# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA Área de concentração: DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

# Simulação de Sistema de Absorção, *Stripping* e Reabsorção de Óxido de Etileno

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

> Autor: Fausto Henrique de Mello Orientadora: Profa. Dra. Maria Alvina Krähenbühl Co-orientador: Prof. Dr. José Roberto Nunhez

> > Campinas – São Paulo Julho de 2010

#### FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -UNICAMP

M489s	Mello, Fausto Henrique de Simulação de sistema de absorção, stripping e reabsorção de óxido de etileno / Fausto Henrique de MelloCampinas, SP: [s.n.], 2010.
	Orientadores: Maria Alvina Krähenbühl, José Roberto Nunhez. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.
	1. Óxido de etileno. 2. Simulação. 3. Absorção. I. Krähenbühl, Maria Alvina. II. Nunhez, José Roberto. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Simulation of the system of absorption, stripping and reabsorption of the ethylene oxide Palavras-chave em Inglês: Ethylene oxide, Simulation, Absorption Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos Titulação: Mestre em Engenharia Química Banca examinadora: Renata Torres Pereira Pinto, Luis Tadeu Furlan Data da defesa: 30/07/2010 Programa de Pós Graduação: Engenharia Química Dissertação de Mestrado defendida por Fausto Henrique de Mello e aprovada em 30 de julho de 2010 pela banca examinadora constituída por

Profa. Dra. Maria Alvina Krähenbühl (Orientadora)

Twee Sours Pur Pib

Dra. Renata Torres Pereira Pinto (Titular)

this oden fru

Dr. Luis Tadeu Furlan (Fitular)

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Fausto Henrique de Mello e aprovada pela Comissão Julgadora em 30 de julho de 2010.

Profa. Dra. Maria Alvina Krähenbühl (Orientadora)

Dedico essa tese de mestrado a minha esposa Stella e aos meus filhos Fábio e Deborah, pelo apoio incondicional e por sempre me encorajarem a lutar pelos meus sonhos.

## **Agradecimentos**

A Deus por sempre iluminar e abençoar minha caminhada, permitindo que eu concluísse mais uma etapa importante de minha vida.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Alvina Krähenbühl e ao Prof. Dr. José Roberto Nunhez pela orientação e co-orientação, respectivamente.

À empresa Oxiteno S/A Ltda., em especial a Marcelo Faro, Celestino Hissao e Romeo Bulla, pelo apoio, pela flexibilização do meu horário, por permitir que utilizasse infra-estrutura da empresa, que foram fundamentais para elaboração deste trabalho.

Aos meus colegas de trabalho da Oxiteno, que direta ou indiretamente me ajudaram na elaboração deste trabalho.

À minha esposa e aos meus filhos, pelo apoio e compreensão.

Aos meus pais e meus irmãos, por sempre me apoiarem.

E a todos que direta ou indiretamente tiveram alguma participação neste trabalho, o meu muito obrigado.

## ÍNDICE

Resumo	viii		
Abstract			
Nomenclatura			
1. Introdução	1		
2. Revisão Bibliográfica	3		
2.1 Óxido de etileno	3		
2.2 Descrição do processo de produção de OE	6		
2.3 Equilíbrio líquido-vapor (ELV)	12		
2.4 Colunas de recheio	20		
2.5 Eficiência	27		
2.6 Coluna de pratos – Inundação	30		
2.7 Dados de equilíbrio líquido-vapor	31		
3. Metodologia	36		
3.1 Definição do problema	37		
3.2 Validação do modelo e escolha dos parâmetros binári	os 39		
3.3 Simulação das colunas – Introdução	52		
3.4 Coluna de Absorção	55		
3.5 Coluna de Stripping	63		
3.6 Coluna de Reabsorção	80		
4. Conclusão	93		
5. Sugestões para próximos trabalhos	94		
6. Bibliografia	95		

## Resumo

Neste trabalho foi simulado o processo de Absorção, Stripping e Reabsorção de Óxido de Etileno, avaliando-se a influência da não idealidade da fase líquida, os melhores modelos para representar essa não idealidade, diferentes formas de cálculo de eficiência de coluna e os perfis de temperatura e concentração gerados pelo simulador comercial Aspen Plus®. Foi mostrado também, como a representação pontual de um processo de separação pelo ajuste da eficiência de separação, pode levar à falsa idéia de se ter obtido a representação de um sistema de separação. Foram realizadas análises de sensibilidade que, além de permitir um maior entendimento do comportamento operacional dos equipamentos, também permitiu avaliar a adequação do modelo termodinâmico e dos parâmetros binários utilizados na simulação desse sistema de separação. No caso estudado, é muito importante a representação do equilíbrio líquido vapor entre o óxido de etileno (OE) e a água, em função da forte não idealidade da fase líquida. Para a mistura OE + água, apesar de comum na indústria, é difícil de se encontrar na literatura dados de equilíbrio em condições próximas às de operação da unidade industrial, em função da alta reatividade entre o OE e a água, e por o OE ser um produto muito tóxico e de alta periculosidade. Os resultados da simulação apresentaram-se em sua maioria, bastante satisfatórios em relação aos dados de processo.

