presente e que tantas vezes aturou o meu mau feitio e com um sorriso (irritante no momento) sempre me motivou e nunca me deixou desistir, és o melhor de mim!

Aos meus amigos que estiveram sempre presentes, em especial à Maria e ao Rui que estiveram presentes desde o início desta “luta”. À Sandra, por todas as horas de estudo, por tantas vezes ter refilado comigo, por toda a paciência, mas também por tantos momentos de diversão.

Às minhas texuguinhas pirosas que me acompanharam e partilharam comigo este longo trajecto que foi o Mestrado.

Por último, agradeço ao ISEL por todos os amigos que me permitiu conquistar e por todos os bons momentos que me permitiu viver.

Resumo

Este trabalho teve como principal objectivo o desenvolvimento de um modelo de primeiros princípios para simulação dinâmica de uma coluna de destilação contínua, com recurso ao software *Matlab/Simulink*.

Numa primeira fase foram abordados os conceitos básicos de destilação, bem como os métodos gráficos e aproximados a que é possível recorrer para projectar colunas de destilação, quando apenas se dispõe de informação sobre as relações de equilíbrio e os balanços molares. Foram de seguida abordados com mais detalhe os métodos rigorosos de design, por serem os que servem de base ao trabalho desenvolvido. Sendo que estes se diferenciam grandemente dos métodos aproximados por introduzirem balanços entálpicos.

De seguida, foi implementado em *Matlab* o modelo em estado estacionário e um *layout* com as mesmas condições no software *Hysys*, para que pudessem comparados os resultados obtidos pelos dois *softwares*. Foi possível concluir que o modelo em estado estacionário descreve correctamente o funcionamento da coluna de destilação nas mesmas condições e assim proceder à implementação do modelo em estado dinâmico. O modelo em estado dinâmico foi implementado em *Simulink*, e a sua robustez foi analisada através das respostas dinâmicas do sistema quando este é sujeito a perturbações nas entradas do modelo. Foi possível concluir através deste estudo que o modelo implementado descreve o funcionamento de uma coluna de destilação, mesmo quando sujeita a perturbações.

Este trabalho tinha ainda como objectivo o ajuste do modelo desenvolvido à instalação laboratorial da coluna de destilação instalada no ISEL, não tendo sido possível efectuar o mesmo em tempo útil.

Palavras-chave: destilação, coluna de destilação, Equações *MESH*, Algoritmo de *Wang-Henke*, estado estacionário, simulação dinâmica.

Abstract

This work had the primary objective the development of a first principle model for dynamic simulation of a continuous distillation column, using Matlab/Simulink software.

On a first phase the basic concepts of distillation were studied, as well as the graphical and approximation methods that we can use to project distillation columns, when only the equilibrium relations and molar balances are available. Next we studied with more detail the rigorous design methods, since they were the basis of the developed work. To be noticed that these differ greatly from the approximation methods, since they introduce enthalpic balances.

Following this studies, the stationary model in Matlab was implemented and a layout with the same conditions was implemented using Hysys software, so that the results of both software could be compared. We could conclude that the stationary model correctly describes the inner workings of the distillation columns under the same conditions and, therefore, proceed to the dynamic state model implementation. The dynamic state model was implemented with Simulink, and it's robustness analyzed through the system's dynamic responses when subjected to input disturbances. We could conclude thought this study that the implemented model describes the behavior of a distillation column, even when subject to disturbances.

This work also had the secondary objective of adjusting the developed model to the laboratorial installation of ISEL's distillation column, but this objective was not possible to be achieved in the available time frame.

Keywords: distillation, distillation column, MESH equations, Wang-Henke algorithm, steady state, dynamic simulation.

Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo	ii
Abstract	iv
Índice de Figuras	viii
Índice de Tabelas	x
1. Introdução.....	1
1.1 História da Destilação.....	1
1.2 Destilação.....	3
1.2.1 Equilíbrio Líquido-Vapor.....	3
1.2.2 Colunas de destilação.....	4
1.3 Métodos gráficos e aproximados para <i>design</i> de colunas de destilação ...	10
1.4 Métodos rigorosos para design de colunas de destilação.....	12
1.4.1 Equações MESH.....	12
1.4.2 Matriz-Tridiagonal	15
1.4.3 Algoritmo de Wang-Henke	16
2. Instalação Laboratorial	21
3. Modelo da Coluna de Destilação em Estado Estacionário	23
3.1 Descrição do modelo implementado em <i>Matlab</i>	23
3.2 Resultados obtidos para o modelo implementado em <i>Matlab</i>	30
4. Modelo da Coluna de Destilação em Estado Dinâmico.....	34
4.1 Descrição do modelo implementado em <i>Simulink</i>	34
4.2 Resposta dinâmica do sistema	39
4.2.1 Perturbações ao caudal de alimentação	39
4.2.2 Perturbações à composição da alimentação.....	41
4.2.3 Perturbações à temperatura da corrente de alimentação.....	43
4.2.4 Perturbações à razão de refluxo	45
4.2.5 Perturbações ao calor fornecido ao ebulidor	47
5. Conclusões.....	50

6.	Referências Bibliográficas	51
7.	Anexos	52
a.	Modelo da coluna de destilação implementado em <i>Matlab</i> com recurso ao algoritmo de <i>Wang-Henke</i>	52
b.	Método da Bisseccção	58
c.	Modelo dinâmico	60
d.	Comparação dos resultados obtidos para o modelo em estado estacionário em <i>Matlab</i> e <i>Hysys</i>	62
i.	Fracção molar de etanol na fase líquida ao longo da coluna.....	62
ii.	Temperatura ao longo da coluna.....	63
iii.	Caudal de líquido ao longo da coluna.....	64
iv.	Caudal de vapor ao longo da coluna	65

Índice de Figuras

Figura 1 - Equipamento de destilação e rectificação presente no " <i>The Alchemy of ANDREAS LIBAVIUS</i> ". (Stichlmair)	1
Figura 2 - Representação de diagrama Txy. (Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, 2015).....	4
Figura 3 - Coluna de destilação <i>batch</i> e contínua. (Rico-Ramirez, 2000).....	5
Figura 4 - Coluna de pratos perfurados. (Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, 2015)	6
Figura 5 - Coluna de enchimento e diferentes tipos de enchimentos.	7
Figura 6 - Coluna de pulverização. (Mendes, 2008).....	8
Figura 7 - Representação esquemática de uma coluna de destilação. (Florindo, 2012)	8
Figura 8 - Representação esquemática de andar de equilíbrio de coluna de destilação. Onde j representa o andar e i o componente. (Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, 2015).....	13
Figura 9 - Representação esquemática de coluna de destilação com N andares de equilíbrio. (Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, 2015)	15
Figura 10 – Organograma do Algoritmo <i>Wang-Henke</i>	18
Figura 11 - Representação esquemática da coluna de destilação instalada no ISEL. (Oliveira, 2008)	21
Figura 12 – Layout implementado com recurso ao <i>software Hysys</i>	30
Figura 13 – Fracção molar de etanol na fase líquida ao longo da coluna.....	31
Figura 14 - Temperatura ao longo da coluna.	32
Figura 15- Caudal de líquido ao longo da coluna.	32
Figura 16 - Caudal de vapor ao longo da coluna.....	33
Figura 17 - Layout implementado no <i>Simulink</i>	34
Figura 18 - Resposta do sistema ao aumento do caudal de alimentação.....	39
Figura 19 - Resposta do sistema à diminuição do caudal de alimentação.	40
Figura 20 - Resposta do sistema ao aumento fracção líquida de etanol na alimentação.	41
Figura 21 - Resposta do sistema à diminuição fracção líquida de etanol na alimentação.	42
Figura 22 - Resposta do sistema ao aumento da temperatura da corrente de alimentação.	43
Figura 23 - Resposta do sistema à diminuição da temperatura da corrente de alimentação.	44
Figura 24 - Resposta do sistema ao aumento da razão de refluxo.....	45

Figura 25 - Resposta do sistema à diminuição da razão de refluxo.	46
Figura 26 - Resposta do sistema ao aumento do calor fornecido ao ebulidor.	47
Figura 27 - Resposta do sistema à diminuição do calor fornecido ao ebulidor.	48

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Condições implementadas no ficheiro <i>modelocoluna.m</i>	24
Tabela 2 - Constantes para determinação das capacidades caloríficas no etanol e da água. (Yaws, 1999).....	27
Tabela 3 - Constantes para determinação das entalpias de vaporização no etanol e da água. (Yaws, 1999).....	27
Tabela 4 - Condições implementadas no ficheiro <i>modelobisseccao.m</i>	28
Tabela 5 - Condições definidas no modelo implementado em Hysys.....	30
Tabela 6 - Entradas definidas no <i>Signal Builder</i>	35
Tabela 7 - Resultados obtidos para a fracção molar de etanol na fase líquida através de <i>Matlab</i> e <i>Hysys</i>	62
Tabela 8 - Resultados obtidos para a temperatura através de <i>Matlab</i> e <i>Hysys</i>	63
Tabela 9 - Resultados obtidos para o caudal de líquido através de <i>Matlab</i> e <i>Hysys</i> . ..	64
Tabela 10 - Resultados obtidos para o caudal de vapor através de <i>Matlab</i> e <i>Hysys</i> ...	65

1. Introdução

1.1 História da Destilação

A destilação é uma técnica de separação muito antiga e está intimamente ligada à produção de bebidas alcoólicas. Os equipamentos de destilação desenvolvidos ao longo dos tempos têm grande influência deste campo de aplicação. (Stichlmair)

Remonta aos químicos gregos da Alexandria no primeiro século D.C., tendo sido utilizada pela primeira vez para a produção de bebidas alcoólicas no século XI, no norte de Itália. (Forbes, 1970) (Rico-Ramirez, 2000) Provém da escola de *Salerno* a primeira evidencia clara da destilação do álcool no século XII. (Forbes, 1970) O primeiro trabalho teórico sobre destilação data de 1902 e foi realizado por *Lord Rayleigh*. (Rico-Ramirez, 2000)

A figura abaixo, que data de 1957 consta do "*The Alchemy of ANDREAS LIBAVIUS*" e representa um equipamento de destilação descontínua de álcool. (Stichlmair)

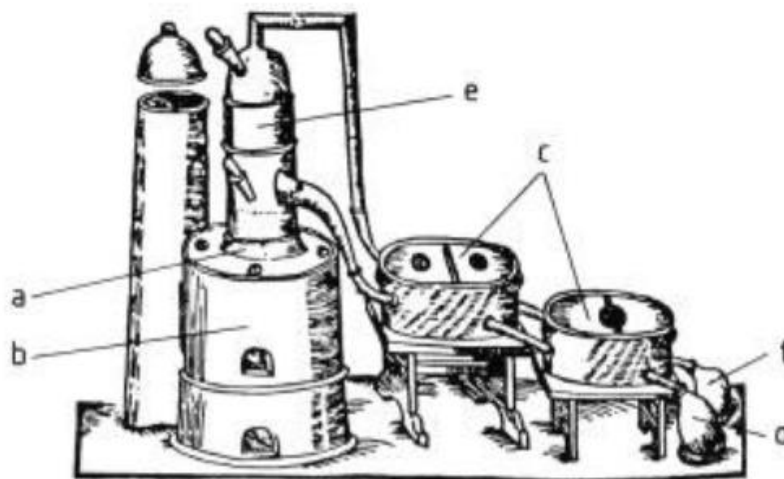


Figura 1 - Equipamento de destilação e rectificação presente no "*The Alchemy of ANDREAS LIBAVIUS*". (Stichlmair)

O processo de destilação no equipamento acima inicia-se com o aquecimento do líquido numa caldeira (a) que se encontra integrada num forno (b), o vapor formado é de seguida condensado em dois arrefecedores (c). A única etapa visível deste

processo é o condensado a escorrer até ao receptor (d), sendo a este facto que a técnica de destilação deve o nome, proveniente do Latim *destillare* e que significa pingando ou gotejando. Sabendo que é possível aumentar o teor de álcool obtido com recurso a um segundo passo de destilação, é possível observar na figura acima que ocorrem duas destilações em simultâneo. Assim, o condensado proveniente da primeira etapa é introduzido no topo da caldeira (e), denominada no Latim como *Rectifitorium*, e é aquecido com vapor que sobre da caldeira. O vapor aqui produzido é de seguida condensado em dois arrefecedores (c). O líquido com maior teor em álcool é então recolhido num segundo receptor (f). O termo rectificação, significa rectificar ou melhor, deriva deste processo e é utilizado na Europa para descrever uma destilação multi-estágio. (Stichlmair)

Ao longo dos tempos e com a crescente importância desta técnica, das mais utilizadas na indústria, foram sendo desenvolvidos métodos de design de equipamentos de destilação, como o método de McCabe-Thiele. A evolução a nível computacional permitiu ainda desenvolver simuladores de colunas de destilação, que permitem um estudo mais rigoroso e um melhor design dos equipamentos.

1.2 Destilação

1.2.1 Equilíbrio Líquido-Vapor

A destilação baseia-se na diferença entre as volatilidades dos componentes da mistura a separar, sendo que quanto maior for esta diferença mais fácil é promover a separação. É possível quantificar a facilidade de separação dos componentes de uma mistura através da determinação da volatilidade relativa (α_{ij}), esta é definida como o quociente entre as razão de equilíbrio do componente i e do componente j de referência. Assim, quanto maior for este valor maior é a facilidade de separação da mistura nos seus componentes. A razão de equilíbrio define a tendência que um componente tem a vaporizar e é dada pela razão entre a composição de equilíbrio da fase de vapor (y_i) e da fase líquida (x_i). (Rico-Ramirez, 2000)

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \quad (\text{Eq. 1})$$

A separação por destilação tem por base o equilíbrio líquido-vapor, ou seja, ao fornecer calor a uma mistura líquida, promovendo a sua vaporização parcial, é possível estabelecer um equilíbrio entre a fase líquida e a fase de vapor, com composições diferentes. A Figura 1 ilustra um diagrama Txy, onde a mistura L_0 de componentes A e B é parcialmente vaporizada por aquecimento desde a T_{inicial} até à T_{final} , obtendo-se assim líquido saturado (L) em equilíbrio com vapor saturado (V), de composições $x_{L,A}$ e $y_{V,A}$, respectivamente.

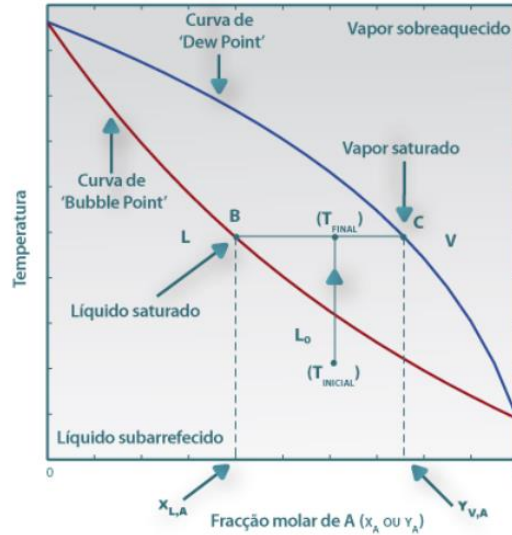


Figura 2 - Representação de diagrama Txy. (Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, 2015)

1.2.2 Colunas de destilação

A destilação pode ocorrer em dois tipos de colunas, contínuas ou *batch* (descontínuas). A principal diferença entre estes dois tipos de colunas é a forma como é realizada a alimentação da mistura a separar, ou seja, uma coluna de destilação contínua é continuamente alimentada enquanto numa coluna *batch* a alimentação é feita ao ebulidor quando se inicia a operação. Numa coluna contínua obtém-se dois produtos, um no topo da coluna (destilado) e um de fundo (resíduo), enquanto na coluna *batch* apenas se obtém produto no topo da coluna. Quando o processo ocorre numa coluna contínua é considerado estável, uma vez que o caudal total dos produtos que saem da coluna é igual ao da alimentação. No caso da destilação *batch* o processo é instável uma vez que o caudal alimentado ao ebulidor se esgota. (Rico-Ramirez, 2000)

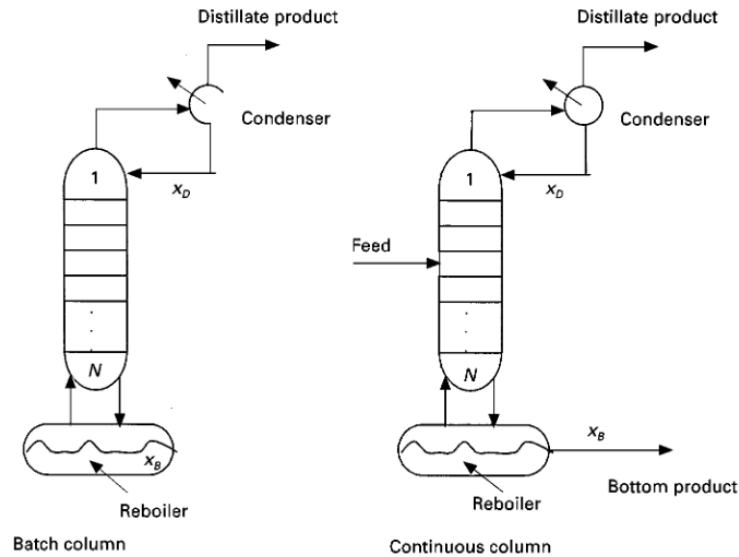


Figura 3 - Coluna de destilação *batch* e contínua. (Rico-Ramirez, 2000)

As colunas usadas nos processos de destilação são cilíndricas e verticais (ou torres) e podem ser de vários tipos, as mais comuns são de pratos, de enchimento e de pulverização. As colunas de pratos são divididas em secções ou andares por pratos que podem ser perfurados, de campânula, de válvulas, entre outros. Nos pratos o vapor que sobe circula em contracorrente com o líquido que desce através de uma conduta ou represa. No caso ideal aconteceria contradifusão equimolar, na realidade não é possível atingir o equilíbrio entre o vapor que sobe de um prato e o líquido que neste se encontra. Assim para se atingir o grau de separação desejado, o número real de pratos da coluna é sempre superior a número ideal. (Mendes, 2008) (Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, 2015)

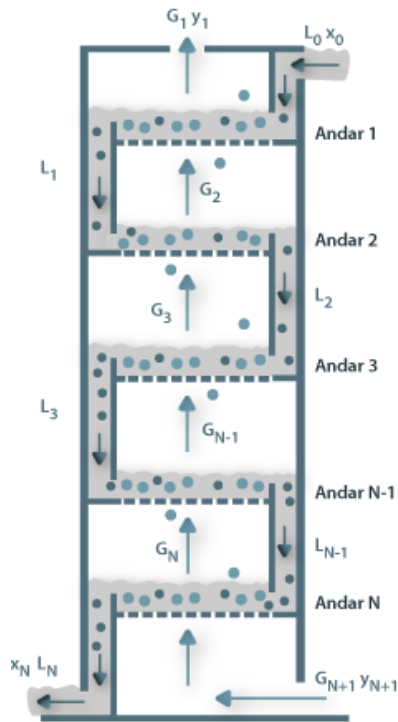


Figura 4 - Coluna de pratos perfurados. (Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, 2015)