## Abstract

In this work the process of Absorption, Stripping and Reabsorption of Ethylene Oxide was simulated, evaluating the influence of non-ideality of the liquid phase, the best models to represent this non-ideality, different ways to calculate the efficiency of the column and temperature and concentration profiles generated by the commercial simulator Aspen Plus<sup>®</sup>. It was also shown, how the punctual representation of a separation process by adjusting the separation efficiency, can lead to the false idea of having obtained the representation of a separation system. Sensitivity analysis were performed which, besides allowing a better understanding of the operational performance of the equipment, also allowed to evaluate the adequacy of thermodynamic model and the binary parameters used in the simulation of this separation system. In the case studied, the representation of the vapor liquid equilibrium between the Ethylene Oxide (EO) and water is very important, due to the strong non-ideality of the liquid phase. For EO + water mixture, although common in the industry, it is hard to find in the literature equilibrium data for conditions similar to the operation of the plant, due to the high reactivity between EO and water, and EO be a product very toxic and highly hazardous. The simulation results presented are mostly quite satisfactory in relation to process data.

## Nomenclatura

#### Letras latinas

- *A* = constante da eq. 2.4-3 e 2.4-4
- AEPT = Altura equivalente a um prato teórico (m)
- *B* = constante da eq. 2.4-3 e 2.4-4
- $cp_i$  = calor específico do líquido no estágio *i* eq. 2.5-4 (J/kmol-K)
- $C_{SB}$  = constante de Souders-Brown eq. 2.6-1 (m/s)
- $D_i$  = difusividade no estágio *i* eq. 2.5-4 (m<sup>2</sup>/s)
- Eff(i) = eficiência do estágio *i* calculada pela eq. 2.5-4 (%)

*EG* = eficiência global

- *EM* = eficiência de Murphree
- F = Fator do sistema (Pa<sup>1/2</sup>)
- $f_i^v$  = fugacidade do componente *i* na fase vapor
- $f_i^l$  = fugacidade do componente *i* na fase líquida
- $f_i^{0,l}$  = fugacidade do componente *i* puro na temperatura da mistura na fase líquida
- G = vazão molar de gás
- $H_i$  = constante de Henry para o componente *i* na mistura

*HETP* = *Height Equivalent to a Theoretical Plate* (m)

- $k_i$  = condutividade térmica do liquido no estagio *i* eq. 2.5-4 (W/mK)
- *L* = vazão molar de liquido
- *m* = inclinação da curva de equilíbrio
- $MW_i$  = massa molecular do líquido no estágio *i*

- *N* = Número de estágios teóricos de equilíbrio
- $n_H$  = constante adimensional da eq. 2.4-2
- $N_R$  = número de estágios reais ou número de pratos da coluna

P = pressão

- $p_i^{0,l}$  = pressão do vapor do componente *i* à temperatura do sistema
- T = temperatura
- $x_i$  = fração molar do componente *i* na fase líquida
- $x_{dgua}$  = fração molar de água na fase líquida
- $x_{OE}$  = fração molar de óxido de etileno na fase líquida
- $x_1$  = fração molar de OE na fase líquida
- $y_i$  = fração molar do componente *i* na fase vapor
- $y_{agua}$  = fração molar de água na fase vapor
- $y_{OE}$  = fração molar de óxido de etileno na fase vapor
- $y_1$  = fração molar de OE na fase vapor

$$W_V$$
 = velocidade superficial do vapor (m/s)

$$V_{flood}$$
 = velocidade de inundação (m/s)

*Z* = Altura total do leito de recheio

#### Letras gregas

- $\alpha$  = volatilidade relativa
- $\gamma_i$  = coeficiente de atividade do componente *i*
- $\gamma_{água}$  = coeficiente de atividade da água
- $\gamma_{OE}$  = coeficiente de atividade do óxido de etileno
- $\gamma_i^{\infty}$  = coeficiente de atividade de diluição infinita do componente *i* na mistura

 $\gamma_i^0$  = coeficiente de atividade do estado de referência do componente *i* 

- $\theta_i^{0,l}$  = fator de Poynting
- $\lambda = m.L/G$
- $\mu_i$  = viscosidade do líquido no estágio *i* (Pa.s)

$$\mu_L$$
 = viscosidade do líquido (cp)

- $\rho_i$  = densidade do liquido no estágio *i* (kg/m<sup>3</sup>)
- $\rho_V$  = densidade do vapor (kg/m<sup>3</sup>)
- $\rho_L$  = densidade do líquido (kg/m<sup>3</sup>)
- $\sigma$  = tensão superficial do líquido (dyn/cm)
- $\varphi_i^{v}$  = coeficiente de fugacidade do componente *i* na fase vapor
- $\varphi_i^l$  = coeficiente de fugacidade do componente *i* na fase líquida
- $\varphi_i^{0,v}$  = coeficiente de fugacidade do componente puro *i* na temperatura do sistema e pressão de vapor, calculada por uma equação de estado da fase vapor

#### Abreviaturas

- ELV = Equilíbrio líquido-vapor
- GR = Gás de reciclo
- *NTU* = Número de unidades de transferência
- OE = Óxido de etileno
- EO = Ethylene oxide

## 1. Introdução

Em função da alta competitividade da indústria química, onde as empresas nacionais precisam competir com grandes produtores mundiais, faz-se necessário que cada empresa tenha um bom domínio de seus processos industriais, para permitir adaptações rápidas dos processos às necessidades de mercado, sejam essas de capacidade, de especificação, qualidade ou custo, bem como mudanças de rotas de produção ou matérias primas.

Além disto, com o aumento de demanda de produtos químicos e petroquímicos no Brasil, se faz necessário aumentar a produção de plantas existentes, de forma a permitir um maior atendimento do mercado com o menor investimento possível e de forma mais rápida.

Duas ferramentas essenciais e que podem auxiliar muito nesse sentido são o acompanhamento de processos produtivos e a representação desses por simulações coerentes.

Outro aspecto é que, o domínio tecnológico dos processos produtivos permite minimizar o investimento em aumento de produção, pela maximização da utilização dos ativos (ou seja, operação das unidades de forma otimizada em carga máxima) e pelo projeto de novos equipamentos com dimensões adequadas, minimizando os fatores de segurança, que muitas vezes contribuem para aumento o valor do investimento sem necessidade. Com isto modificações desnecessárias são evitadas, aumentando a rapidez dos projetos e de estudos de otimização, visando desta forma, obter um Projeto de Processo adequado.

Projeto de Processo é uma aplicação dos princípios da engenharia química para o *design* de plantas químicas, petroquímicas, refino de petróleo e outras unidades de processo. A essência do projeto de processo representa uma mistura de conceitos fundamentais, tais como: transferência de massa e de calor, física, química e termodinâmica, com experiência prática de operação de plantas existentes. Quando esses fundamentos e a experiência prática são utilizados com sucesso, pode-se através da utilização de modelos matemáticos adequados e de

1

*boas práticas* de engenharia, obter um projeto de processo confiável e robusto. Como resultado, acaba-se obtendo um menor custo de operação e de implantação, com operação estável, produtos especificados e baixa geração de efluentes.

Toda empresa química ou petroquímica deveria ter como uma de suas principais metas o pleno domínio dos seus processos produtivos (consolidando o domínio tecnológico) e o mapeamento das restrições de suas unidades industriais, de forma a permitir aumento de produção, redução de custo de produção e/ou projetos de novas unidades quando necessário, ou pelo menos mantê-las operando de forma otimizada maximizando a produção e/ou minimizando os custos. Isso pode ser obtido através da combinação da experiência operacional e da utilização de simuladores para a representação e melhoria do entendimento do processo.

Neste trabalho será apresentada a simulação de colunas de absorção, de *stripping* e de reabsorção de óxido de etileno (OE) em água em uma unidade de produção de óxido de etileno. Para a mistura OE + água, apesar de muito comum na indústria, é muito difícil de se obter na literatura dados de equilíbrio em condições próximas às de operação da unidade industrial, em função da alta reatividade entre o OE e a água, e por o OE ser um produto muito tóxico e de alta periculosidade.

Um ponto muito importante quando se efetua a simulação de um equipamento, de um sistema ou de uma unidade de processamento, é saber se os resultados obtidos serão coerentes ou não. Isto depende principalmente dos dados de propriedades físico químicas e de equilíbrio de fases, e da experiência com o sistema em questão. A qualidade dos dados disponíveis e dos modelos utilizados é fundamental para obter uma representação adequada. O conhecimento detalhado do simulador e das técnicas de simulação ajudam a complementar o estudo.

2

## 2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, estão apresentadas as considerações teóricas necessárias para o entendimento e o desenvolvimento deste trabalho, incluindo:

- Descrição simplificada do processo de produção de óxido de etileno;
- Breve revisão bibliográfica sobre os métodos utilizados na representação do equilíbrio líquido vapor e sobre colunas;
- Dados de equilíbrio líquido vapor para a mistura OE água

## 2.1 Óxido de etileno

O óxido de etileno (OE) é um dos mais importantes derivados do etileno, sendo produzido a partir da reação deste com oxigênio. O OE é um éter cíclico que apresenta a estrutura indicada na Figura 2.1. O anel formado pelos átomos de carbono e oxigênio é muito tencionado, em função da ligação C-C curta e do ângulo estreito dessa ligação, resultando facilmente na abertura deste anel e conseqüentemente faz com que o OE seja uma molécula altamente reativa (*ethyleneoxide*, 2007).