As colunas de enchimento são alimentadas no topo com líquido que circula em contracorrente com o líquido ou o gás mais leve que é alimentado na parte inferior da coluna. Estes equipamentos podem ser usados não só em processos de destilação, mas também em extração líquido-líquido e adsorção. Existem vários tipos de enchimento e este deve ser escolhido para que a área interfacial entre as duas fases e o grau de turbulência dos fluídos seja maximizado. Os enchimentos de uma coluna podem ser aleatórios ou de forma definida ou estruturais, sendo estes últimos vantajosos relativamente aos primeiros. Os enchimentos aleatórios apresentam uma grande área superficial e elevadas quedas de pressão do gás quando são pequenos, enquanto os enchimentos estruturais proporcionam menores quedas de pressão e uma superfície por unidade de volume mais efectiva. Os enchimentos de forma definida ou estruturais são mais caros que os aleatórios. (Mendes, 2008)

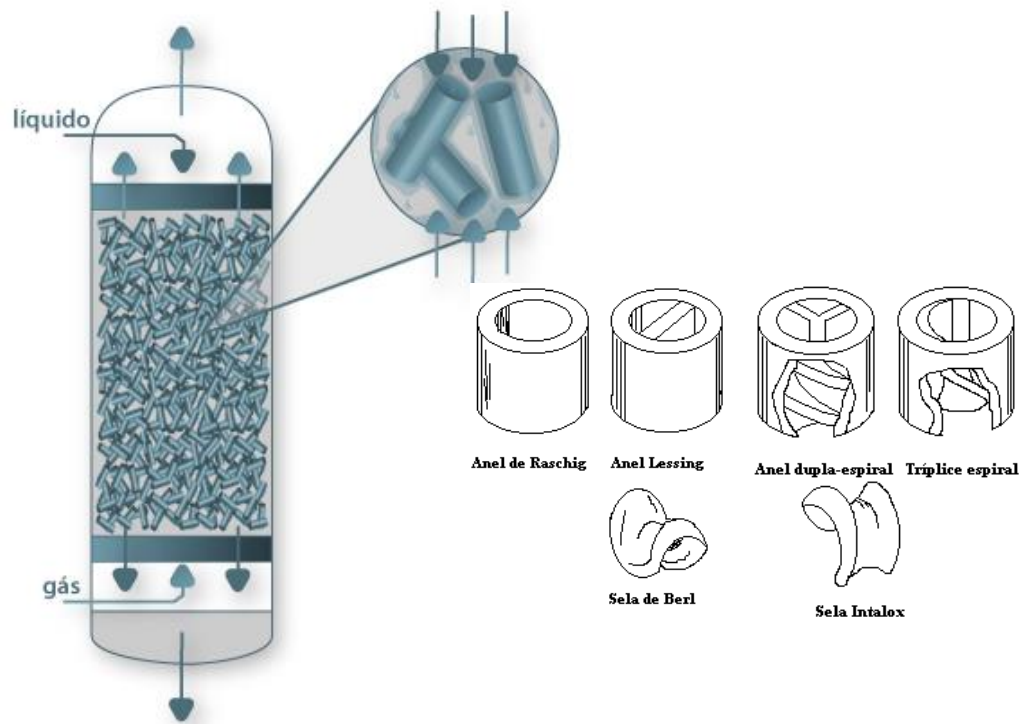


Figura 5 - Coluna de enchimento e diferentes tipos de enchimentos.

Nas colunas de pulverização o líquido é alimentado no topo por meio de um ou mais pulverizadores e o vapor introduzido na base. As gotas de líquido vão descendo por gravidade e ao entrarem em contacto com vapor que sobe, dá-se a transferência de massa entre as duas fases. Assim, quantas mais forem as gotas produzidas maior será a área para que ocorra a transferência de massa, o que não acontece após as gotas descenderem alguns centímetros, pois estas tendem mudar de tamanho e forma e ainda a coalescer.

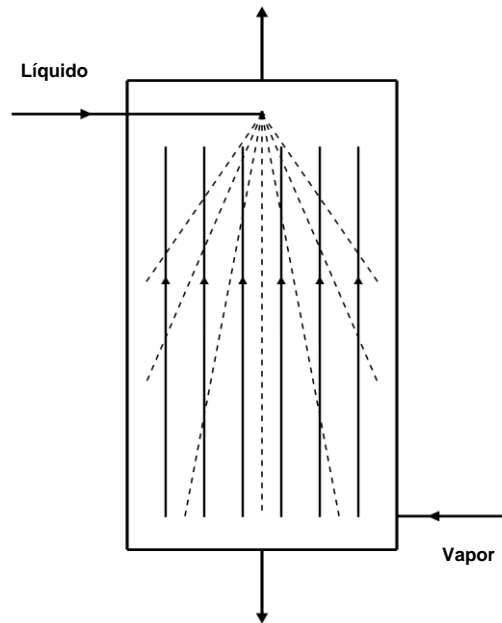


Figura 6 - Coluna de pulverização. (Mendes, 2008)

O modelo implementado teria como objectivo a adaptação à coluna de enchimento o ISEL, mas que se trataria como uma coluna de pratos, encontrando-se esquematicamente representada abaixo.

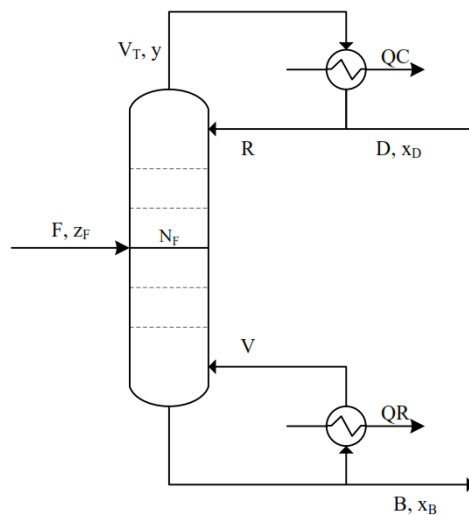


Figura 7 - Representação esquemática de uma coluna de destilação. (Florindo, 2012)

Ao equipamento é alimentada a mistura, de dois ou mais componentes, que se pretende separar (F), podendo encontrar-se no estado líquido, de vapor ou uma mistura

líquido-vapor e de determinada composição (z_F). Em cada andar de equilíbrio circulam em contracorrente as duas fases formadas, vapor e líquido, que condensam e vaporizam parcialmente. A corrente líquida que desce a coluna é enriquecida no componente menos volátil, enquanto a corrente de vapor que sobe a coluna vai sendo enriquecida no componente mais volátil, tal prende-se com o facto de o componente menos volátil condensar mais que o mais volátil e o mais volátil vaporizar mais que o menos volátil. (Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, 2015)

A coluna divide-se em duas zonas, de rectificação e de esgotamento, acima e abaixo do prato onde é introduzida a alimentação (N_F), respectivamente. A concentração do componente mais volátil aumenta quer na corrente líquida quer na corrente gasosa, à medida que se sobe na zona de rectificação, enquanto à medida que se desce na zona de esgotamento aumenta a concentração do componente menos volátil, nas duas fases criadas. A corrente de vapor rica nos componentes mais voláteis (V_T) é introduzida num condensador, sendo o líquido proveniente deste equipamento dividido numa corrente de refluxo (R) que retorna à coluna e numa corrente líquida ou de vapor de destilado (D) que sai da coluna. É possível estabelecer uma relação entre as correntes referidas, denominada por razão de refluxo, esta representa a razão entre o caudal da corrente de refluxo e o caudal da corrente de destilado ($RR = R/D$). No fim da zona de esgotamento a corrente líquida, rica nos componentes menos voláteis, é introduzida num ebulidor, que por meio de vapor de água, vaporiza parte desta corrente e a reenvia à coluna (V) e a restante sai da coluna de destilação como resíduo (B). (Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, 2015)

1.3 Métodos gráficos e aproximados para *design* de colunas de destilação

A destilação é a técnica de separação mais comum apesar dos custos bastante elevados que comporta, tanto a nível de aquecimento como de arrefecimento, podendo estes contribuir para mais de 50% dos custos de operação de uma instalação. Assim, antes de proceder à instalação é benéfico projectar a coluna podendo recorrer-se a métodos aproximados ou rigorosos, consoante a informação de que se dispõe.

Quando a mistura a separar contém apenas dois componentes o *design* da coluna pode ser feito tendo por base técnicas gráficas, tais como, o diagrama x-y. Este diagrama necessita apenas das relações de equilíbrio e dos balanços molares, apenas se aproximando do rigor para sistemas em que a energia do vapor e do líquido que sai dos pratos seja negligenciável. O principal método de projectar equipamentos para separação mistura de dois componentes é o método de *McCabe-Thiele*.

Quando a mistura a separar é multicomponente o processo para planificação do equipamento é mais complexo, podendo ser executado por métodos aproximados (Métodos *Shortcut*) ou métodos rigorosos.

Apesar da evolução e da facilidade em recorrer a métodos rigorosos ainda se recorre por vezes a métodos aproximados, por exemplo, nos casos em que os dados de equilíbrio de fases e de entalpia não são suficientemente precisos para justificar que se recorra a métodos rigorosos. Os métodos aproximados são também muitas vezes utilizados, para de uma forma rápida e económica se encontrar um bom ponto inicial de funcionamento. O principal propósito destes métodos é encontrar o número teórico de pratos da coluna e a razão de refluxo que permite recuperar no destilado e no resíduo os componentes desejados, podendo de seguida recorrer-se a métodos rigorosos para definir com mais exactidão estas condições. (Rico-Ramirez, 2000) (Perry, 1999)

Existem dois métodos aproximados principais para destilação simples multicomponente, o método de *Smith-Brinkley* (SB) e o método de *Fenske-Underwood-Gilliland* (FUG). O método de *Smith-Brinkley* é baseado numa solução analítica das equações de diferenças finitas e pode ser aplicado a processos de separação em que os caudais nos andares e entre andares são conhecidos. O método de *Fenske-Underwood-Gilliland* deve o seu nome a três pressupostos de três autores, a equação de *Fenske* que é utilizada para calcular o número mínimo de pratos, a equação de *Underwood* que é usada para estimar a razão mínima de refluxo e por fim a correlação

proposta por *Gilliland* que é utilizada para calcular o número de pratos, para uma razão de refluxo dada, ou a razão de refluxo para um número de pratos dado. Ambos os métodos funcionam melhor para misturas que se aproximem da idealidade.

1.4 Métodos rigorosos para design de colunas de destilação

A evolução computacional ao nível de *hardware* e *software* tornou possível o recurso a métodos rigorosos para a concepção de equipamentos de destilação. Estes métodos têm em consideração não só os balanços molares, mas também os balanços entálpicos em cada andar da coluna. Existem diversos métodos retractados na literatura, diferindo essencialmente na sequência de cálculo que é adoptada. Os métodos mais importantes são, *Thiele-Geddes*, método tridiagonal, *Naphtali-Sandholm*, método de convergência, método de *2N Newton* e ainda algoritmos *inside-out*. (Rico-Ramirez, 2000)

Programas de computador mais flexíveis e de confiança têm por base métodos que permitem resolver por meio de matrizes tridiagonais a totalidade ou parte das equações consideradas para cada andar. Dois procedimentos que recorrem ao algoritmo da matriz tridiagonal são o método *bubble-point* (BP) e o método *sum-rates* (SR). O método de *bubble-point* é adequado quando os componentes da mistura a separar têm pontos de ebulição muito próximos e deve o seu nome ao facto de em cada iteração um novo conjunto de temperaturas serem calculadas. Este método foi proposto por *Friday e Smith* em 1964 e desenvolvido em detalhe em 1966 por *Wang e Henke*. O método *sum-rates* é apropriado para misturas em que os componentes têm pontos de ebulição distantes e foi sugerido em 1961 por *Sujata* tendo sido em 1967 aprofundado por *Burningham e Otto*. (Perry, 1999)

A maioria dos métodos rigorosos têm por base as equações MESH que são resolvidas para obter as temperaturas, os caudais, as entalpias e ainda a distribuição dos componentes em cada prato.

1.4.1 Equações MESH

Os métodos rigorosos começam por considerar cada andar de equilíbrio separadamente, assumindo que as correntes de líquido e vapor que entram em cada andar estão totalmente determinadas, pela resolução dos andares acima e abaixo, resolvendo um conjunto de equações por forma a determinar as composições, os caudais, entre outros que abandonam cada andar. As equações utilizadas para realizar os cálculos acima são conhecidas como equações MESH.

Considerando um andar em equilíbrio, como abaixo representado genericamente, com uma corrente de alimentação, correntes de líquido e vapor provenientes do andar superior e inferior, respectivamente, purgas de líquido e vapor e ainda o calor transferido é possível estabelecer em estado estacionário o modelo de equações MESH.

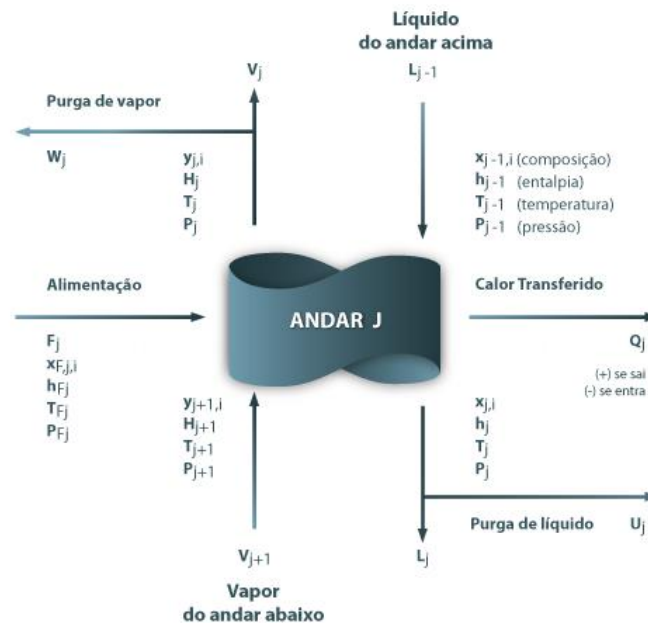


Figura 8 - Representação esquemática de andar de equilíbrio de coluna de destilação. Onde j representa o andar e i o componente. (Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, 2015)

As equações MESH foram assim referidas pela primeira vez em 1966 por *Wang* e *Henke*, e devem o seu nome aos parâmetros que consideram. O M provém dos balanços mássicos, o E do equilíbrio líquido-vapor, o S do somatório das fracções molares igual a 1 e o H dos balanços entálpicos. Considerando a representação esquemática do andar de equilíbrio j acima, as equações MESH podem ser escritas como: (Hass, 2000) (Algoritmo do Método de Wang-Henke para Projecto de Colunas de Destilação Multicomponentes, 2004/2005)

$$M: L_{j-1}x_{j-1,i} + V_{j+1}y_{j+1,i} + F_jx_{F,j,i} = (L_j + U_j)x_{j,i} - (V_j + W_j)y_{j,i} \quad (\text{Eq.2})$$

$$E: y_{j,i} = k_{j,i}x_{j,i} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$S: \sum_i y_{j,i} = 1 \text{ e } \sum_i x_{j,i} = 1 \quad (\text{Eq. 4})$$

$$H: L_{j-1}H_{L,j-1} + V_{j+1}H_{V,j+1} + F_jH_{F,j} - Q_j = (L_j + U_j)H_{L,j} - (V_j + W_j)H_{V,j} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde o índice i se refere ao componente da mistura e varia de 1 até nc (número total de componentes da mistura) e o índice j se refere ao andar da coluna destilação e vai de 1 até N . Em geral, nas equações MESH os valores de k e da entalpia do vapor e do líquido são funções complexas que dependem da temperatura, da pressão e das frações molares de equilíbrio em cada andar.

$$k_{i,j} = k_{i,j}\{T_j, P_j, x_j, y_j\} \quad (\text{Eq. 6})$$

$$H_{Vj} = H_{Vj}\{T_j, P_j, y_j\} \quad (\text{Eq. 7})$$

$$H_{Lj} = H_{Lj}\{T_j, P_j, x_j\} \quad (\text{Eq. 8})$$

As equações MESH podem ser aplicadas a todos os N andares de uma coluna de destilação, tal como a esquematicamente representada abaixo, em que o andar 1 representa o condensador, quer este seja parcial ou total, e o andar N representa o ebulidor. Se o condensador for total, segundo a imagem abaixo, a corrente de destilado é representada por U_1 e não existe mais nenhuma corrente de saída do condensador, portanto V_1 assume o valor de zero. O líquido L_N que sai do ebulidor representa a corrente de resíduo.

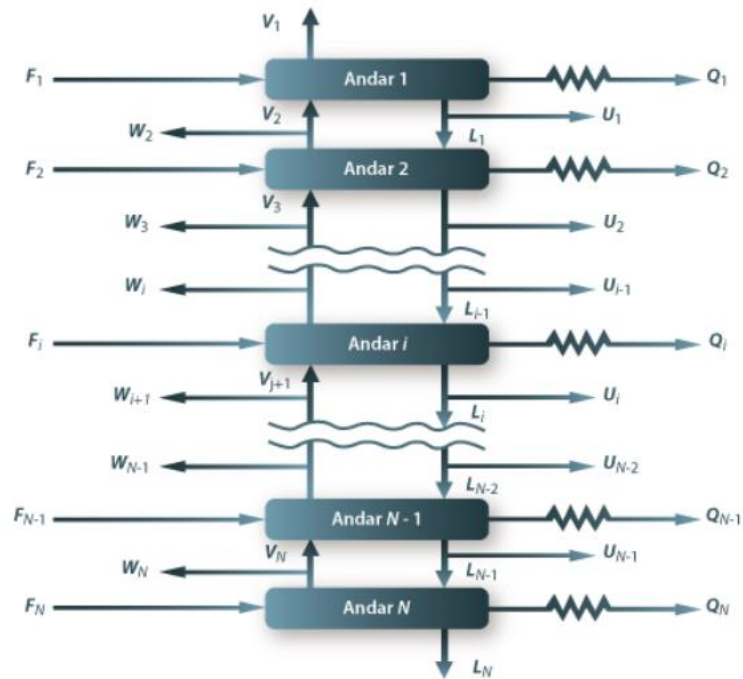


Figura 9 - Representação esquemática de coluna de destilação com N andares de equilíbrio. (Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, 2015)

O sistema de equações *MESH* considera que tenham que ser fornecidos os seguintes dados, N , F_j , $x_{f,i,j}$, $T_{F,j}$, p_j , U_j , W_j , Q_j , excepto Q_1 e Q_N , e que as variáveis do modelo são L_j (N), V_j (N), T_j (N), $x_{i,j}$ ($nc \times N$), $y_{i,j}$ ($nc \times N$) e Q_1 e Q_N (2), o que totaliza $2 \times nc \times N + 3 \times N + 2$ variáveis. Considerando uma coluna de N andares de equilíbrio e nc componentes, podemos definir o número de equações do sistema MESH como $nc \times N$ (equações *M*) + $nc \times N$ (equações *E*) + $2N$ (equações *S*) + N (equações *H*) = $2 \times nc \times N + 3N$. Assim, o número de graus de liberdade associados às equações MESH para uma coluna de N andares é igual a 2. (Algoritmo do Método de Wang-Henke para Projecto de Colunas de Destilação Multicomponentes, 2004/2005)