De acordo com *ethyleneoxide* (2007), o OE foi primeiramente preparado por Wurtz através da reação de 2-cloroetanol (etilenocloridrina) com hidróxido de potássio em solução aquosa. Essa rota de produção ficou conhecida como *Chlorohydrin Process* (Processo via Etilenocloridrina), e a sua produção em escala industrial teve início em 1914. O processo por oxidação direta sobre catalisador de prata foi descoberto por Lefort em 1931, que gradualmente foi substituindo o processo via etilenocloridrina. O processo descoberto por Wurtz não é mais utilizado, sendo atualmente o OE produzido por oxidação direta com ar ou oxigênio.



Figura 2.1 – Molécula do Óxido de Etileno, adaptação própria (ethyleneoxide, 2007)

Kirk-Othmer (1979) também reportaram que o OE foi primeiramente preparado por Wurtz em 1859, e que na época, ele também tentou obter por oxidação direta, mas não teve sucesso. Desde 1940 o OE tem sido praticamente produzido somente por oxidação direta. O processo por oxidação direta é dividido em duas categorias, dependendo da fonte do agente oxidante. Processo por oxidação por ar ou ar enriquecido com oxigênio, e por oxidação com oxigênio puro (pureza maior que 95% mol).

O OE é um composto volátil, tóxico e altamente inflamável, que nas condições ambiente (atm e 25 °C), se apresenta no estado vapor superaquecido, cujas principais propriedades físico-químicas estão resumidas na Tabela 2.1.

Fórmula química		$C_2H_4O$
Massa molar		44,053
Ponto normal de ebulição	К	283,6
Flash point	K	<255,16
Temperatura crítica	K	469,15
Pressão crítica	bar	71,91
Massa específica (20°C/20°C)		0,875
Ponto de congelamento	К	161,46
Temperatura de auto ignição no ar	К	718,15
Limite de inflamabilidade no ar		
Superior	mol%	100
Inferior	mol%	2,6

#### Tabela 2.1 – Propriedades do Óxido de Etileno (ethyleneoxide, 2007)

Apesar de o OE ser um produto produzido em grande escala no mundo, poucos dados de equilíbrio líquido vapor da mistura OE / água se encontram disponíveis na literatura, pois, além ser um produto tóxico e altamente inflamável, é muito reativo, reagindo com a água com formação de glicóis, em especial para temperaturas acima 90°C.

Seu derivado mais importante é o monoetilenoglicol (produzido a partir da reação com água), que é utilizado na fabricação de poliéster, pet (polietileno terefitalato) e aditivos de arrefecimento automotivo. O OE também é utilizado na produção de uma série de outros derivados como tensoativos, ésteres glicólicos, aminas, etc., e que por sua vez são utilizados como matérias primas na obtenção de uma infinidade de produtos. Outra aplicação do OE é em mistura com outros gases, como esterilizante para materiais e instrumentos hospitalares, embalagens de uso farmacêutico, cosméticos e alimentos (Oxiteno, 2001).

A Oxiteno é o único produtor brasileiro de OE, possuindo duas fábricas no pólo de Camaçari na Bahia e outra no pólo de Capuava, em São Paulo.

## 2.2 Descrição do processo de produção de OE

O Óxido de Etileno (OE) é produzido a partir da reação catalítica exotérmica irreversível em fase gasosa entre o oxigênio e o etileno, conforme a reação a seguir:

 $C_2H_4 + \frac{1}{2}O_2 = C_2H_4O + 106,7 \text{ kJ} \text{ (ou } 25,5 \text{ kcal)}$ 

Neste processo, também se tem a formação de dióxido de carbono e água a partir da seguinte reação:

$$C_2H_4 + 3O_2 => 2CO_2 + 2H_2O + 1323 \text{ kJ}$$
 (ou 316 kcal)

Além do dióxido de carbono e água também temos a formação de diversos outros subprodutos, mas em quantidades muito menores, entre eles os aldeídos (acetaldeido e formaldeído) que são os principais contaminantes do OE puro (Kirk-Othmer, 1979).

Na etapa de reação, a seletividade (S) do processo é a variável mais controlada e é definida como a relação entre os mols de óxido produzido e os mols de etileno consumidos, multiplicado por 100, sendo:

$$S = C_2 H_4 O \times 100 / C_2 H_4$$

Uma unidade de produção de óxido de etileno pode ser dividida em quatro sistemas principais (Figura 2.2):

- a) Sistema de Reação
- b) Sistema de Remoção de CO<sub>2</sub>
- c) Sistema de Recuperação de Óxido
- d) Sistema de Purificação de Óxido



Figura 2.2 – Diagrama simplificado do processo de produção de OE

### 2.2.1 Sistema de Reação

O óxido de etileno é produzido por oxidação direta do etileno em fase gasosa sobre catalisador a base de prata em pressão entre 10 e 30 bar e com temperatura entre 200 e 300°C. Uma grande vazão de gás de reciclo pressurizado circula através de reator tubular com catalisador em leito fixo (Kirk-Othmer, 1979).

O gás de reciclo é composto pelos seguintes componentes:

- Matérias primas: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>
- Produtos: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O
- Gás diluente: CH<sub>4</sub> e/ou N<sub>2</sub>
- Contaminantes do gás de reciclo: Ar, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, etc..
- Subprodutos, moderador de reação, etc.