1.4.2 Matriz-Tridiagonal

O primeiro passo para a resolução das equações MESH tanto no método de *bubble-point* como de *sum-rates* passa por combinar a equação *M* com a equação *E* e assim eliminar $y_{i,j}$ e $y_{i,j+1}$,

$$L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}K_{i,j}x_{i,j+1} + F_jz_{i,j} - (L_j + U_j)x_{i,j} - (V_j + W_j)K_{i,j}x_{i,j} = 0 \quad (\text{Eq. 9})$$

De seguida, a equação M é somada para os componentes nc e para todos os andares de equilíbrio e combinada com as equações S para se obter o balanço de massa global para todos os andares da coluna de 1 até j ,

$$L_j = V_{j+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - U_m - W_m) - V_1 \quad (\text{Eq. 10})$$

Combinando assim as duas equações acima, L_j é eliminado para que se obtenham as equações seguintes,

$$A_j x_{j-1,i} + B_{i,j} x_{i,j} + C_{i,j} x_{i,j+1} = D_{i,j} \quad (\text{Eq. 11})$$

Onde,

$$A_j = L_{j-1} = V_j + \sum_{m=1}^{j-1} (F_m - U_m - W_m) - V_1, \quad j = 2, N \quad (\text{Eq. 12})$$

$$B_{i,j} = -[L_j + U_j + (V_j + W_j)K_{i,j}] = -[V_{j+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - U_m - W_m) - V_1 + U_j + (V_j + W_j)K_{i,j}], \quad j = 1, N \quad (\text{Eq. 13})$$

$$C_{j,i} = V_{j+1} k_{j+1,i}, \quad j = 1, N - 1 \quad (\text{Eq. 14})$$

$$D_{j,i} = -F_j z_{i,j}, \quad j = 1, N \quad (\text{Eq. 15})$$

Os valores A_j , $B_{i,j}$ e $C_{i,j}$ podem ser estimados e os valores $D_{i,j}$ podem ser fixados pelas especificações da alimentação, o que permite assim escrever uma matriz tridiagonal e determinar a composição de cada componente i ao longo da coluna.

$$\begin{bmatrix} B_1 & C_1 & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ A_2 & B_2 & C_2 & 0 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & A_3 & B_3 & C_3 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ \dots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & 0 & A_{N-2} & B_{N-2} & C_{N-2} & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & A_{N-1} & B_{N-1} & C_{N-1} \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & A_N & B_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{1,i} \\ x_{2,i} \\ x_{3,i} \\ \dots \\ \dots \\ x_{N-2,i} \\ x_{N-1,i} \\ x_{N,i} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \\ \dots \\ \dots \\ D_{N-2} \\ D_{N-1} \\ D_N \end{bmatrix}$$

1.4.3 Algoritmo de Wang-Henke

A matriz tridiagonal apresentada acima, pode ser resolvida por meio de um algoritmo de cálculo, proposto por *Wang e Henke* para resolução das equações MESH. Este método está contemplado nos métodos de *bubble point*, e assenta em três etapas principais para a sua resolução até que seja obtida convergência no perfil de temperatura. Conhecendo os caudais de vapor (V_j) e as razões de equilíbrio ($k_{i,j}$), é possível determinar os caudais das correntes líquidas (L_j) e de seguida a composição das mesmas ($x_{i,j}$). Por cálculos de *bubble-point*, obtém-se as temperaturas (T_j) e as composições do vapor ($y_{i,j}$) em cada andar e podem assim ser calculadas as novas razões de equilíbrio. Através de balanços entálpicos são determinados os novos caudais de vapor e o sistema tridiagonal volta a ser resolvido até que haja convergência no perfil de temperaturas, isto é, que o erro definido como aceitável seja cumprido. (Algoritmo do Método de Wang-Henke para Projecto de Colunas de Destilação Multicomponentes, 2004/2005)

O algoritmo de Wang-Henke considera como variáveis de entrada as já definidas no modelo de equações MESH ($N, F_j, x_{f,i,j}, T_{F,j}, p_j, U_j, W_j, Q_j$, excepto Q_1 e Q_N) e ainda a razão de refluxo R e o caudal de destilado D . Tem como estimativas iniciais T_1 e T_N ou a composição do destilado, que permite calcular a composição do resíduo e de seguida por cálculos de equilíbrio estimar T_1 e T_N . As variáveis de saída deste algoritmo de cálculo são $L_j, V_j, T_j, x_{i,j}, y_{i,j}, Q_1$ e Q_N . De seguida, apresenta-se um organograma simplificado do algoritmo de *Wang-Henke* e uma explicação detalhada dos principais pontos que o compõe.

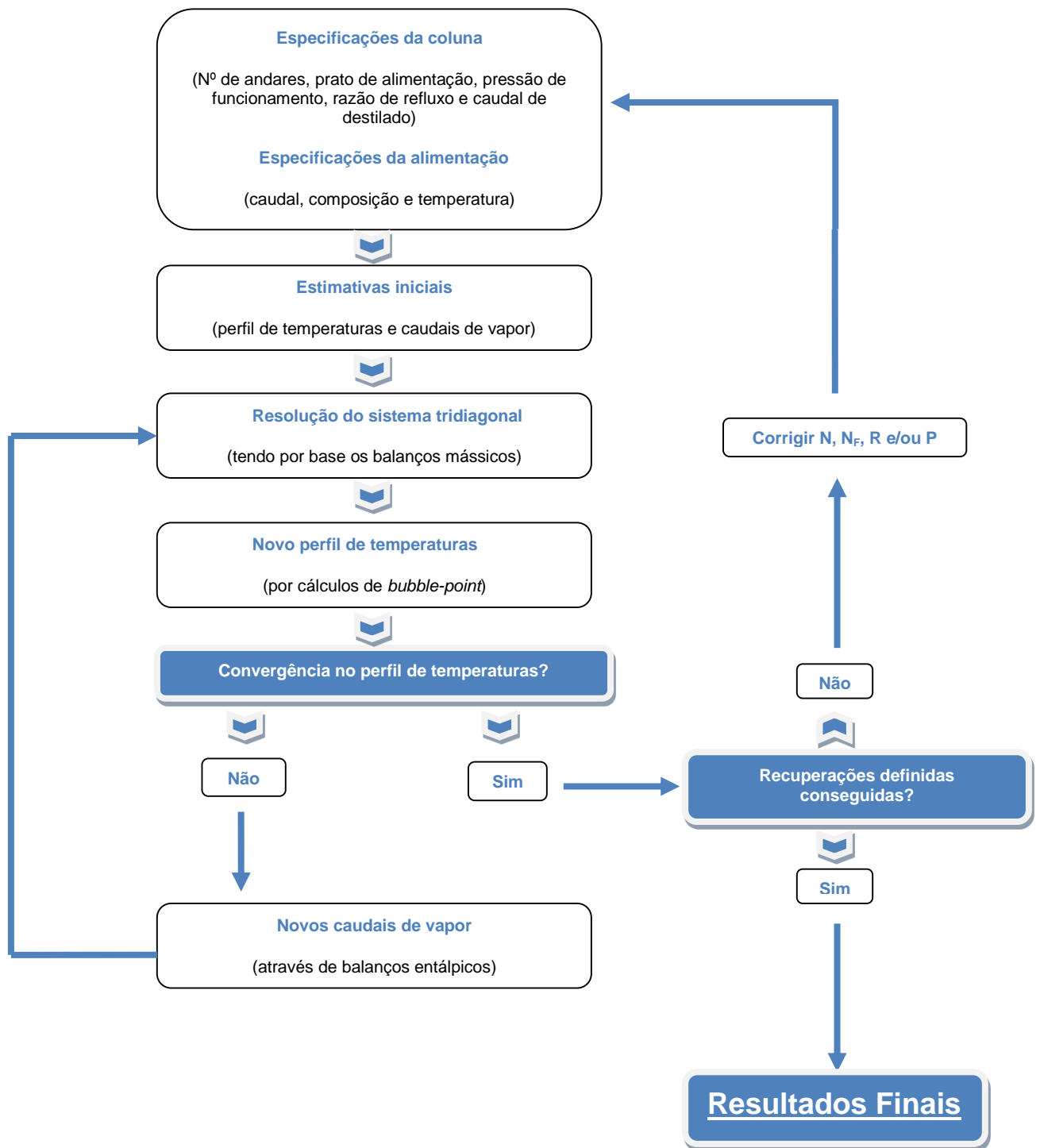


Figura 10 – Organograma do Algoritmo *Wang-Henke*.

Analisando em detalhe o algoritmo de cálculo de *Wang-Henke* este pode ser descrito em 7 etapas principais:

1. Cálculo do perfil inicial de temperaturas, como um perfil linear entre T_1 e T_N e de seguida estimativa das razões de equilíbrio, considerando o modelo ideal $K_{i,j} = p_{i,j}^*(T_j)/p_j$.
2. Cálculo da estimativa inicial dos caudais de vapor, sendo que no caso de haver apenas uma alimentação e esta ser vapor saturado, é razoável considerar caudais constantes e iguais a $(R + 1) \times D$.
3. Cálculo de L_j e dos coeficientes A, B, C e D.
4. Resolução do sistema tridiagonal para cada componente i , obtendo-se assim as composições de líquido $x_{i,j}$ e normalizar as mesmas.
5. Por cálculos de *bubble-point*, obter um novo perfil de temperaturas e as composições de vapor $y_{i,j}$, de seguida calcular novas razões de equilíbrio $k_{i,j}$.
6. No ponto 6 do algoritmo são introduzidos os balanços entálpicos.

6.1 Cálculo das entalpias H_{Vj} , H_{Lj} e H_F .

6.2 Cálculo de Q_1 por um balanço entálpico realizado ao condensador e de Q_N por um balanço envolvendo toda a coluna.

6.3 Para refinar os caudais de vapor é necessário recorrer a um novo sistema de equações.

6.3.1 Cálculo dos coeficientes α , β e γ através das equações abaixo.

$$\alpha_j = H_{L,j-1} - H_{V,j}, \quad j = 2, N - 1 \quad (\text{Eq. 16})$$

$$\beta_j = H_{V,j+1} - H_{L,j}, \quad j = 2, N - 1 \quad (\text{Eq. 17})$$

$$\gamma_j = [\sum_{m=1}^{j-1} (F_m - U_m - W_m) - V_1](H_{L,j} - H_{L,j-1}) + F_j(H_{L,j} - H_{F,j}) + W_j(H_{V,j} - H_{L,j}) + Q_j, \quad j = 2, N - 1 \quad (\text{Eq. 18})$$

6.3.2 Cálculo dos novos caudais de vapor por resolução do sistema bidiagonal seguinte.

$$\begin{bmatrix} \alpha_2 & \beta_2 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \alpha_3 & \beta_3 & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \ddots & \ddots & \ddots & \dots & \dots \\ \dots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & 0 & \alpha_{N-1} & \beta_{N-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_2 \\ V_3 \\ \dots \\ \dots \\ V_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \gamma_2 \\ \gamma_3 \\ \dots \\ \dots \\ \gamma_{N-1} \end{bmatrix}$$

7. Voltar ao ponto 3 do algoritmo até que o erro quadrático médio no perfil de temperaturas seja inferior à tolerância definida.

$$\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left[T_j^{(k)} - T_j^{(k-1)} \right]^2 \leq \varepsilon, \varepsilon \sim 10^{-4} - 10^{-5} \quad (\text{Eq. 19})$$

2. Instalação Laboratorial

A coluna de destilação que serviria de base a este trabalho está instalada no Laboratório de Tecnologia Química do ISEL. É uma coluna de enchimento à escala piloto que funciona em modo contínuo, encontrando-se esquematicamente representada abaixo.

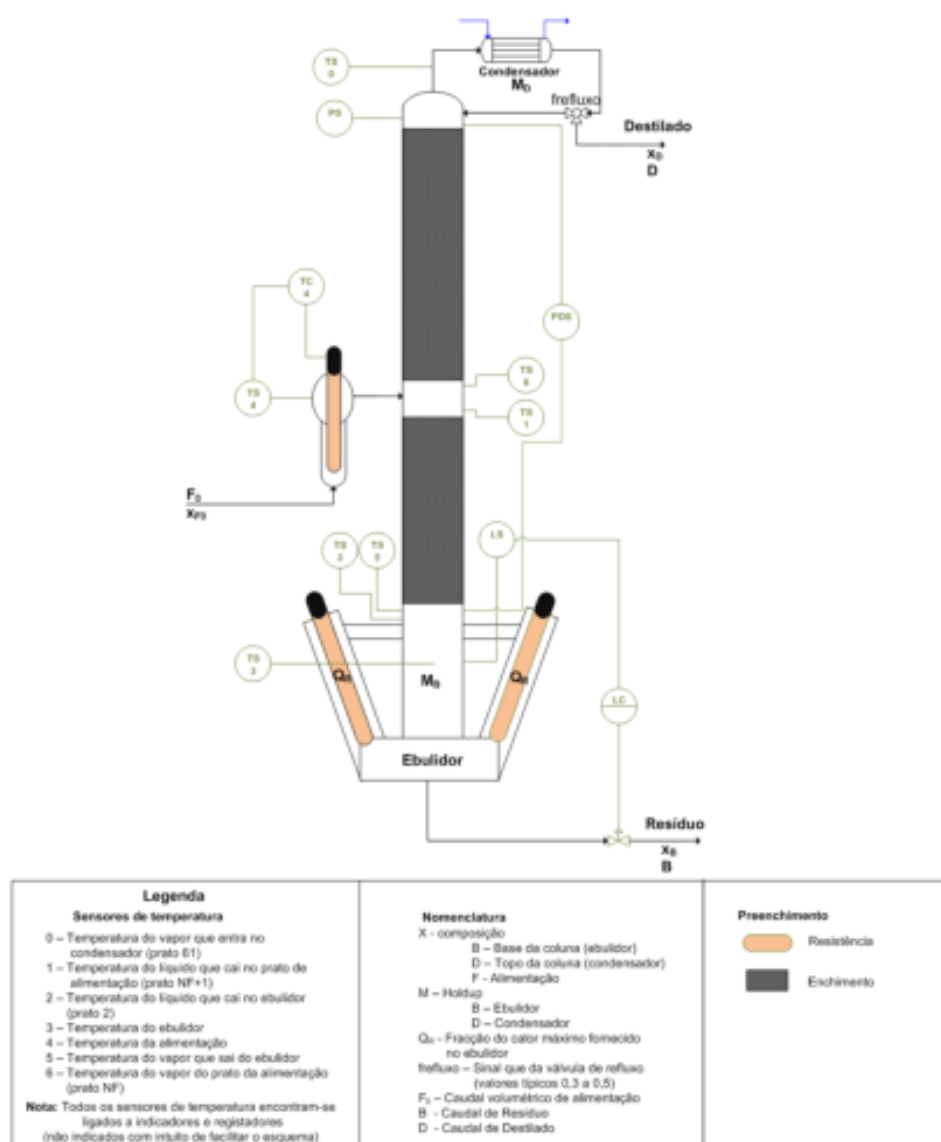


Figura 11 - Representação esquemática da coluna de destilação instalada no ISEL. (Oliveira, 2008)

A instalação é utilizada para separar uma mistura binária de etanol e água, com uma fracção molar de etanol entre 9 e 14%. Da instalação saem duas correntes, uma de destilado e outra de resíduo, ricas em etanol e água respectivamente. A corrente de destilado contém uma fracção molar de etanol que varia entre 77 e 86% (próximo do azeótropo) e a corrente de resíduo contém uma fracção molar de água entre 90 a 96%. (Pinto, 2009)

A coluna tem 43mm de diâmetro interno e duas secções de enchimento estruturado A3-1900 da *Montz* de 1m de altura cada, o que corresponde a 60 pratos teóricos onde se encontram incluídos o condensador e o ebulidor. Pode operar a temperaturas superiores a 200°C e encontra-se envolvida com um material apropriado para evitar as perdas de calor para o exterior, deve operar entre 1013 e 1mbar. (Pinto, 2009) (Oliveira, 2008)

A mistura alimentada à coluna encontra-se no estado líquido e é previamente aquecida a 80°C, sendo o seu caudal volumétrico imposto por uma bomba peristáltica. A mistura desce a zona de esgotamento até ao ebulidor onde é parcialmente vaporizada por meio de duas resistências eléctricas de 2000W e o vapor retorna à coluna em sentido ascendente, a restante mistura líquida rica em água sai da coluna para ser armazenada num tanque, passando antes por um condensador. A corrente de destilado, rica em etanol que sai no topo da coluna é introduzida num condensador refrigerado com água, que divide a mesma em duas correntes, sendo que parte do condensado retorna à coluna e o restante é armazenado num tanque. (Pinto, 2009)

A coluna é controlada através do *software LabVIEW* que monitoriza a destilação e permite medir e manipular variáveis por forma a ser possível efectuar uma comparação com o modelo de simulação implementado em *Simulink* para estado dinâmico.

3. Modelo da Coluna de Destilação em Estado Estacionário

3.1 Descrição do modelo implementado em *Matlab*

O modelo implementado em estado estacionário teve por base as equações *MESH* e o Algoritmo de *Wang-Henke* anteriormente descritos. Pelo facto de este algoritmo considerar como variável de entrada o caudal de destilado, mas a instalação laboratorial não permitir a definição do mesmo, mas sim a potência fornecida ao ebulidor, foi necessário recorrer ao método da bissecção, para que os cálculos fossem efectuados em “sentido inverso”. Assim, para a resolução do modelo em estado estacionário foram implementados dois ficheiros em *Matlab*, que se encontram em anexo e descritos a seguir.

modelocoluna.m

Este ficheiro foi implementado como uma função que tem como entradas o caudal de destilado (CD), a razão de refluxo (RR), o caudal da corrente de alimentação (F_{alim}), a composição em etanol da corrente de alimentação (x_F) e por fim a temperatura da corrente de alimentação (T_F). Como saídas do modelo consideram-se os calores do condensador e do ebulidor (q_i e Q_n), a temperatura em cada prato da coluna (T_b), a composição em etanol das correntes líquidas e gasosas ao longo da coluna (x_{etanol} e y_{etanol}), os caudais das correntes gasosas e líquidas (V e L), as entalpias associadas às correntes líquidas, gasosas e da alimentação (HL, HV e HF) e ainda a capacidade calorífica média do líquido (C_{pml}).

Antes de se iniciar a implementação do modelo foram definidas algumas das condições do mesmo, encontrando-se as entradas do modelo definidas apenas no ficheiro *modelobisseccao.m*.

Tabela 1 - Condições implementadas no ficheiro *modelocoluna.m*.