O calor de reação é removido pela circulação de um fluido refrigerante no lado do casco do reator, com geração de vapor saturado. As plantas mais antigas utilizam óleo térmico como fluido refrigerante, já as plantas mais modernas utilizam água, com geração de vapor diretamente no reator.

Como o processo de produção de OE ocorre em circuito "fechado", é necessário um sistema para remoção do óxido e outro para remoção do CO<sub>2</sub> produzidos no reator, para que estes não se acumulem no sistema de reação. Também é necessário efetuar uma purga de gás do sistema (purga de inertes), para não ter acúmulo de argônio que é alimentado no sistema como contaminante do oxigênio, e que altera os limites de flamabilidade do gás de reciclo (Kirk-Othmer,1979).

A composição do gás de reciclo de alimentação do reator é controlado de forma a maximizar a seletividade do processo e garantir a segurança operacional, mantendo o gás de reciclo fora da região de flamabilidade.

#### 2.2.2 Sistema de Remoção de CO<sub>2</sub>

Esse sistema tem por objetivo remover o  $CO_2$  formado na reação, mantendo a sua concentração na entrada do reator estável e sob controle. O aumento da concentração de  $CO_2$  no gás de reciclo, provoca redução de atividade do catalisador (Kirk-Othmer, 1979).

Uma parcela da vazão de gás de reciclo circulante é alimentada neste sistema para absorção do CO<sub>2</sub>, e o gás de reciclo restante, é retornado para o sistema de reação.

O CO<sub>2</sub> é absorvido quimicamente em uma solução aquosa de carbonato de potássio através da seguinte reação reversível:

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \Leftrightarrow 2KHCO_3$$

8

Esse sistema é composto basicamente por duas colunas (Figura 2.3), sendo:

- a. <u>Coluna de Absorção de CO<sub>2</sub></u> Nessa coluna, o CO<sub>2</sub> produzido é absorvido na solução de carbonato de potássio. Uma parcela da vazão de gás do sistema é alimentada nessa coluna, que opera à pressão do sistema de reação.
- b. <u>Coluna de Stripping de CO<sub>2</sub></u> Nessa coluna, o CO<sub>2</sub> é removido da solução de carbonato através da redução da pressão e por *stripping* com vapor de água. Essa coluna opera com pressão próxima da atmosférica.



Figura 2.3 – Diagrama simplificado do Sistema de Remoção de CO2

Esse sistema é comercialmente conhecido como HPC (*Hot Potassium Carbonate*), sendo também muito utilizado em plantas de Amônia, Hidrogênio e Gás Natural.

### 2.2.3 Sistema de Recuperação de OE

Esse sistema que tem por objetivo remover o OE do gás de reciclo de saída do reator e enviá-lo para o sistema de purificação, é composto basicamente por três colunas (Figura 2.4), sendo:

- a. <u>Coluna de Absorção de OE</u> Nessa coluna, o OE produzido é absorvido com água. Para que o teor de óxido na entrada do reator seja mínimo, toda a vazão de gás de reciclo de saída do sistema de reação é alimentada nessa coluna, que opera na pressão do sistema de reação. Após a absorção do OE o gás de reciclo é retornado ao sistema de reação.
- b. <u>Coluna de Stripping de OE</u> Nessa coluna, o OE é removido da água através da redução da pressão, do aumento da temperatura e por *stripping* com vapor de água. Essa coluna opera com pressão próxima da atmosférica.
- c. <u>Coluna de Reabsorção de OE</u> Nessa coluna, o OE contido na corrente de topo da coluna de *Stripping* de OE, é reabsorvido em água para remoção dos gases absorvidos na coluna de absorção. Essa coluna opera à mesma pressão da Coluna de *Stripping*. A corrente de fundo desta coluna é encaminhada para a seção de purificação e a corrente de topo é comprimida e enviada novamente para o sistema de reação.



Figura 2.4 – Diagrama simplificado do Sistema de Recuperação de OE

#### 2.2.4 Sistema de purificação de OE

Esse sistema é composto por um conjunto de colunas de destilação, cujo arranjo e quantidade variam de acordo com a tecnologia e com a finalidade de OE produzido, podendo-se purificar o óxido até pureza superior a 99,8 %peso ou produzi-lo diluído em água, já na proporção correta para a alimentação do reator da unidade de glicol. Os aldeídos são as principais impurezas do OE puro.

## 2.3 Equilíbrio líquido-vapor (ELV)

Entende-se por equilíbrio uma situação em que não há mudanças nas variáveis macroscópicas que definem o estado de um sistema. Nesse caso, não há qualquer diferença de potencial que possa ocasionar transferência de massa ou de energia de um ponto a outro do sistema.