N	Número de pratos da coluna	32
NF	Número do prato de alimentação	16
TF	Temperatura da alimentação (K)	TF+273
P	Pressão da alimentação (kPa)	101.3
T_{ref}	Temperatura de referência (K)	300
T_{vap}	Temperatura de vaporização (K)	350
MO	Holdup no condensador (mol)	0,1
MO	Holdup na zona de rectificação e no prato de alimentação (mol)	10
MO	Holdup na zona de esgotamento (mol)	20
MO	Holdup no ebulidor (mol)	6000

1. O modelo inicia-se pela estimativa do perfil inicial de temperaturas ao longo da coluna e considera que a temperatura no prato 1 (condensador) é a temperatura de ebulição do etanol e a temperatura no último prato da coluna (ebulidor) é a temperatura de ebulição da água, em Kelvin. O perfil de temperaturas ao longo da coluna é estimado através da temperatura do prato anterior, admitindo que existe um incremento de temperatura igual em todos os pratos.

$$T_i(j) = \frac{T_i(1) + (T_i(N) - T_i(1))}{N \times (j-1)}, \text{ com } 2 < j < N - 1, (K) \quad (\text{Eq. 20})$$

Assim é possível estimar a razão de equilíbrio do etanol ao longo da coluna,

$$k_{etanol}(j) = \frac{P_v(j)}{P}, \text{ com } 1 < j < N \quad (\text{Eq. 21})$$

sendo a pressão de vapor determinada através da seguinte equação retirada do software Hysys,

$$\ln(P_v)_{etanol}(j) = 86.4860 + \frac{(-7.9311 \times 10^3)}{T_i(j)} - 10.2498 \times \ln(T_i(j)) + 6.38949 \times 10^{-6} \times (T_i(j))^2, \text{ com } 1 < j < N \quad (\text{Eq. 22})$$

2. Uma vez que a instalação laboratorial tem apenas uma alimentação de vapor saturado, pois é alimentada a 80°C, os caudais de vapor são estimados pela equação abaixo.

$$V(j) = (\text{Razão de refluxo} + 1) \times \text{Caudal de destilado}, \text{ com } 1 < j < N, (\text{mol/h}) \quad (\text{Eq. 23})$$

3. A partir deste ponto os cálculos são feitos iterativamente com recurso à função *while* do *Matlab*, até que seja atingido o valor definido para o erro.

Os caudais de líquido são calculados com recurso aos caudais de vapor anteriormente determinados e a um balanço global que envolve toda a coluna, pela equação abaixo.

$$L(j) = V(j + 1) + \sum_{jj=1}^j [F(jj) - U(jj)] - V(1), \text{ com } 1 < j < N \text{ e } 1 < jj < N, (\text{mol/h}) \quad (\text{Eq. 24})$$

Para que esta equação seja válida é necessário definir que o caudal de vapor no prato $N+1$, a sangria de líquido no prato N e o caudal de vapor no prato 1 são iguais a zero e ainda que a sangria de líquido no prato 1 corresponde à corrente de destilado.

Determinados os caudais de líquido e conhecendo os caudais de vapor, as sangrias de líquido, as razões de equilíbrio e as condições da alimentação é possível calcular os coeficientes A, B, C e D que compõe a matriz tridiagonal.

$$A(j) = L(j - 1), \text{ com } 2 < j < N \quad (\text{Eq. 25})$$

$$B(j) = -(L(j) + U(j) + k_{etanol}(j) \times V(j)), \text{ com } 1 < j < N \quad (\text{Eq. 26})$$

$$C(j) = V(j + 1) \times k_{etanol}(j + 1), \text{ com } 1 < j < N - 1 \quad (\text{Eq. 27})$$

$$D(j) = -F(j) \times x_F, \text{ com } 1 < j < N \quad (\text{Eq. 28})$$

4. A resolução da matriz tridiagonal permite determinar a composição de etanol na corrente líquida para cada andar da coluna, e por diferença obter também a composição de água.
5. Por cálculos de *bubble-point* e tendo por base o equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol-água, é possível obter um novo perfil de temperaturas.

$$T_b = 896.41x_{etanol}^6 - 3138.33x_{etanol}^5 + 4355.2x_{etanol}^4 - 30465x_{etanol}^3 + 1133x_{etanol}^2 - 221.31x_{etanol} + 100, (^{\circ}C) \quad (Eq.29)$$

As temperaturas obtidas em $^{\circ}C$ são convertidas em Kelvin e com recurso às equações do ponto 1 do algoritmo são determinadas a novas razões de equilíbrio.

6. Os novos caudais de vapor são calculados com recurso aos balanços entálpicos à coluna.
 - a. Para a resolução dos balanços entálpicos é necessário determinar as entalpias das correntes de líquido (H_L) e vapor (H_V), bem como da corrente de alimentação (H_F). Estas são determinadas pelas equações abaixo. (Yaws, 1999)

$$H_L(j) = (x_{H_2O}(j) \times Cp_{L_{H_2O}}(j) + x_{etanol}(j) \times Cp_{L_{etanol}}(j)) \times (T(j) - T_{ref}), \text{ com } 1 < j < N, (J/mol) \quad (Eq.30)$$

$$H_V(j) = y_{H_2O}(j) \times [Cv_{H_2O}(j) \times (T(j) - T_{ref}(j)) + \Delta H_{vap_{H_2O}}] + y_{etanol}(j) \times [Cv_{etanol}(j) \times (T(j) - T_{ref}(j)) + \Delta H_{vap_{etanol}}], \text{ com } 1 < j < N, (J/mol) \quad (Eq. 31)$$

$$H_F(NF) = (x_F \times Cp_{etanol,TF} + (1 - x_F) \times Cp_{H_2O,TF}) \times (TF - T_{ref}), (J/mol) \quad (Eq. 32)$$

As capacidades caloríficas do líquido (Cp_L) e do vapor (Cv), bem como a entalpia de vaporização (ΔH_{vap}) para cada um dos componentes,

são determinadas através das equações abaixo, encontrando-se as constantes para cada componente nas tabelas seguintes. (Yaws, 1999)

$$Cp_L = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (\text{Eq. 33})$$

$$Cv = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad (\text{Eq. 34})$$

$$\Delta H_{vap} = A \times \left(1 - \frac{T_{ref}}{T_c}\right)^n, T_{ref} = 300K \quad (\text{Eq. 35})$$

Tabela 2 - Constantes para determinação das capacidades caloríficas no etanol e da água. (Yaws, 1999)

	Cp_L (J/mol.K)		Cv (J/mol.K)	
	Etanol	Água	Etanol	Água
A	59,342	92,053	27,091	33,933
B	0,36358	-3.9953x10 ⁻²	0,11055	-8,4146x10 ⁻³
C	-1,2164x10 ⁻³	-2,1103x10 ⁻⁴	1,0957x10 ⁻⁴	2,9906x10 ⁻⁵
D	1,8030x10 ⁻⁶	-5,3469x10 ⁻⁷	-1,5046x10 ⁻⁷	-1,7825x10 ⁻⁸
E	-	-	4,6601x10 ⁻¹¹	3,6934x10 ⁻¹²

Tabela 3 - Constantes para determinação das entalpias de vaporização no etanol e da água. (Yaws, 1999)

	ΔH_{vap} (Kj/mol)	
	Etanol	Água
A	43,122	52,053
T_c	516,25	647,17
n	0,079	0,321

- b. Os calores trocados no condensador e no ebulidor são calculados recorrendo às entalpias acima determinadas e aos caudais de líquido e vapor.

$$Q(1) = V(2) \times H_V(2) - (L(1) + U(1)) \times H_L(1), (J/h) \quad (\text{Eq. 36})$$

$$Q(N) = (L(N - 1) + U(N - 1)) \times H_L(N - 1) - V(N) \times H_V(N) - L(N) \times H_L(N), (J/h) \quad (\text{Eq. 37})$$

- c. Os novos caudais de vapor são calculados pela matriz bidiagonal descrita no algoritmo e onde são introduzidas três novas variáveis, α , β e γ .
 - i. Através das equações definidas no ponto 6 da descrição detalhada do algoritmo é possível determinar os coeficientes α , β e γ da matriz bidiagonal.
 - ii. Após a determinação dos coeficientes é possível resolver a matriz diagonal e conhecer os novos caudais de vapor.
7. O algoritmo volta ao ponto 3 até que seja atingido um erro inferior ao definido no perfil de temperaturas.

modelobisseccao.m

Este *m-file* determina o caudal de destilado que corresponde ao calor fornecido ao ebulidor, sendo sempre necessário correr este ficheiro para que o *m-file* acima descrito devolva as variáveis de saída. Assim, é necessário implementar neste ficheiro as entradas do *m-file modelocoluna.m*, com excepção do caudal de destilado que se pretende determinar.

Tabela 4 - Condições implementadas no ficheiro *modelobisseccao.m*.

Falim	Caudal da corrente de alimentação (mol/h)	100
RR	Razão de refluxo	2
xF	Composição em etanol da corrente de alimentação	0,2
TF	Temperatura da corrente de alimentação (°C)	80
QQ	Calor fornecido ao ebulidor (J/h)	-1,95x10 ⁶

Assim, com as condições acima enunciadas e definindo o intervalo em que o caudal de destilado se pode encontrar, bem como o erro máximo admissível que lhe

está associado e o número de iterações a realizar, é possível concluir que o caudal de destilado que satisfaz estas condições é 16,36 mol/h.

3.2 Resultados obtidos para o modelo implementado em *Matlab*

De forma a analisar se o modelo implementado em *Matlab* reproduzia com o mínimo de fiabilidade o funcionamento de uma coluna de destilação, recorreu-se ao *software Hysys*, e efectuou-se a comparação dos resultados obtidos.

No *Hysys* foi implementado o *layout* abaixo, encontrando-se as condições definidas na tabela seguinte.

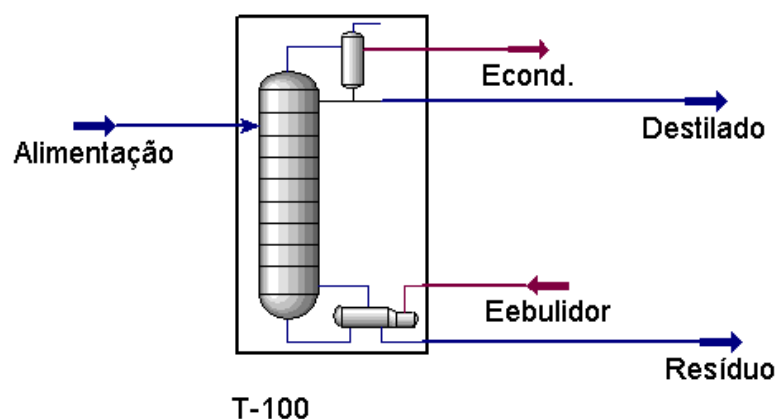


Figura 12 – Layout implementado com recurso ao *software Hysys*.

Tabela 5 - Condições definidas no modelo implementado em *Hysys*.

Caudal da Alimentação (mol/h)	100
Temperatura da Alimentação (°C)	80
Pressão da Alimentação (atm)	1
Fracção molar de etanol na alimentação	0,2
Nº de pratos de coluna (incluindo condensador e ebulidor)	32
Prato de entrada da Alimentação	16
Pressão de funcionamento da coluna (atm)	1
Razão de refluxo	2
Caudal de destilado (mol/h)	16,36

Após a implementação do processo em *Hysys* e do modelo em *Matlab* é possível comparar os resultados obtidos para algumas das variáveis de saída da coluna,

nomeadamente a fracção de etanol na fase líquida ao longo da coluna, a temperatura em cada prato da coluna e ainda o caudal de líquido e vapor ao longo da coluna.

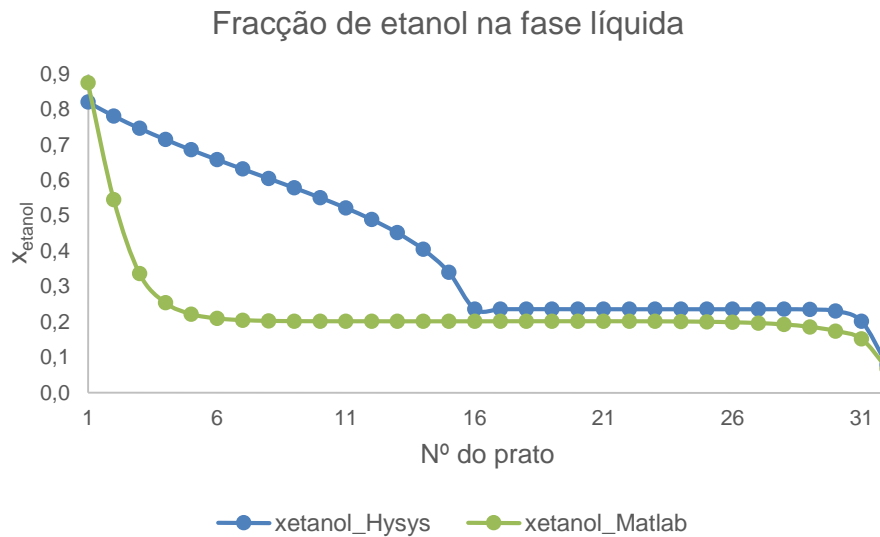


Figura 13 – Fracção molar de etanol na fase líquida ao longo da coluna.

Quando analisada a fracção molar de etanol na fase líquida ao longo da coluna verifica-se que até ao prato de alimentação os valores obtidos através do modelo implementado em *Matlab* e o *layout* implementado em *Hysys* são bastante diferentes, seguindo depois a mesma tendência. No modelo implementado em *Matlab* há uma queda acentuada até ao prato 5, sendo que a partir deste prato a fracção de etanol praticamente estabiliza, até que decresce um pouco no ebulidor. No modelo implementado em *Hysys* há uma diminuição gradual da fracção de etanol até ao prato de alimentação, tornando-se depois praticamente estável até que decresce ligeiramente no ebulidor, seguindo assim a tendência do modelo implementado em *Matlab*.

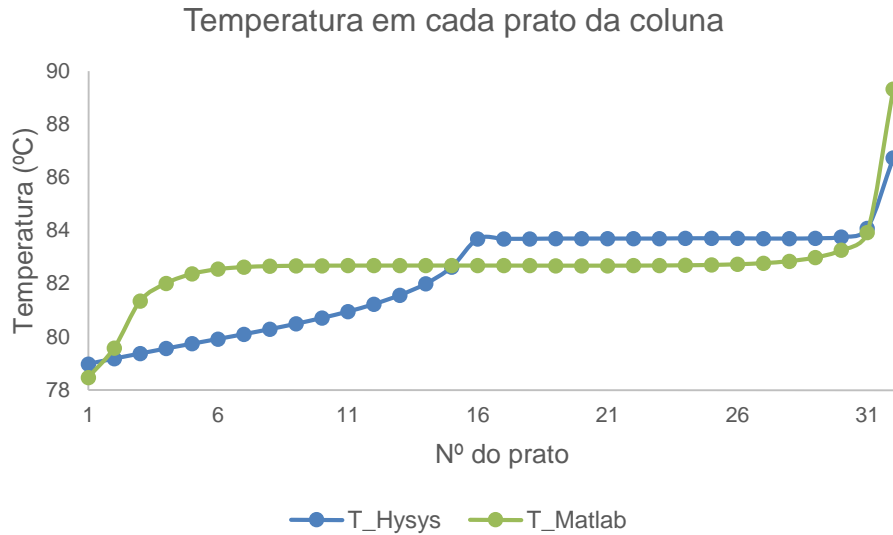


Figura 14 - Temperatura ao longo da coluna.

Quando analisada a temperatura em cada prato ao longo da coluna, verifica-se que até ao prato de alimentação os valores obtidos também são ligeiramente diferentes, seguindo depois a mesma tendência. No modelo implementado em *Hysys* há um aumento gradual da temperatura até ao prato de alimentação, tornando-se praticamente constante de seguida e aumentando consideravelmente no ebulidor. No modelo implementado em *Matlab* há um rápido aumento da temperatura até ao 4º prato, sendo que a partir deste se torna praticamente constante, aumentando bastante no ebulidor.

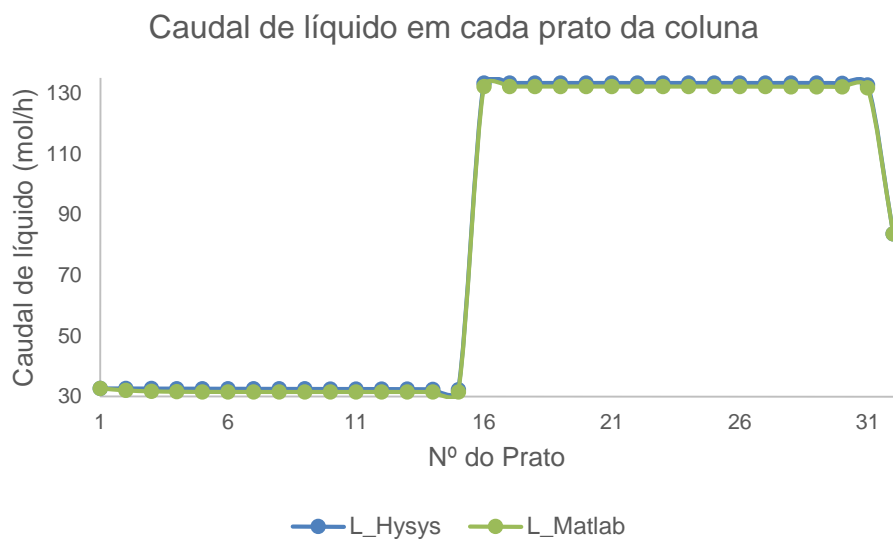


Figura 15- Caudal de líquido ao longo da coluna.

Quando analisado o caudal de líquido verifica-se que os resultados obtidos através do modelo implementado em *Matlab* e do *layout* implementado em *Hysys* são muito semelhantes. O caudal de líquido é praticamente constante entre o prato 1 e o prato 15, no prato de alimentação o caudal aumenta 100mol/h (o caudal da corrente de alimentação à coluna), mantendo-se de seguida praticamente constante, até que decresce no ebulidor.

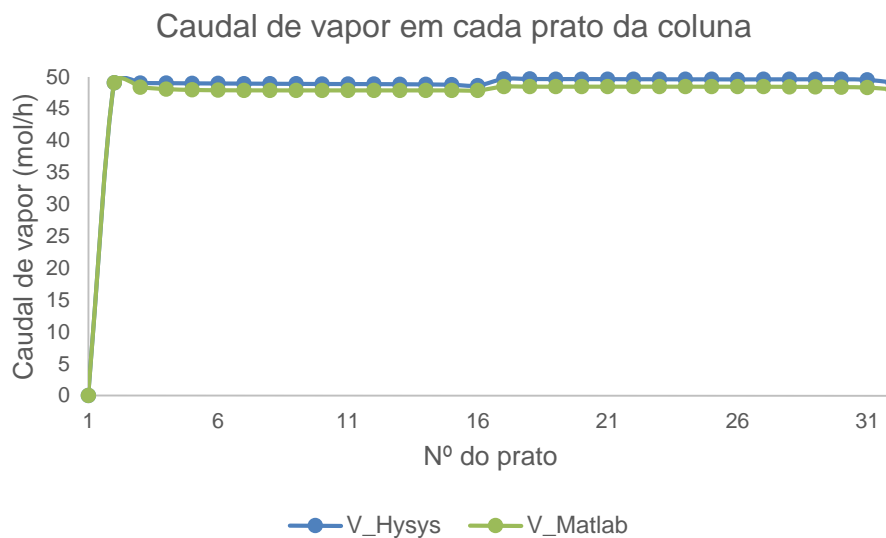


Figura 16 - Caudal de vapor ao longo da coluna.

Quanto ao caudal de vapor ao longo da coluna, verifica-se que os resultados obtidos quer pelo modelo implementado em *Matlab* quer pelo *layout* implementado em *Hysys* são também muito idênticos. O caudal de vapor no condensador é zero (condição imposta no modelo) aumentando drasticamente deste para o segundo prato, sendo depois praticamente constante até ao ebulidor, com um ligeiro aumento a partir do prato de alimentação.

4. Modelo Modelo da Coluna de Destilação em Estado Dinâmico

4.1 Descrição do modelo implementado em *Simulink*

Após verificar que em estado estacionário o modelo implementado descreve com alguma fiabilidade o funcionamento de uma coluna de destilação, passou-se à simulação em estado dinâmico. O modelo em estado dinâmico da coluna de destilação foi desenvolvido em ambiente *Matlab/Simulink*, encontrando-se abaixo o *layout* construído no *Simulink* (ficheiro *Diagrama.mdl*).

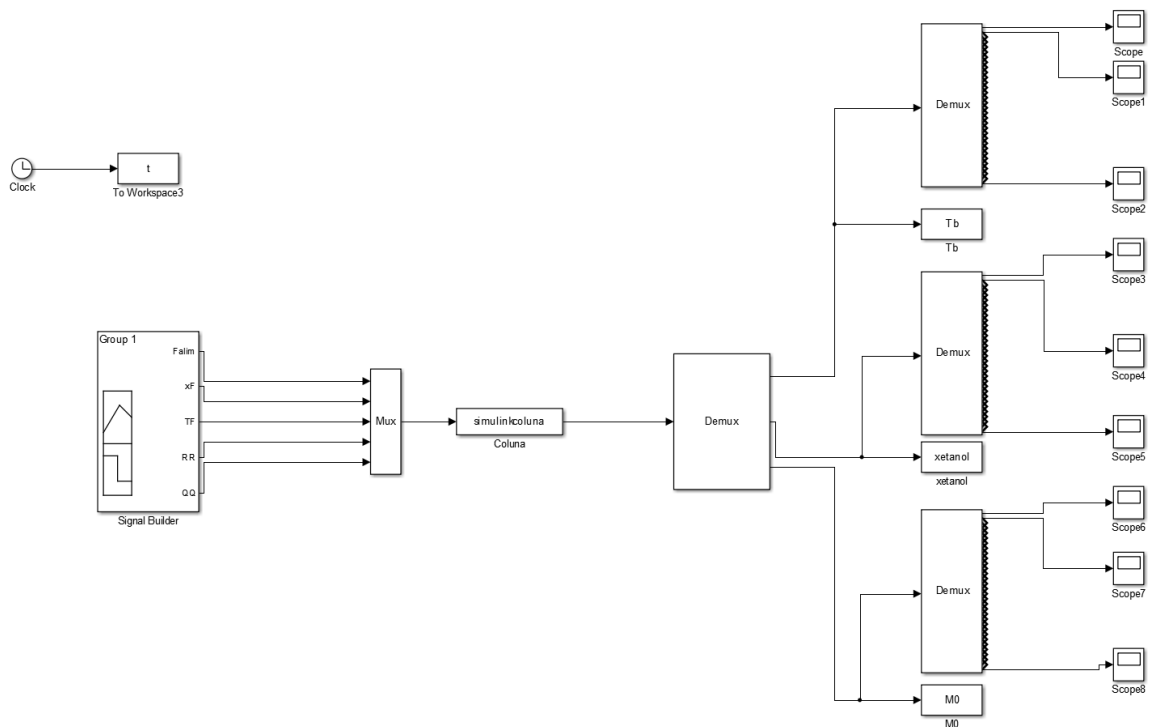


Figura 17 - Layout implementado no *Simulink*.

O layout implementado apresenta como primeiro bloco um *Signal Builder*, que contempla as entradas do modelo, já identificadas no *modelocoluna.m* e definidas no *modelobisseccao.m*, sendo também aqui definidas.

Tabela 6 - Entradas definidas no *Signal Builder*.

Falim	Caudal da corrente de alimentação (mol/h)	100
RR	Razão de refluxo	2
xF	Composição em etanol da corrente de alimentação	0,2
TF	Temperatura da corrente de alimentação (°C)	80
QQ	Calor fornecido ao ebulidor (J/h)	-1,95x10 ⁶

As entradas do modelo são de seguida concatenadas num *Mux*, que as converte num vector com cinco elementos. Este vector é de seguida enviado a uma *s-function* que executa a função definida no *m.file simulinkcoluna.m*. As saídas do modelo são enviadas ao bloco *Demux* e aqui encontram-se 96 resultados. Para que estes possam ser analisados correctamente, este bloco apresenta 3 saídas que são enviadas a 3 *Demux* com 32 resultados cada um, sendo que o primeiro *Demux* é referente às temperaturas ao longo da coluna, o segundo à fracção de etanol ao longo da coluna e o último aos *holdups*.

simulinkcoluna.m

Neste ficheiro está definida a função *coluna* que tem como entradas o tempo de simulação (*t*), o vector de estados do modelo (*x*), o vector de entradas do modelo (*u*) e um parâmetro que informa o tipo de informação que o integrador espera receber (*flag*). Como saídas do modelo considera-se *sys*, sendo o seu resultado dependente da *flag*, e o vector que contém as condições iniciais do modelo (*X0*). (Junior)

Este ficheiro está “dividido” em três *flags*, em que a primeira é igual a zero, a segunda igual a 1 e a última igual a três. Quando a *flag* é igual a zero, o sistema é dimensionado e os estados inicializados. O *Simulink* informa o integrador que deverá chamar a função *modelobisseccao*, devendo este devolver a *sys* um vector do modelo e a *X0* o vector das condições iniciais dos estados. O vector *sys* deve conter seis elementos, o número de estados contínuos, o número de estados discretos, o número de saídas, o número de entrada, o marcador de alimentação directa e o tempo de

amostragem, por esta ordem. Na simulação de modelos contínuos simples, tal como o processo implementado, tanto o número de estados discretos, como o marcador de alimentação directa assumem o valor 0. O número de estados contínuos, o número de saídas e o número de entradas, assumem respectivamente os valores de 3N, 3N e 5. (Pinheiro, 2012) (Junior)

Quando a *flag* for igual a 1 o integrador deverá calcular as derivadas dos balanços aos *holdups* (dM_0/dt), ao componente mais volátil (dx_{etanol}/dt) e os balanços entálpicos (dT_{bd}/dt) e assim *sys* deverá conter o valor das derivadas. (Pinheiro, 2012) (Junior) Os balanços diferem consoante a zona na coluna a tratar, como abaixo se ilustra.

Condensador (j=1):

$$\frac{dM_0}{dt}(1) = V(2) - L(1) - CD \quad (\text{Eq. 38})$$

$$\frac{dM_x}{dt}(1) = V(2) \times y_{etanol}(2) - (L(1) + CD) \times x_{etanol}(1) \quad (\text{Eq. 39})$$

$$\frac{dx_{etanol}}{dt}(1) = \frac{dM_x}{dt}(1) - \frac{x_{etanol}(1) \frac{dM_0}{dt}(1)}{M_0(1)} \quad (\text{Eq. 40})$$

$$\frac{dH}{dt}(1) = V(2) \times H_V(2) - (L(1) + CD) \times H_L(1) - Q_i(N) \quad (\text{Eq. 41})$$

$$\frac{dT_{bd}}{dt}(1) = \frac{\frac{dH}{dt}(1)}{M_0(1) \times C_{pml}(1)} - \frac{T_{bd}(1)}{M_0(1) \times \frac{dM_0}{dt}(1)} \quad (\text{Eq. 42})$$

Zona de rectificação e esgotamento (j entre 2 e NF-1 e entre NF+1 e N):

$$\frac{dM_0}{dt}(j) = L(j-1) - L(j) + V(j+1) - V(j) \quad (\text{Eq. 43})$$

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt}(j) = & L(j-1) \times x_{etanol}(j-1) - L(j) \times x_{etanol}(j) + V(j+1) \times \\ & y_{etanol}(j+1) - V(j) \times y_{etanol}(j) \end{aligned} \quad (\text{Eq. 44})$$

$$\frac{dx_{etanol}}{dt}(j) = \frac{dM_x}{dt}(j) - \frac{x_{etanol}(j) \frac{dM_0}{dt}(j)}{M_0(j)} \quad (\text{Eq. 45})$$

$$\frac{dH}{dt}(j) = L(j-1) \times H_L(j-1) - L(j) \times H_L(j) + V(j+1) \times H_V(j+1) - V(j) \times H_V(j) \quad (\text{Eq. 46})$$

$$\frac{dTb}{dt}(j) = \frac{\frac{dH}{dt}(j)}{M0(j) \times Cpml(j)} - \frac{Tb(j)}{M0(j) \times \frac{dM0}{dt}(j)} \quad (\text{Eq. 47})$$

Prato de alimentação (j=NF):

$$\frac{dM0}{dt}(NF) = F_{alim} + L(NF-1) + V(NF+1) - L(NF) - V(NF) \quad (\text{Eq. 48})$$

$$\frac{dMx}{dt}(NF) = F_{alim} \times x_F + L(NF-1) \times x_{etanol}(NF-1) - L(NF) \times x_{etanol}(NF) + V(NF+1) \times y_{etanol}(NF+1) - V(NF) \times y_{etanol}(NF) \quad (\text{Eq. 49})$$

$$\frac{dx_{etanol}}{dt}(NF) = \frac{dMx}{dt}(NF) - \frac{x_{etanol}(NF) \frac{dM0}{dt}(NF)}{M0(NF)} \quad (\text{Eq. 50})$$

$$\frac{dH}{dt}(NF) = F_{alim} \times H_F(NF) + L(NF-1) \times H_L(NF-1) - L(NF) \times H_L(NF) + V(NF+1) \times H_V(NF+1) - V(NF) \times H_V(NF) \quad (\text{Eq. 51})$$

$$\frac{dTb}{dt}(NF) = \frac{\frac{dH}{dt}(NF)}{M0(NF) \times Cpml(NF)} - \frac{Tb(NF)}{M0(NF) \times \frac{dM0}{dt}(NF)} \quad (\text{Eq. 52})$$

Ebulidor (j=N):

$$\frac{dM0}{dt}(N) = L(N-1) - L(N) - V(N) \quad (\text{Eq. 53})$$

$$\frac{dMx}{dt}(N) = L(N-1) \times x_{etanol}(N-1) - L(N) \times x_{etanol}(N) - V(N) \times y_{etanol}(N) \quad (\text{Eq. 54})$$

$$\frac{dx_{etanol}}{dt}(N) = \frac{dMx}{dt}(N) - \frac{x_{etanol}(N) \frac{dM0}{dt}(N)}{M0(N)} \quad (\text{Eq. 55})$$

$$\frac{dH}{dt}(NF) = L(N-1) \times H_L(N-1) - L(N) \times H_L(N) - V(N) \times H_V(N) - Q(N) \quad (\text{Eq. 56})$$

$$\frac{dTb}{dt}(N) = \frac{\frac{dH}{dt}(N)}{M_0(N) \times Cpml(N)} - \frac{Tb(N)}{M_0(N) \times \frac{dM_0}{dt}(N)} \quad (\text{Eq. 57})$$

$Cpml$ representa a capacidade calorífica média do líquido em cada prato da coluna e é determinada pela equação abaixo, com recurso às capacidades caloríficas do líquido.

$$Cpml = x_{etanol} \times cp_{etanol} + x_{H_2O} \times cp_{H_2O} \quad (\text{Eq. 58})$$

Quando a *flag* assume o valor três são calculadas as saídas do modelo, ou seja, a temperatura, a fracção líquida de etanol e os *holdups*.

4.2 Resposta dinâmica do sistema

Para avaliar a robustez do modelo implementado, realizaram-se perturbações nas condições de entrada e obtiveram-se as respostas dinâmicas por parte do sistema. Para um tempo total de simulação de 15h, realizaram-se inicialmente perturbações de 10% (incremento e decréscimo) em cada uma das entradas, todas estas ocorreram quando o tempo de simulação é igual a 2 horas.

4.2.1 Perturbações ao caudal de alimentação

Para avaliar a resposta dinâmica do sistema ao caudal de alimentação este foi perturbado para 110mol/h e 90mol/h, encontrando-se as respostas abaixo.

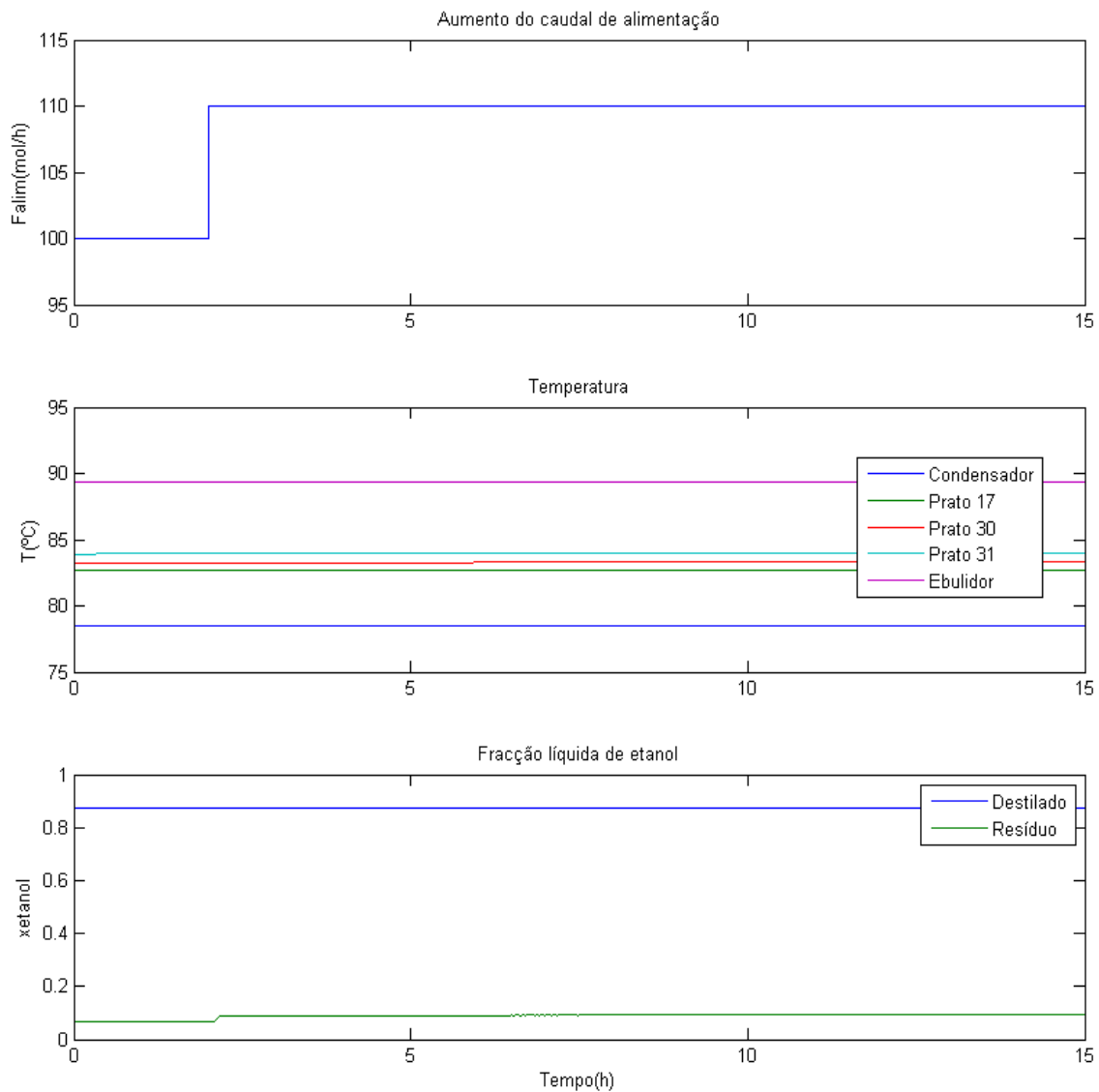


Figura 18 - Resposta do sistema ao aumento do caudal de alimentação.

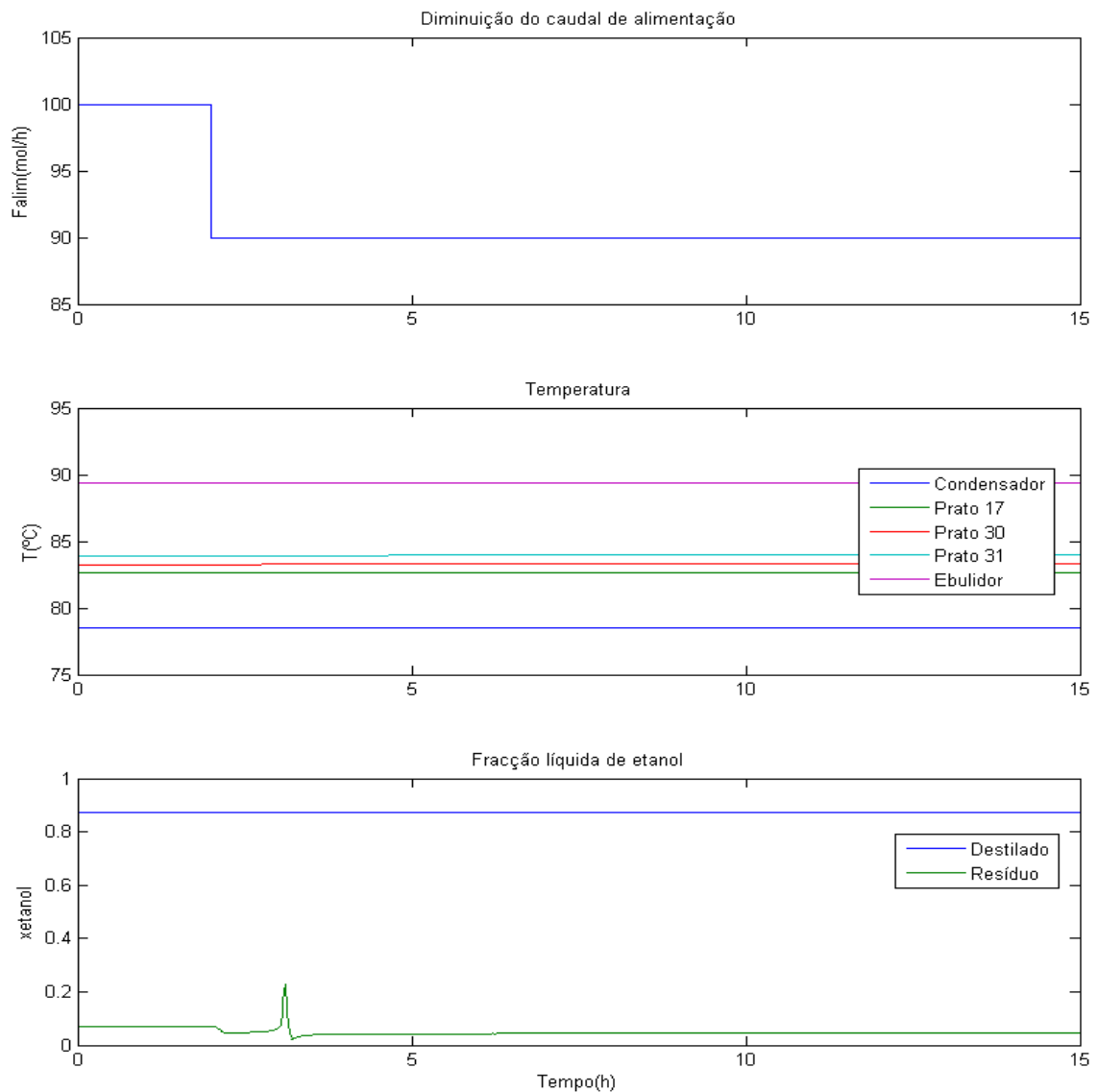


Figura 19 - Resposta do sistema à diminuição do caudal de alimentação.