Na resolução de muitos problemas de engenharia são necessárias relações ou dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV). Muitas vezes dados precisos podem ser medidos diretamente, e freqüentemente o são, mediante experiências programadas. Essas medidas, porém mesmo para sistemas binários, são difíceis e se tornam freqüentemente tediosas à medida que o número de componentes aumenta. Esse é um dos estímulos à aplicação da termodinâmica ao cálculo das relações de equilíbrio de fases. A termodinâmica, no entanto, não gera dados, apenas fornece estrutura matemática que possibilita a otimização de quaisquer dados que sejam conhecidos. Ela constitui a base da correlação sistemática, da extensão, da generalização, da estimativa e da interpretação dos dados (Smith e Van Ness, 1980).

Na realidade, é possível que nunca se atinja um verdadeiro estado de equilíbrio, em virtude de modificações incessantes nas vizinhanças e nas resistências. Na prática, admite-se que haja o equilíbrio nas investigações científicas quando não se podem detectar mais alterações com os dispositivos disponíveis de medida. Nos problemas de engenharia, a hipótese do equilíbrio justifica-se quando os resultados calculados com métodos de equilíbrio apresentam uma exatidão aceitável.

A equação básica para cada componente *i* na fase vapor e na fase líquida de um sistema em equilíbrio é dada por:

$$f_i^v = f_i^l \tag{2.3-1}$$

12

Esse critério estabelece que para haver equilíbrio entre fases múltiplas, na mesma temperatura e na mesma pressão, a fugacidade de cada componente *i* deve ser igual em todas as fases. Essa equação é muito importante para o cálculo das propriedades de um sistema em ELV, sendo praticamente o ponto de partida para o cálculo de todo e qualquer tipo de equilíbrio de fases.

Os dois principais métodos termodinâmicos utilizados para a representação das fugacidades das fases de equilíbrio em termos de variáveis de estado medidas são: Método das Equações de Estado e o Método do Coeficiente de Atividade (Aspen Plus®, 2006).

#### 2.3.1 Método das Equações de Estado

Conhecido também como configuração simétrica do equilíbrio líquidovapor. Para utilizar esse método é necessário dispor de uma equação de estado que represente as duas fases em equilíbrio, e através dessa equação de estado, determinar os coeficientes de fugacidade de cada componente em cada fase e também as propriedades e composição de cada fase (Aspen Plus®, 2006).

A fugacidade do componente em cada fase é representada por:

$$f_i^{\nu} = y_i P \varphi_i^{\nu} (T, P, y_1, y_2, ...)$$
(2.3-2)

$$f_i^{\ l} = x_i P \varphi_i^{\ l} (T, P, x_1, x_2, ...)$$
(2.3-3)

As equações 2.3-2 e 2.3-3 são idênticas, com única diferença que uma é aplicada à fase vapor e a outra à fase líquida, com os coeficientes de fugacidade de cada componente *i* em cada fase sendo obtidos a partir de uma equação de estado. Com a equação 2.3-1 obtém-se:

$$y_i P \varphi_i^v = x_i P \varphi_i^l \tag{2.3-4}$$

Geralmente, essa abordagem é aplicada a sistemas em condições de pressão muito elevada, já que a fase líquida também pode ter suas propriedades afetadas pela pressão nesta condição (Aspen Plus®, 2006).

#### 2.3.2 Método do Coeficiente de Atividade

Conhecido também como configuração assimétrica do equilíbrio líquidovapor, ou também de modelo *gama-phi* ( $\gamma - \phi$ ). Nesse método, o coeficiente de fugacidade e as propriedades da fase vapor são calculados a partir de uma equação de estado, como no método de equações de estado, e as propriedades da fase líquida sendo calculadas em função apenas das interações binárias entre os diversos componentes da mistura e de propriedades desses componentes no estado de líquido saturado.

No método do coeficiente de atividade, indicado para condições de pressões baixas ou moderadas, as equações para cálculo das fugacidades e representação do ELV são:

$$f_i^{\nu} = y_i P \varphi_i^{\nu} (T, P, y_1, y_2, ...)$$
(2.3-2)

$$f_i^l = \gamma_i x_i f_i^{0,l} \tag{2.3-5}$$

e dessa forma, a partir da eq. 2.3-1 chega-se a:

$$\varphi_i^{\nu} y_i P = \gamma_i x_i f_i^{0,l} \tag{2.3-6}$$

#### 2.3.2.1 Coeficiente de atividade

O coeficiente de atividade  $\gamma_i$  representa o desvio do comportamento do componente *i* na mistura em relação à mistura ideal e é definido pela eq. 2.3-5.

Quanto maior o desvio entre o valor do coeficiente de atividade e a unidade, maior será a não idealidade da mistura. Para um componente puro o coeficiente de atividade é sempre igual a um. Para a maioria das misturas o coeficiente de atividade é maior que um. Já coeficientes de atividade menores que a unidade são menos comuns.