Quando analisadas as respostas do sistema às perturbações ao caudal de alimentação verifica-se que a temperatura nos diferentes pratos da coluna não é afectada por esta perturbação, tal como a fracção líquida de etanol na corrente de destilado. Já na corrente de resíduo é notada a perturbação imposta ao sistema, sendo que quando a perturbação é o aumento de 10% no caudal de alimentação o sistema estabiliza quase de imediato, já quando a perturbação é uma diminuição de 10% no caudal de alimentação o sistema apresenta um pico mais acentuado e o sistema demora um pouco mais a estabilizar.

4.2.2 Perturbações à composição da alimentação

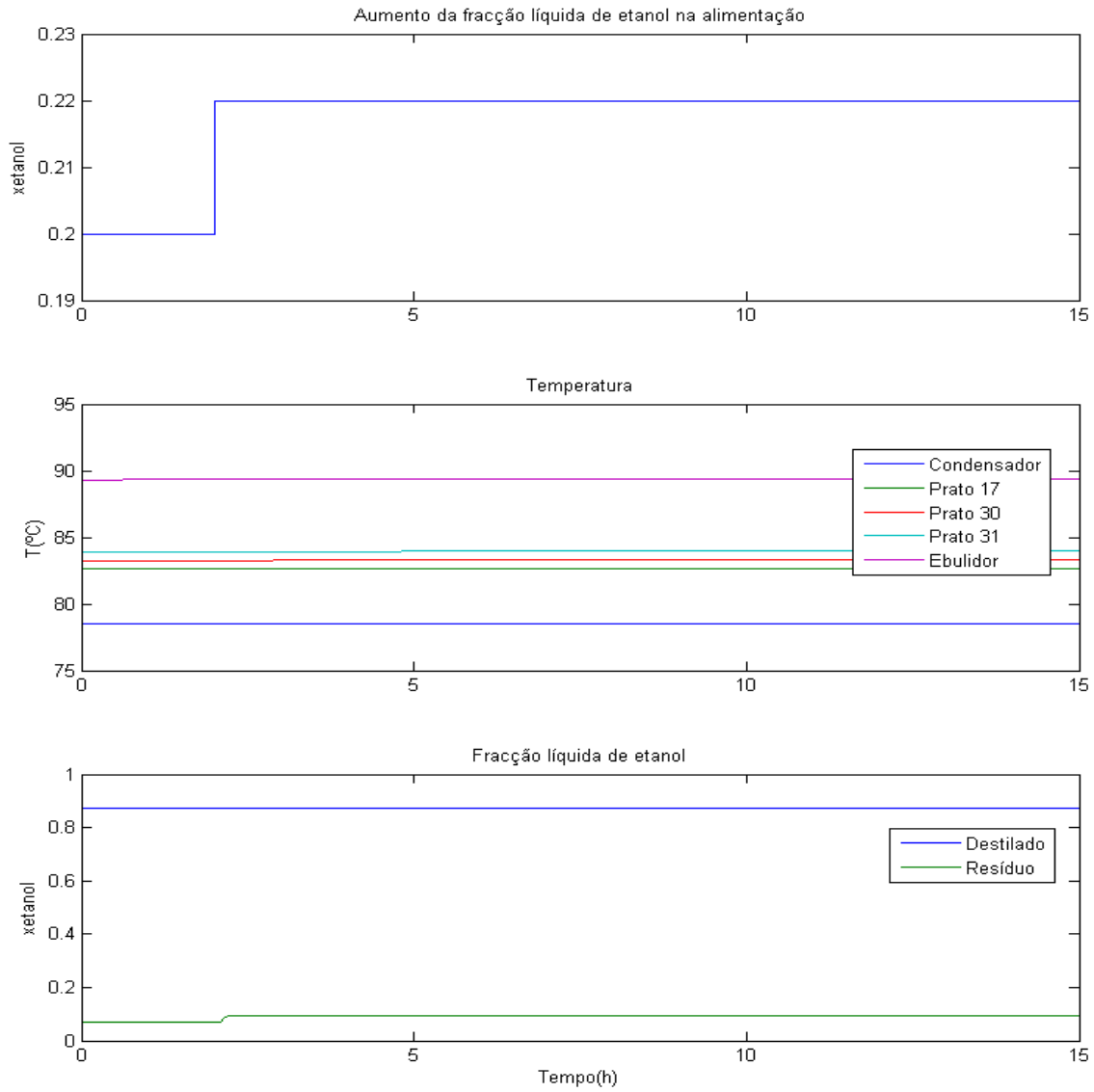


Figura 20 - Resposta do sistema ao aumento fracção líquida de etanol na alimentação.

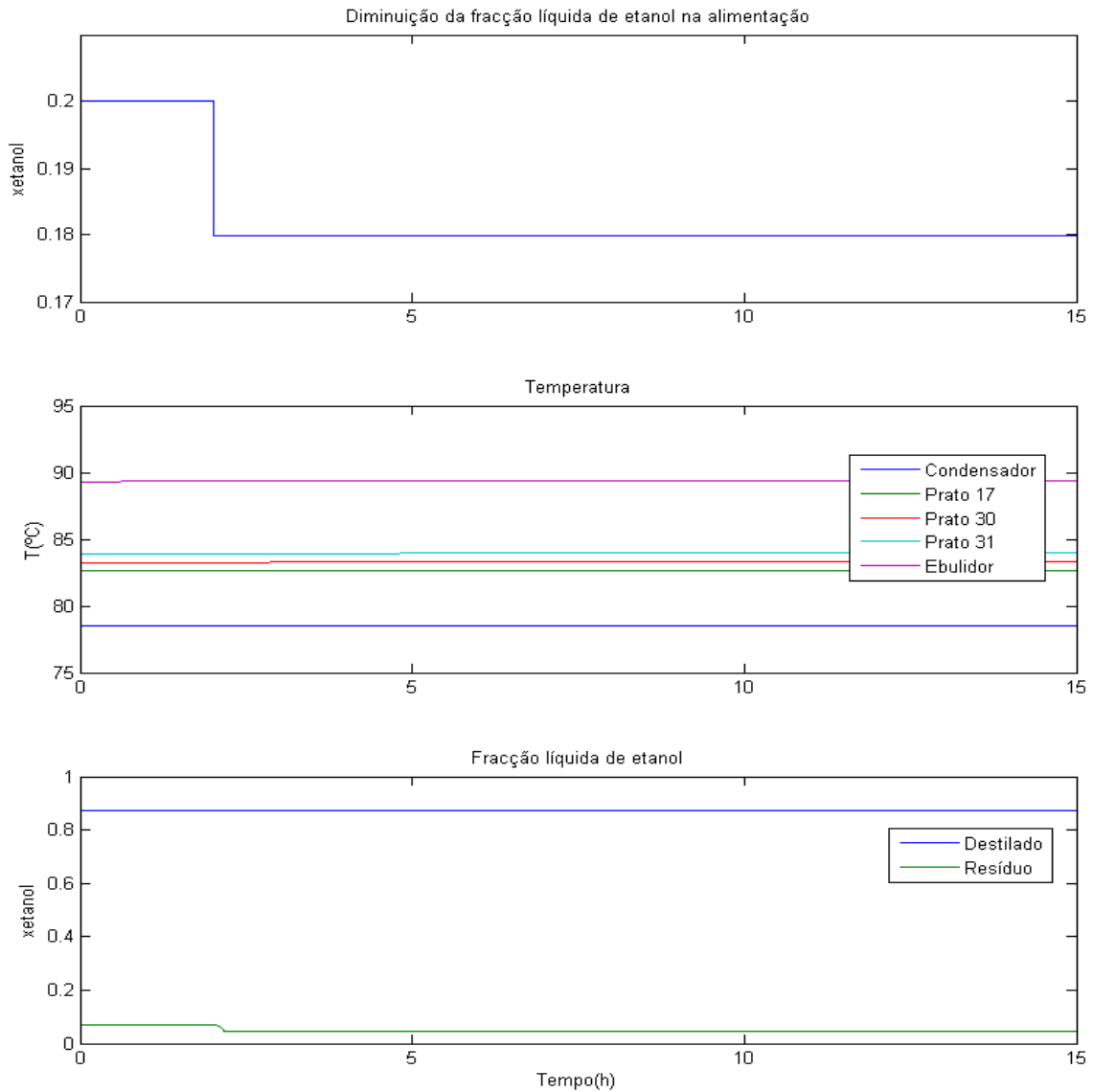


Figura 21 - Resposta do sistema à diminuição fracção líquida de etanol na alimentação.

Quando as perturbações são impostas à composição em etanol da corrente de alimentação verifica-se que as temperaturas dos diferentes pratos da coluna não são afectadas, tal como a fracção líquida de etanol no destilado. Quando analisada a fracção líquida de etanol no resíduo verifica-se que o sistema reage rapidamente, estabilizando de imediato, quer a perturbação seja um aumento ou um decréscimo da composição em etanol da corrente de alimentação.

4.2.3 Perturbações à temperatura da corrente de alimentação

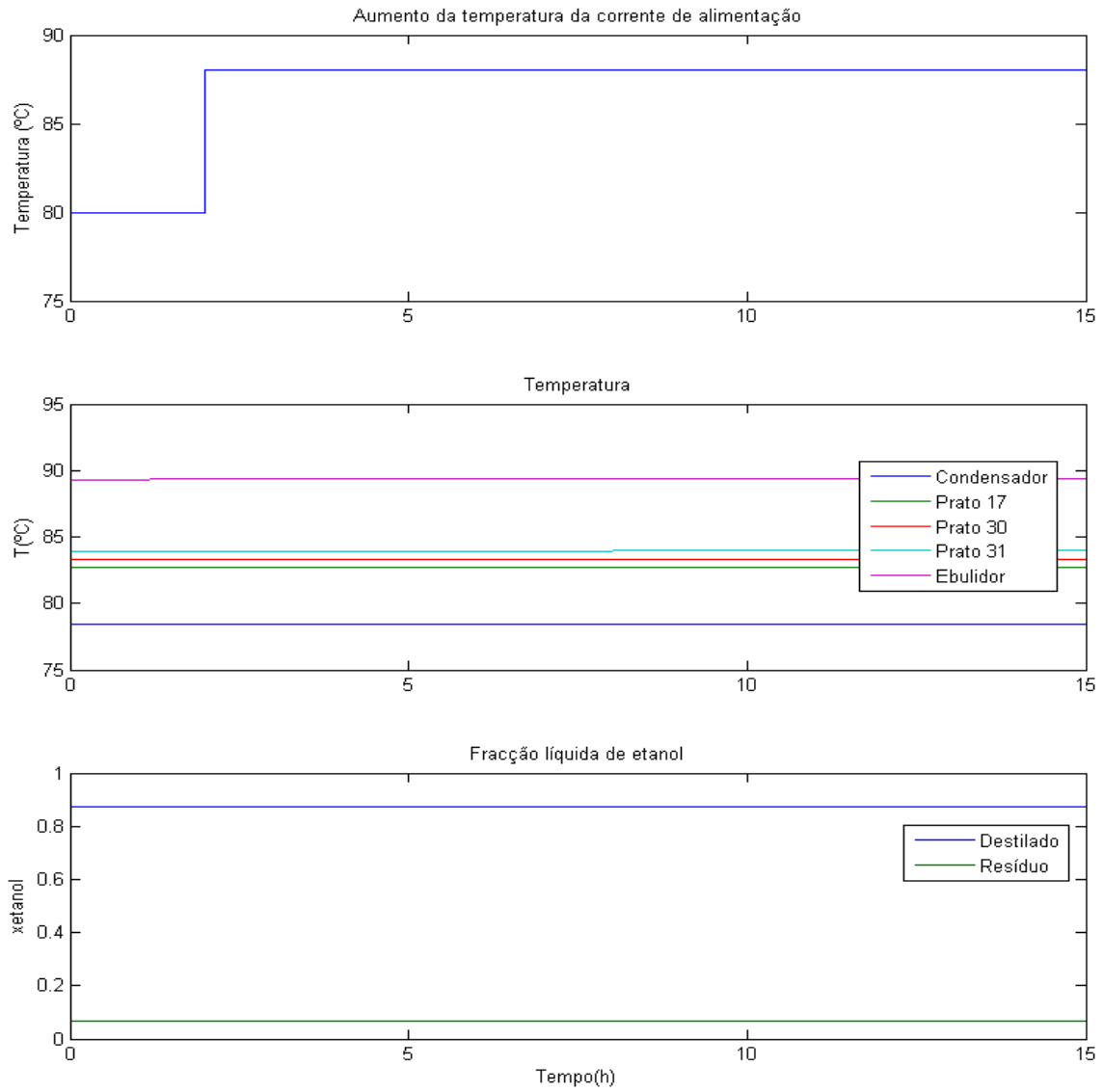


Figura 22 - Resposta do sistema ao aumento da temperatura da corrente de alimentação.

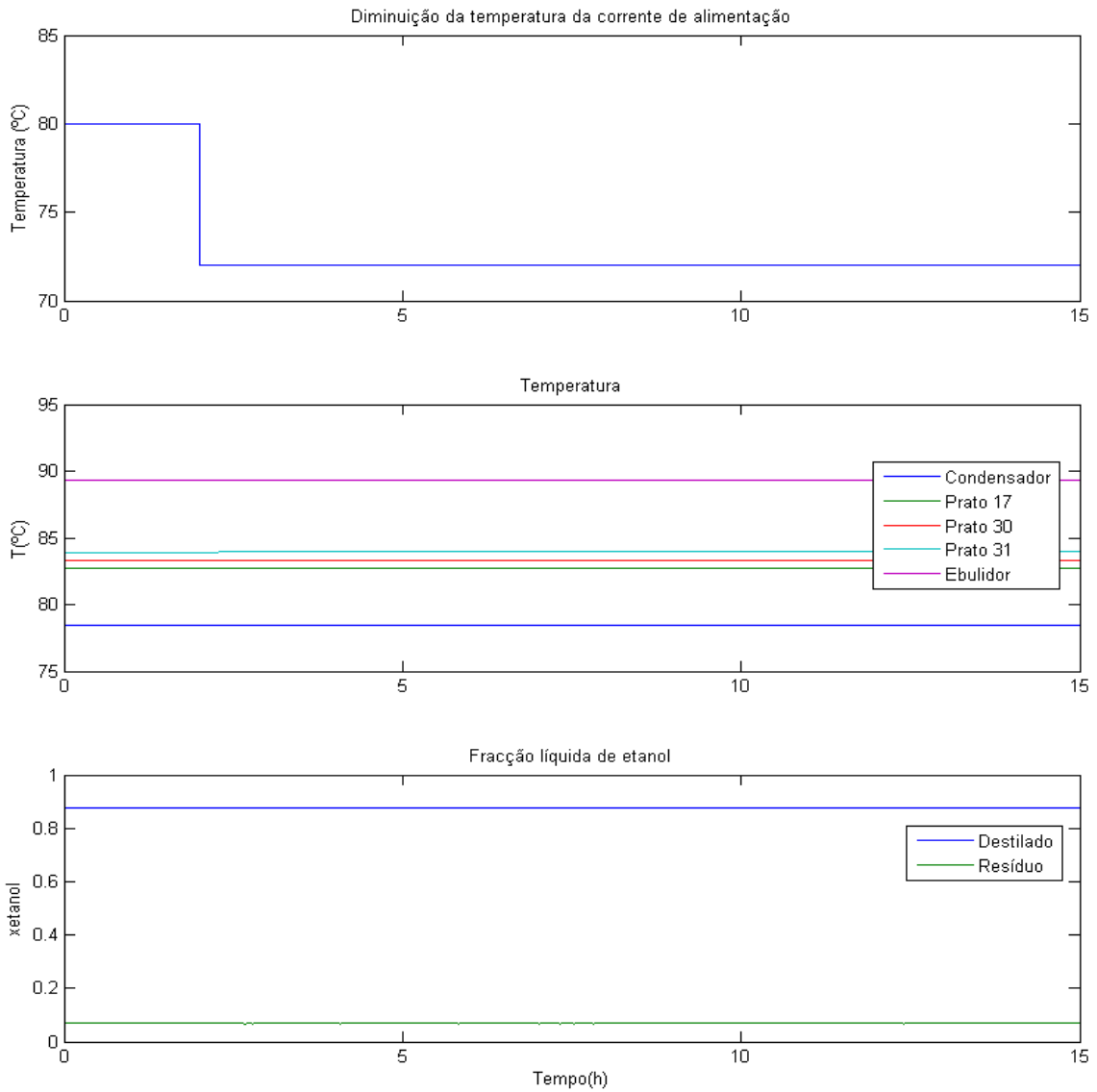


Figura 23 - Resposta do sistema à diminuição da temperatura da corrente de alimentação.

Analisando as figuras acima verifica-se que as perturbações impostas à temperatura da corrente de alimentação não afectam as temperaturas nos diferentes pratos da coluna, nem as fracções líquidas de etanol tanto no destilado como no resíduo.

4.2.4 Perturbações à razão de refluxo

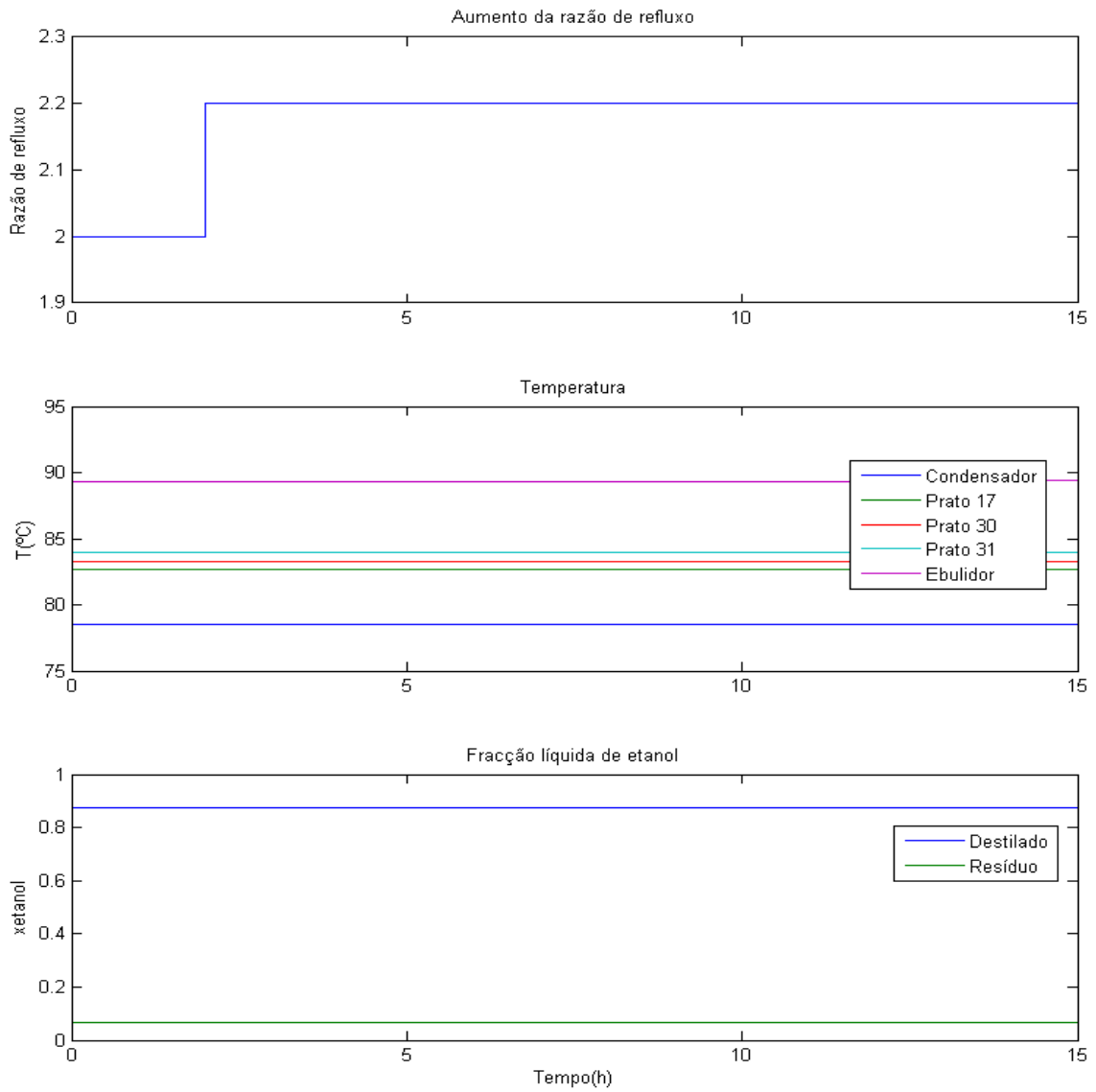


Figura 24 - Resposta do sistema ao aumento da razão de refluxo.

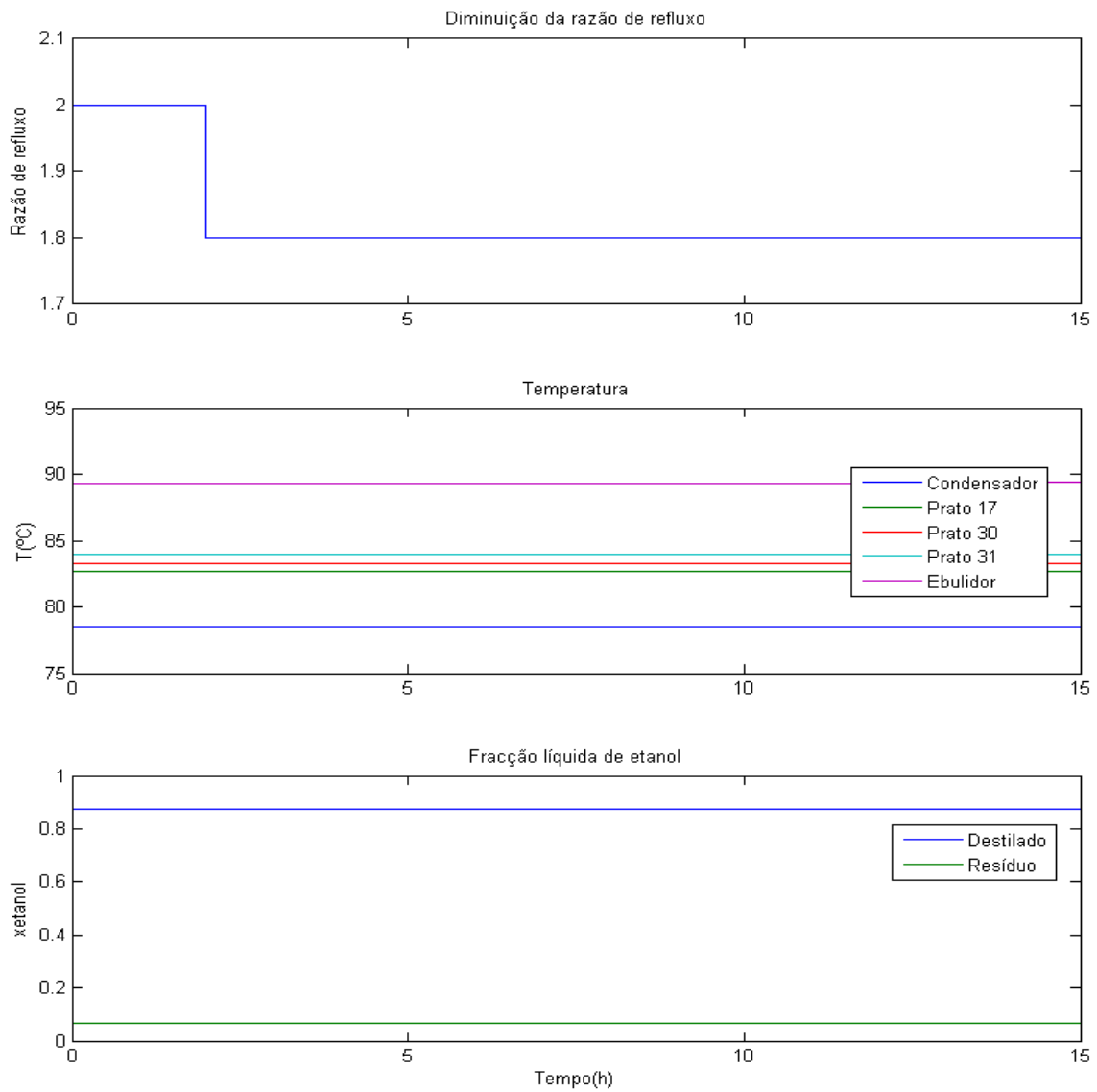


Figura 25 - Resposta do sistema à diminuição da razão de refluxo.

Através das figuras acima verifica-se que as perturbações à razão de refluxo não afectam as temperaturas nos diferentes pratos da coluna, nem as fracções líquidas de etanol quer no destilado quer no resíduo.

4.2.5 Perturbações ao calor fornecido ao ebulidor

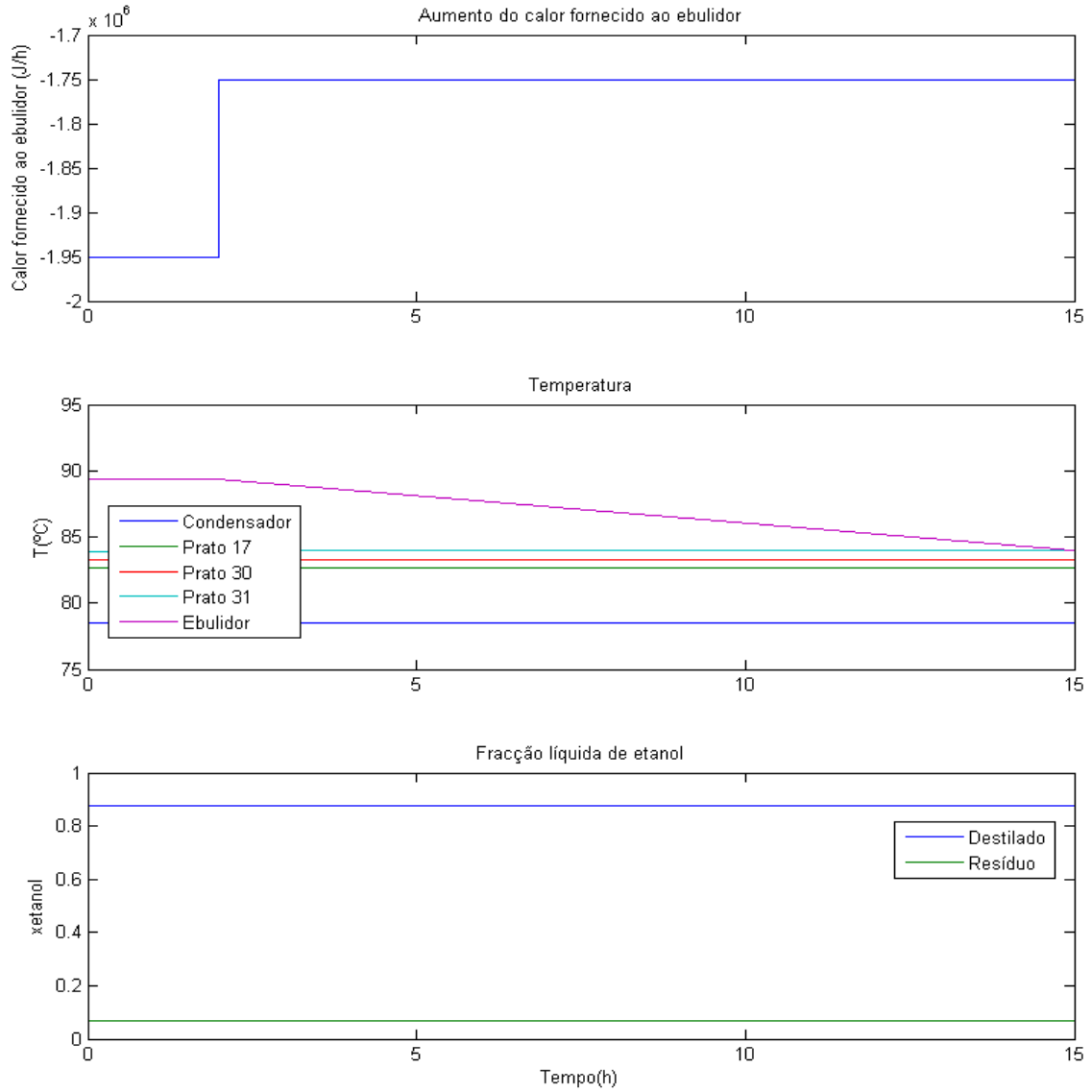


Figura 26 - Resposta do sistema ao aumento do calor fornecido ao ebulidor.

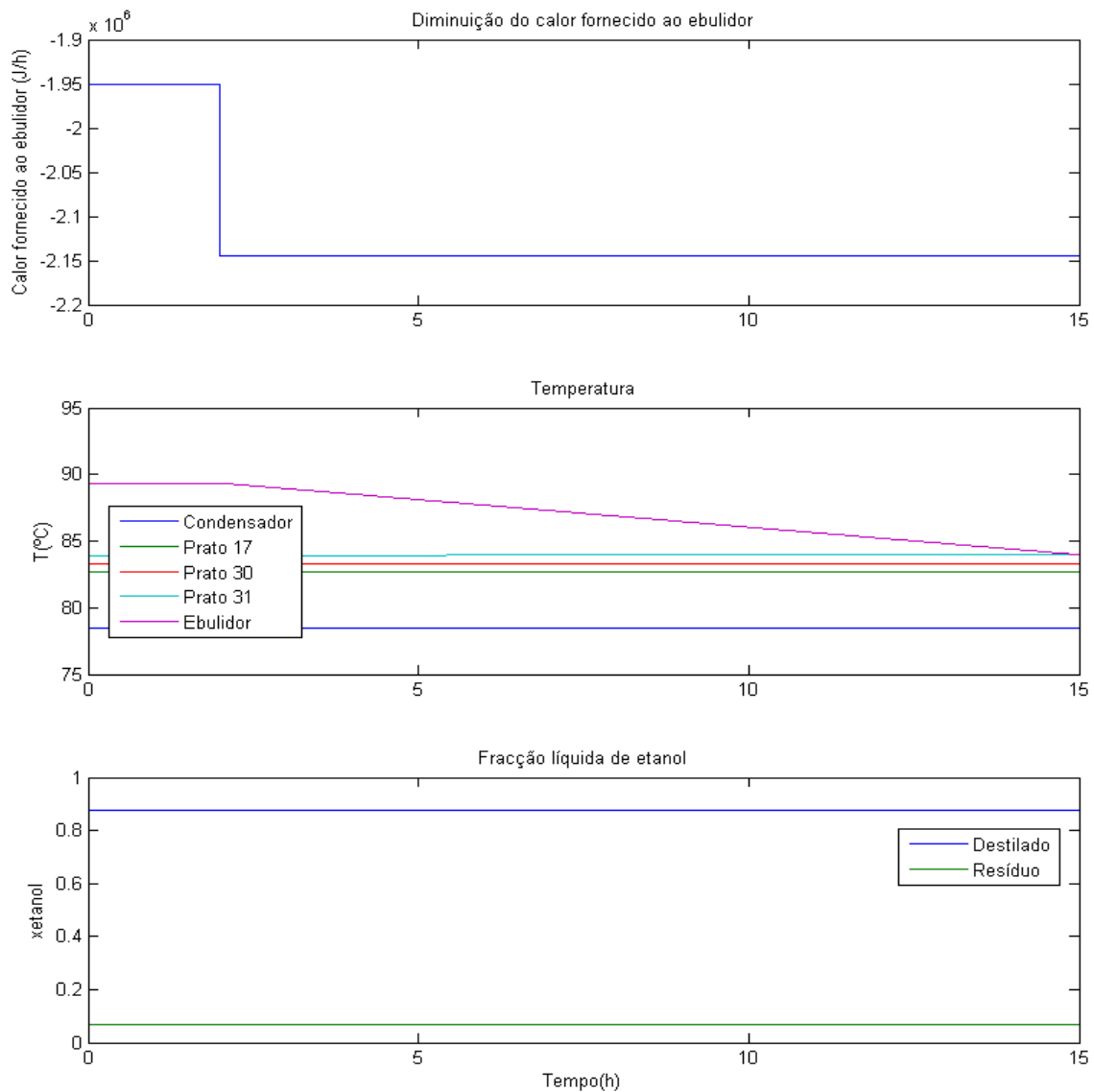


Figura 27 - Resposta do sistema à diminuição do calor fornecido ao ebulidor.

Quando a perturbação é realizada ao calor fornecido ao ebulidor a fracção líquida de etanol não é afectada, quer no destilado quer no resíduo, tal como a temperatura nos diferentes pratos da coluna, excepto no ebulidor. Neste, após as perturbações há um decréscimo da temperatura ao longo do tempo, nunca estabilizando até ao fim do tempo de simulação.

Após se ter verificado que o modelo reage rapidamente a perturbações de 10% nas entradas, excepto a temperatura do ebulidor quando a perturbação é feita à quantidade de calor fornecido ao mesmo, foi analisado o efeito de perturbações de 50% nas entradas do modelo. Conclui-se que as respostas do sistema seguem as mesmas tendências que as já acima analisadas.

Foram também estudadas as respostas do modelo quando são efectuadas perturbações em todas as entradas do modelo em simultâneo, tendo-se verificado que o modelo reage rapidamente às mesmas e seguindo a mesma tendência de quando as perturbações são feitas individualmente a cada entrada.

5. Conclusões

Este trabalho tinha como objectivo o desenvolvimento de um modelo de primeiros princípios para simulação dinâmica de uma coluna de destilação. O modelo foi primeiramente implementado em estado estacionário em *Matlab*, tendo de seguida sido implementado o modelo em estado dinâmico em *Matlab/Simulink*.

O modelo implementado em estado estacionário teve por base o algoritmo de *Wang-Henke* para a resolução das equações MESH. Para avaliar as respostas do modelo, foi implementado um *layout* em *Hysys*, e comparados os resultados obtidos. Verificou-se que o modelo implementado descreve correctamente uma coluna de destilação com as mesmas características no que respeita os caudais de líquido e vapor. Quando analisada a temperatura e fracção líquida de etanol, verifica-se os valores diferem ligeiramente, essencialmente na zona de rectificação, apesar de seguirem a mesma tendência.

Após a avaliação dos resultados obtidos para o modelo em estado estacionário, foi implementado o modelo em estado dinâmico em *Simulink*. A robustez do modelo implementado foi avaliada através da resposta dinâmica do sistema a perturbações de 10% nas entradas. Verifica-se que quando são realizadas perturbações ao caudal e à composição da corrente de alimentação, a temperatura nos diferentes pratos da coluna, tal como a fracção líquida de etanol no destilado não são afectadas. A fracção líquida de etanol no resíduo reage à perturbação imposta, sendo mais pronunciada quando é diminuído o caudal de alimentação à coluna. Quando as perturbações são impostas à temperatura da corrente de alimentação e à razão de refluxo, não é notada qualquer alteração significativa do sistema. Quando a perturbação é feita à quantidade de calor fornecida ao ebulidor, a fracção líquida de etanol quer no destilado quer no resíduo não é afectada. No que respeita à temperatura nos diferentes pratos da coluna, verifica-se que não há qualquer alteração, excepto no ebulidor que decresce drasticamente, nunca estabilizando até ao fim do tempo de simulação.

Este trabalho tinha ainda como objectivo o ajuste do modelo dinâmico à instalação laboratorial da coluna de destilação implementada no laboratório de Tecnologia do ISEL, não tendo sido possível realizar este ajuste em tempo útil. Assim, como trabalho futuro poderão ser realizados ajustes ao modelo, nomeadamente aos *holdups*, de forma a que o modelo implementado em estado dinâmico seja equivalente ao sistema real.

6. Referências Bibliográficas

- (1 de Agosto de 2015). Obtido de Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos:
http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=67&Itemid=143
- Algoritmo do Método de Wang-Henke para Projecto de Colunas de Destilação Multicomponentes. (2004/2005). *Operações Unitárias II*. Coimbra: Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra.
- Florindo, S. M. (2012). *Simulação de colunas de destilação de elevada eficiência energética*. Lisboa.
- Forbes, R. J. (1970). *A Short History of the Art of Distillation: From de Beginnings Up to the Death of Cellier Blumenthal*. Holanda: E. J. Brill.
- Halvorsen, I. S. (2000). Theory of Distillation. Em *Encyclopedia of Separation Science* (pp. 1117-1134). Norway: Academic Press.
- Hass, J. R. (2000). Modelling and Simulation. Em *Encyclopedia of Speration Science* (pp. 1062-1070). Illinois: Academic Press.
- Junior, C. A. (s.d.). MATLAB Avançado - Simulink. Minas Gerais: Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais.
- Mendes, G. A. (2008). *Estudos de sistemas de refinação de vapor numa máquina de absorção de pequena potência alimentada por energia solar*. Lisboa.
- Oliveira, P. B. (2008). *Relatório Final - Trabalho realizado no âmbito do projecto POCI/EME/59522/04*. Lisboa.
- Perry, R. H. (1999). *Perry's Chemical Engineers' Handbook - Seventh Edition*. McGraw-Hill.
- Pinheiro, C. I. (Setembro de 2012). Tutorial de Introdução ao Simulink (Version 7.6). Lisboa, Portugal: Instituto Superior Técnico de Lisboa.
- Pinto, T. (2009). *Modelação e Controlo de uma Coluna de Destilação em Contínuo à Escala Piloto na Presença de Falhas do Sistema*. Lisboa.
- Rico-Ramirez, V. D. (2000). Multicomponente Distillation. Em *Encyclopedia of Separation Science* (pp. 1071-1076). Pittsburgh: Academic Press.
- Stichlmair, S. (s.d.). Distillation and Rectification. Em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (pp. 1-97). Federal Republic of Germany: Wiley-VCH.
- Yaws, C. L. (1999). *Chemical Properties Handbook*. McGraw-Hill Education.