De um modo geral, um líquido real difere mais do ideal do que um gás real. Para gás ideal,  $\varphi_i^{\nu} \cong 1$  e para um líquido ideal  $\gamma_i = 1$ . Combinando essas duas equações chega-se à lei de Raoult. Assim, para pressões baixas e moderadas, quando é possível considerar a fase vapor como ideal, o coeficiente de fugacidade da fase vapor se aproxima da unidade, e a principal diferença com a lei de Raoult é o  $\gamma_i$ . Se o coeficiente de atividade for maior que um, o sistema apresenta desvio positivo em relação à lei de Raoult, e se menor que um, apresenta desvio negativo.

#### 2.3.3 Escolha do método para representação do ELV

No Aspen Plus®, cada método de cálculo de propriedades de equilíbrio é baseado em um desses dois métodos (método das equações de estado e o método do coeficiente de atividade). O método do equilíbrio de fases, determina como as outras propriedades termodinâmicas, como as entalpias e volumes molares, serão calculados.

O método de coeficiente de atividade é a melhor maneira de representar misturas líquidas altamente não-ideais a baixas pressões, quando são disponíveis dados experimentais de ELV. Nesse caso, pode-se fazer uma estimativa ou obter parâmetros binários a partir de dados experimentais de equilíbrio de fases (Aspen Plus®, 2006).

Nesse trabalho, em função da forte não-idealidade da fase líquida e baseado nos dados de ELV da mistura OE + água disponíveis na literatura, será utilizado o método de coeficiente de atividade para o cálculo das propriedades de equilíbrio, uma vez que as pressões de trabalho são moderadas e não influenciam significativamente nas propriedades da fase líquida. Como no sistema analisado há a presença de gases, será utilizada a Lei de Henry para modelagem da solubilidade desses gases na fase líquida.

No simulador Aspen Plus®, estão disponíveis diversos modelos para obtenção dos coeficientes de atividade da fase líquida, entre eles: Wilson, NRTL e UNIQUAC, para os quais parâmetros binários estão disponíveis em seu banco de dados para a mistura OE + água. Para uso desses parâmetros binários, deve-se atentar para o intervalo de temperatura e pressão. O uso para condições de temperatura e pressão muito diferentes dos dados experimentais de equilíbrio utilizados para gerar os parâmetros deve ser feito com cautela. Para este trabalho em função de experiência prévia, optou-se pela utilização do modelo de Wilson, que está mostrado a seguir.

#### 2.3.3.1 Modelo de Wilson

O modelo de Wilson está baseado no conceito da composição local, ao invés do conceito da composição global da mistura. Tal conceito considera certa ordem na orientação das moléculas do líquido (*non random*) e não uma orientação aleatória. Esse conceito foi introduzido por Wilson (1964) e modificado por Prausnitz (1967).

O modelo de Wilson é indicado para representar o ELV de soluções líquidas fortemente não ideais, porém miscíveis e não é adequado para soluções em que pode ocorrer formação de duas fases líquidas.

16

A equação de Wilson é dada por:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left( \sum_j A_{ij} x_j \right) - \sum_j \frac{A_{ji} x_j}{\sum_k A_{jk} x_k}$$
(2.3-7)

No Aspen Plus®, considera-se que *Aij* varia com a temperatura de acordo com a eq. 2.3-8, a seguir:

$$\ln A_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln T + d_{ij}T$$
(2.3-8)

Onde  $a_{ij} \neq a_{ji}$ ;  $b_{ij} \neq b_{ji}$ ;  $c_{ij} \neq c_{ji}$  e  $d_{ij} \neq d_{ji}$ , e os parâmetros binários  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$ ,  $c_{ij}$  e  $d_{ij}$  são determinados por ajuste a partir de dados de ELV.

#### 2.3.4 Fugacidade de referência da fase líquida

No Aspen Plus® a fugacidade de referência da fase líquida  $f_i^{0,l}$  pode ser calculada por três diferentes formas (Prausnitz et al,1986):

a. <u>Solventes</u>: O estado de referência para um solvente é definido como o componente puro no estado líquido à temperatura e pressão do sistema.

A fugacidade da fase líquida de referência  $f_i^{0,l}$  é calculada por:

$$f_i^{0,l} = \varphi_i^{0,\nu} \left( T, p_i^{0,l} \right) p_i^{0,l} \theta_i^{0,l}$$
(2.3-9)

O fator de Poynting  $\theta_i^{0,l}$  é calculado pela eq. 2.3-10. Representa o efeito da pressão na fase líquida entre o estado de saturação e a pressão do sistema.

Para baixas pressões o fator de correção de Poynting é aproximadamente um, e pode ser ignorado.

$$\theta_i^{0,l} = \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{P_i^{0,l}}^{P} V_i^{0,l} dP\right)$$
(2.3-10)

b. <u>Gases dissolvidos</u> – Para o caso de gases dissolvidos, que estão em condições supercríticas à temperatura e pressão do sistema, a pressão de vapor do componente puro não têm sentido e não pode ser usada como fugacidade de referência. O estado de referência para um gás dissolvido é a diluição infinita, à temperatura e pressão da mistura. A fugacidade de referência da fase líquida f<sub>i</sub><sup>0,1</sup> fica equivalente à constante de Henry (H<sub>i</sub>) para o componente *i* na mistura. No processo de produção de óxido de etileno estão contidos no gás de reciclo os seguintes gases: O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> e CO<sub>2</sub>.