7. Anexos

a. Modelo da coluna de destilação implementado em *Matlab* com recurso ao algoritmo de *Wang-Henke*

modelocoluna.m

```
function [Qn,qi,Tb,xetanol,yetanol,V,L,M0,HL,HV,HF,Cpml] =
modelocoluna(CD,RR,Falim,xF,TF)

% Dados

N = 32; %Numero de pratos da coluna
NF = 16; %Numero do prato de alimentação
TF = TF+273; %Temperatura da alimentacao (K)
P = 101.3; %Pressão de entrada na coluna (kPa)
Tref=300; %Temperatura de referencia (K)
Tvap=350; %Temperatura de vaporizacao (K)
M0(1)=0.1; %Holdup do condensador (mol)
%Holdup zona de rectificação e prato de alimentação (mol)
for j=2:NF
M0(j)=10;
end
%Holdup zona de esgotamento (mol)
for j=NF+1:N-1
M0(j)=20
end
M0(N)=6000; %Holdup do ebulidor (mol)

% Inicialização

F=zeros(N,1);
F(NF)=Falim;
Q=zeros(N,1);
Q(1)=0;
Q(N)=0;
TI=ones(N,1);
TI=TI*100;
Tb=ones(N,1);
U=zeros(N,1);
U(1)=CD;
L(N)=F(NF)-U(1);

%1

% 1.1 Cálculo do perfil inicial de temperaturas ao longo da coluna

Ti= zeros(N,1);
%Estimativa da temperatura do condensador (K)
Ti(1)= 78.4+273;
%Estimativa da temperatura do ebulidor (K)
Ti(N)= 100+273;
```

```

for j=2:N-1
    Ti(j)=Ti(1)+(Ti(N)-Ti(1))/N*(j-1);
end

Ti; %(K)

%1.2 Cálculo da razão de equilíbrio do etanol ao longo da coluna

for j=1:N
    logaPv(j) = 86.486+(-7.9311e3/(Ti(j)))-
    (1.02498e1*log(Ti(j)))+(6.38949e-6*(Ti(j)*Ti(j)));
    Pv(j) = exp(logaPv(j));
    ki(j) = Pv(j)/P;

    ki
end

% 2. Estimativa inicial dos caudais de vapor ao longo da coluna(mol/h)

for j=1:N
    V(j)=(RR+1)*CD;
end
V; %(mol/h)

%3.

% 3.1 Cálculo dos caudais de líquido ao longo da coluna (mol/h)

L=zeros(N,1);

erro=10

while erro > 1e-5

    V(N+1)=0;
    V(1)=0;
    U(1)=CD;
    U(N)=0;

    for j = 1:N,
        soma=0;

        for jj=1:j,
            soma=soma+F(jj)-U(jj);
        end

        L(j)=V(j+1)+soma-V(1);
    end
    L; %(mol/h)

    % 3.2 Cálculo dos coeficientes A,B,C,D

    A=(N:2);

```

```

for j = 2:N,
    A(j)=L(j-1);
    matriz(j,j-1) = A(j);
end
A;

B=(N:1);
for j= 1:N,
    B(j)=- (L(j)+U(j)+ki(j)*V(j));
    matriz(j,j) = B(j);
end
B;

C=(N-1:1);
for j=1:N-1;
    C(j)=V(j+1)*ki(j+1);
    matriz(j,j+1)=C(j);
end
C;

D=(N:1);
for j=1:N
    D(j)=-F(j).*xF;
end
D = D';
D;

% 4. Resolução do matriz tridiagonal

% Fracção molar em etanol e água ao longo da coluna

xetanol=matriz\D;

xagua=1-xetanol;

% 5.

% 5.1. Cálculo do novo perfil de temperaturas por cálculos bubble-
T
% (Fonte excel vle-calculations)

Tb= 896.41*(xetanol).^6 - 3138.3*(xetanol).^5 +
4355.2*(xetanol).^4 - 3046.5*(xetanol).^3 + 1133*(xetanol).^2 -
221.31*xetanol + 100; % (°C)
T=Tb+273; % (K)

y1 = 4.348288188420120E-07*Tb.^6 - 2.340841464711940E-04*Tb.^5 +
5.243772704019730E-02*Tb.^4 - 6.256679094386920E+00*Tb.^3 +
4.193688249522560E+02*Tb.^2 - 1.497194601432850E+04*Tb +
2.224253893967850E+05;

%5.2 Cálculo das novas razões de equilíbrio ao longo da coluna
(Fonte: Hysys)

logaP = 86.486-(7.9311e3./T)-1.02498e1*log(T)+6.38949e-6*T.*T;
p=y1*P;
ki= exp(logaP)./p;

```

```

% 6. Balaços entálpicos

% 6.1 Cálculo das entalpias de líquido,vapor e alimentação

% 6.1.1 Cálculo dos cp, cv e entalpias de vaporização (Fonte:
Chemical Properties Handbook, Carl L. Yaws, Mc-Graw-Hill)

% Capacidades calorificas da água(J/mol.K)

% liquido
cpagua=92.053-3.9953e-2*T-2.1103e-4*T.^2+5.3469e-7*T.^3;
cpaguaTF=92.053-3.9953e-2*TF-2.1103e-4*TF.^2+5.3469e-7*TF.^3;
% vapor
cvagua=33.933-8.4186e-3*T+2.9906e-5*T.^2-1.7825e-8*T.^3+3.6934e-
12*T.^4;

% Capacidades calorificas do etanol (J/mol.K)

% liquido
cpetanol=59.342+3.6358e-1*T-1.2164e-3*T.^2+1.8030e-6*T.^3;
cpetanolTF=59.342+3.6358e-1*TF-1.2164e-3*TF.^2+1.8030e-6*TF.^3;
% vapor
cvetanol=27.091+1.1055e-1*T+1.0957e-4*T.^2-1.5046e-7*T.^3+4.6601e-
11*T.^4;

Cpml=xetanol.*cpetanol+xagua.*cpagua;

% Entalpia de vaporizacao da agua (J/mol)
deltaHvapagua=52.053e3*(1-(Tref/647.13))^0.321;

% Entalpia de vaporizacao etanol (J/mol)
deltaHvapetanol=43.122e3*(1-(Tref/516.25))^0.079;

% Cálculo das entalpias

% Entalpia do líquido ao longo da coluna (J/mol)
for j = 1:N
    HL(j)=(xagua(j)*cpagua(j)+xetanol(j)*cpetanol(j))*(T(j)-Tref);
end
HL=HL';

% Entalpia do vapor ao longo da coluna (J/mol)

for j=1:N
    yetanol(j)= xetanol(j)*ki(j);
end
yetanol=yetanol';

yagua=1-yetanol;
yagua=yagua';

```

```

for j = 1:N
    HV(j)=yagua(j)*(cvagua(j)*(T(j)-
Tref)+deltaHvapagua)+yetanol(j)*(cvetanol(j)*(T(j)-
Tref)+deltaHvapetanol);
end
HV=HV';

% Entalpia da alimentação (J/mol)

HF=zeros(N,1);
HF(NF)=(xF*cpetanolTF+(1-xF)*cpaguaTF)*(TF-Tref);

%6.2 Cálculo dos calores do condensador e do ebulidor (J/h)

% Condensador

Q(1)=V(2)*HV(2)-(L(1)+U(1))*HL(1);
qi=Q(1);

% Ebulidor

Q(N)=(L(N-1)+U(N-1))*HL(N-1)-V(N)*HV(N)-L(N)*HL(N);
Qn=Q(N);

%6.3 Cálculo dos coeficientes alfa, beta e gama

X=zeros(N-2,N-1);

for j=2:N-1
    alfa(j)=HL(j-1)-HV(j);
    X(j-1,j-1)=alfa(j);
end

for j=2:N-1
    beta(j)=HV(j+1)-HL(j);
    X(j-1,j)=beta(j);
end
X

G=zeros(N-2,1);
for j=2:N-1
    soma=0

    for m=1:j-1
        soma= soma + F(m)-U(m)-V(1);
    end

    gama(j)=(soma)*(HL(j)-HL(j-1))+(F(j)*(HL(j)-HF(j)))+Q(j);
    G(j-1)=gama(j);
end
G;

```

```

% Cálculo dos novos caudais de vapor (mol/h)

for j=3:N
    V(2)=(RR+1)*CD;
    V(j)=(gama(j-1)-alfa(j-1)*V(j-1))/beta(j-1);
end

V
erro=0;

for j=1:N
    erro=erro+((1/N)*(Tb(j)-TI(j)))^2;
end

erro;
TI=Tb;

end

end

```

b. Método da Bissecção

modelobisseccao.m

```
%Metodo da bisseccao
clc
global N; global NF; global L; global V; global xetanol; global
yetanol; global HL; global HF;
global HV; global M0, global CD; global Q; global qi; global Qn;
global Falim; global xF; global Tb; global Cpml; global TF; global RR;
global QQ

%Recebe os intervalos
disp('Insira o valor do intervalo inferior');
intinf = input('');
disp('Insira o valor do intervalo superior');
intsup = input('');
%Recebe o erro
disp('Insira o valor do erro');
erro = input('');
%Recebe o numero maximo de operacoes
disp('Insira o numero max de operacoes');
max = input('');

%Processamento
RR=2; %razão de refluxo
Falim=100; %caudal da alimentação a coluna (mol/min)
xF=0.2; % composição da alimentação em etanol
TF=80; %Temperatura da alimentacao a coluna (°C)
QQ = -1.95e+06; %calor fornecido ao ebulidor (J/h)

[Qi, qi, Tb, xetanol, yetanol, V, L, M0, HL, HV, HF, Cpml] =
modelocoluna (intinf, RR, Falim, xF, TF)
difi=Qi-QQ;
[Qs, qi, Tb, xetanol, yetanol, V, L, M0, HL, HV, HF, Cpml] =
modelocoluna (intsup, RR, Falim, xF, TF)
aux = 1;
while (aux < max)

    CDx = (intinf+intsup)/2;
    [Q, qi, Tb, xetanol, yetanol, V, L, M0, HL, HV, HF, Cpml] =
modelocoluna (CDx, RR, Falim, xF, TF)
    dif=Q-QQ;
    if ( dif == 0 || intsup - intinf < erro)
        fprintf('A raiz e: %d', CDx, aux);
        break
    end
    aux = aux + 1;

    if sign(dif) == sign (difi)
        intinf = CDx;
    else
        intsup = CDx;
    end
end
end
```

```
CD=CDx;  
Tb;  
xetanol;  
M0=M0';
```

```
Xinit=[Tb;xetanol;M0];
```

c. Modelo dinâmico

simulinkcoluna.m

```
function [sys,X0] = coluna(t,x,u,flag)

% Simulink interface
global N; global NF; global L; global V; global xetanol; global
yetanol; global HL; global HF;
global HV; global M0, global CD; global Q; global qi; global Qn;
global Falim; global xF; global Tb; global Cpml; global TF; global RR;
global QQ

N=32;
NF=16;

if abs(flag) == 1

% Calcula as derivadas

% Actualiza entradas
Falim = u(1);
xF = u(2);
TF = u(3);
RR = u(4);
Q = u(5);
for i=1:N
    Tb(i)=x(i);
    xetanol(i)=x(i+N);
    M0(i)=x(i+2*N);
end

% Balanços globais, ao componente mais volátil e entálpicos

% Balanços ao condensador
dM0dt(1)=V(2)-L(1)-CD;
dMxdt(1)=V(2)*yetanol(2)-(L(1)+CD)*xetanol(1);
dxetanoldt(1)=dMxdt(1)-(xetanol(1).*dM0dt(1)/M0(1));
dHdt(1)=(V(2)*HV(2)-(L(1)+CD)*HL(1)-qi(1));
dTbdt(1)=(dHdt(1)/(M0(1)*Cpml(1)))-(Tb(1)/M0(1).*dM0dt(1));

% Zona de rectificação
for j=2:NF-1;
dM0dt(j)= L(j-1)-L(j)+V(j+1)-V(j);
dMxdt(j)= L(j-1)*xetanol(j-1)-L(j)*xetanol(j)+V(j+1)*yetanol(j+1)-
V(j)*yetanol(j);
dxetanoldt(j)=dMxdt(j)-(xetanol(j).*dM0dt(j)/M0(j));
dHdt(j)=(L(j-1)*HL(j-1)-L(j)*HL(j)+V(j+1)*HV(j+1)-V(j)*HV(j));
dTbdt(j)=(dHdt(j)/(M0(j)*Cpml(j)))-(Tb(j)/M0(j).*dM0dt(j));
end

% Balanços ao prato de alimentação
dM0dt(NF)=Falim+L(NF-1)+V(NF+1)-L(NF)-V(NF);
dMxdt(NF)=Falim*xF+L(NF-1)*xetanol(NF-1)+V(NF+1)*yetanol(NF+1)-
L(NF)*xetanol(NF)-V(NF)*yetanol(NF);
dxetanoldt(NF)=dMxdt(NF)-(xetanol(NF).*dM0dt(NF)/M0(NF));
```

```

dHdt (NF) = (Falim*HF (NF) +L (NF-1) *HL (NF-1) +V (NF+1) *HV (NF+1) -
L (NF) *HL (NF) -V (NF) *HV (NF) );
dTbdt (NF) = (dHdt (NF) / (M0 (NF) *Cpml (NF) )) - (Tb (NF) /M0 (NF) .*dM0dt (NF) );

% Zona de esgotamento
for j=NF+1:N-1;
dM0dt (j) = L (j-1) -L (j) +V (j+1) -V (j) ;
dMxdt (j) = L (j-1) *xetanol (j-1) -L (j) *xetanol (j) +V (j+1) *yetanol (j+1) -
V (j) *yetanol (j) ;
dxetanoldt (j) =dMxdt (j) - (xetanol (j) .*dM0dt (j) /M0 (j) );
dHdt (j) = (L (j-1) *HL (j-1) -L (j) *HL (j) +V (j+1) *HV (j+1) -V (j) *HV (j) );
dTbdt (j) = (dHdt (j) / (M0 (j) *Cpml (j) )) - (Tb (j) /M0 (j) .*dM0dt (j) );
end

% Balancos ao ebulidor
dM0dt (N) =L (N-1) -L (N) -V (N) ;
dMxdt (N) =L (N-1) *xetanol (N-1) -L (N) *xetanol (N) -V (N) *yetanol (N) ;
dxetanoldt (N) =dMxdt (N) - (xetanol (N) .*dM0dt (N) /M0 (N) );
dHdt (N) = (L (N-1) *HL (N-1) -L (N) *HL (N) -V (N) *HV (N) -Q) ;
dTbdt (N) =dHdt (N) / (M0 (N) *Cpml (N) ) -Tb (N) /M0 (N) .*dM0dt (N) ;

sys = [dTbdt,dxetanoldt,dM0dt];

elseif abs(flag) == 3

% Calcula as saidas.

sys=[x];

elseif flag == 0

% Dimensiona o sistema e inicializa os estados

run modelobisseccao
Xinit=[Tb;xetanol;M0];
X0 = Xinit;

N=32;
sys = [3*N, 0, 3*N, 5, 0, 0];
else
sys = [];
end

```

d. Comparação dos resultados obtidos para o modelo em estado estacionário em *Matlab* e *Hysys*

i. Fração molar de etanol na fase líquida ao longo da coluna

Tabela 7 - Resultados obtidos para a fração molar de etanol na fase líquida através de *Matlab* e *Hysys*.

Prato	xetanol_Hysys	xetanol_Matlab
1	0,8205	0,8751
2	0,7813	0,5451
3	0,7465	0,3364
4	0,7151	0,2538
5	0,6859	0,2220
6	0,6583	0,2096
7	0,6316	0,2047
8	0,6052	0,2027
9	0,5786	0,2019
10	0,5511	0,2016
11	0,5218	0,2015
12	0,4894	0,2015
13	0,4518	0,2014
14	0,4049	0,2014
15	0,3402	0,2014
16	0,2363	0,2014
17	0,2362	0,2015
18	0,2362	0,2016
19	0,2362	0,2016
20	0,2361	0,2016
21	0,2361	0,2016
22	0,2360	0,2015
23	0,2360	0,2013
24	0,2360	0,2009
25	0,2360	0,2001
26	0,2360	0,1987
27	0,2360	0,1964
28	0,2360	0,1925
29	0,2353	0,1858
30	0,2309	0,1741
31	0,2019	0,1519
32	0,0787	0,0680

ii. Temperatura ao longo da coluna

Tabela 8 - Resultados obtidos para a temperatura através de *Matlab* e *Hysys*.

Prato	T_Hysys (°C)	T_Matlab (°C)
1	78,98	78,4704
2	79,18	79,5782
3	79,37	81,3442
4	79,56	82,0134
5	79,74	82,3691
6	79,92	82,5477
7	80,10	82,6269
8	80,29	82,6600
9	80,49	82,6734
10	80,71	82,6789
11	80,95	82,6810
12	81,23	82,6819
13	81,57	82,6823
14	82,00	82,6824
15	82,63	82,6825
16	83,69	82,6825
17	83,69	82,6814
18	83,69	82,6802
19	83,70	82,6792
20	83,70	82,6786
21	83,70	82,6789
22	83,70	82,6805
23	83,70	82,6845
24	83,71	82,6923
25	83,71	82,7063
26	83,71	82,7308
27	83,70	82,7733
28	83,70	82,8482
29	83,71	82,9856
30	83,76	83,2599
31	84,09	83,9228
32	86,73	89,3254

iii. Caudal de líquido ao longo da coluna

Tabela 9 - Resultados obtidos para o caudal de líquido através de *Matlab* e *Hysys*.

Prato	L_Hysys (mol/h)	L_Matlab (mol/h)
1	32,70	32,7207
2	32,68	32,0314
3	32,66	31,7277
4	32,63	31,5958
5	32,61	31,5488
6	32,59	31,5324
7	32,57	31,5263
8	32,55	31,5240
9	32,53	31,5231
10	32,52	31,5227
11	32,51	31,5225
12	32,49	31,5225
13	32,46	31,5225
14	32,41	31,5225
15	32,28	31,5225
16	133,30	132,1082
17	133,30	132,1081
18	133,30	132,1077
19	133,30	132,1072
20	133,30	132,1064
21	133,30	132,1053
22	133,30	132,1039
23	133,30	132,1018
24	133,30	132,0989
25	133,30	132,0944
26	133,30	132,0876
27	133,30	132,0766
28	133,30	132,0587
29	133,30	132,0288
30	133,20	131,9749
31	132,70	131,6705
32	83,65	83,6396

iv. Caudal de vapor ao longo da coluna

Tabela 10 - Resultados obtidos para o caudal de vapor através de *Matlab* e *Hysys*.

Prato	V_Hysys (mol/h)	V_Matlab (mol/h)
1	0,00	0,0000
2	49,05	49,0811
3	49,03	48,3922
4	49,01	48,0883
5	48,98	47,9563
6	48,96	47,9092
7	48,94	47,8928
8	48,92	47,8867
9	48,90	47,8844
10	48,88	47,8835
11	48,87	47,8831
12	48,86	47,8829
13	48,84	47,8829
14	48,81	47,8829
15	48,76	47,8829
16	48,63	47,8829
17	49,67	48,4688
18	49,66	48,4691
19	49,65	48,4694
20	49,65	48,4696
21	49,64	48,4696
22	49,63	48,4695
23	49,62	48,4689
24	49,61	48,4677
25	49,61	48,4654
26	49,60	48,4615
27	49,61	48,4548
28	49,61	48,4436
29	49,62	48,4249
30	49,61	48,3935
31	49,54	48,3372
32	49,09	48,0297