Componente	Fórmula química	Massa molar	Тс ( К )	Pc(bar)
Oxigênio	O <sub>2</sub>	32,00	154	50
Nitrogênio	$N_2$	28,02	126	34
Etileno	$C_2H_4$	28,05	283	51
Etano	$C_2H_6$	30,07	305	49
Metano	$CH_4$	16,04	191	46
Argônio	Ar	39,94	151	49
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	44,01	304	74

Tabela 2.2 – Propriedades dos gases presentes no gás de reciclo (Perry et al., 1985)

O coeficiente de atividade  $\gamma_i$  é convertido para o estado de referência de diluição infinita através da relação:

$$\gamma_i^0 = (\gamma_i / \gamma_i^\infty) \tag{2.3-11}$$

Pela definição do coeficiente de atividade do estado de referência do componente *i* ( $\gamma_i^0$ ), seu valor se aproxima da unidade para  $x_i$  próximo de zero. A relação de equilíbrio para gases dissolvidos torna-se:

$$\varphi_i^v y_i p = x_i \gamma_i^0 H_i$$
(2.3-12)

Para o cálculo de  $H_i$ , é necessário fornecer a constante de Henry do componente gás dissolvido *i* para cada solvente subcrítico.

A constante de Henry para cada componente depende apenas da temperatura e dos constituintes (par soluto + solvente) da mistura. Seus valores são normalmente obtidos a partir de dados experimentais.

c. <u>Usando correlações empíricas:</u> A fugacidade do estado de referência nesse caso, é calculada utilizando uma correlação empírica, ajustada a dados experimentais, como por exemplo Chair-Prausnitz.

## 2.4 Colunas de recheio

Os recheios são geralmente classificados em dois tipos principais:

<u>Recheio Randômico</u>: são peças com dimensões e características geométricas definidas, que são empacotadas aleatoriamente no interior da coluna.

<u>Recheio estruturado</u>: são peças ou corpos feitos de telas ou folhas corrugadas perfuradas que são instaladas numa determinada ordem no interior da coluna.

Os recheios randômicos apresentam menor custo por unidade de volume e instalação mais simples. Por outro lado, são menos eficientes que os estruturados, tanto quanto à altura equivalente a um estágio teórico, como à perda de carga por estágio e formação de caminhos preferenciais.

Para permitir a colocação do recheio randômico ou estruturado no interior da coluna e garantir o desempenho esperado (capacidade hidráulica e eficiência de separação), são também necessários diversos acessórios, geralmente fornecidos pelo fabricante do recheio. Esses itens são conhecidos como internos, sendo: distribuidores e redistribuidores de líquido, grades suporte, grades de retenção, limitadores de leito, coletores, separadores de gotas ou coalescedores, câmaras de *flash* e outros dispositivos especiais necessários de acordo com a aplicação.

Entre os internos, o que merece maior destaque são os distribuidores e redistribuidores. A qualidade de distribuição do líquido pelo recheio em uma coluna é um dos principais fatores, se não for o principal, para se obter o desempenho esperado. Os distribuidores de líquido tiveram uma evolução tecnológica muito grande nos últimos anos, principalmente em função dos recheios estruturados que necessitam de boa qualidade de distribuição e da utilização de recheio em colunas de grande diâmetro.

Na prática, de acordo com a experiência na Oxiteno e pelo contato com outras empresas, a grande maioria dos problemas operacionais em colunas de recheio, ou seja, de não atingimento do desempenho esperado, estão relacionados aos distribuidores.

#### 2.4.1 Verificação de uma Coluna de Recheio

A verificação de uma coluna de recheio envolve considerações ligadas à fluidodinâmica e ao desempenho (eficiência de separação) do equipamento, que por sua vez estão relacionadas com as dimensões físicas do equipamento, com as características dos internos e das substâncias envolvidas, com as condições operacionais (P, T, composição, vazões, etc.) e com a separação desejada.

Os principais itens a serem verificados em uma coluna de recheio são a capacidade hidráulica e o desempenho da separação.

#### a) Capacidade hidráulica

Numa torre recheada operando com uma determinada vazão de líquido, há um limite máximo para a vazão do gás. A partir desse ponto, a retenção de líquido aumenta fortemente com a vazão de gás, causando a inundação (*flooding*) da coluna. A velocidade do gás correspondente a esse limite é chamada velocidade de inundação (Navaes e Lacerda, 1988).

A capacidade do recheio está diretamente ligada à perda de carga e é limitada pela retenção de líquido no leito, que a partir de um determinado nível de carga, se torna suficiente para preencher os espaços vazios do recheio.

A perda de carga é um fator importante na verificação hidráulica de colunas de recheio, sendo um dos critérios para estabelecer a capacidade máxima de operação. A verificação da capacidade hidráulica está ligada à verificação do diâmetro da coluna.

De acordo com Navaes e Lacerda (1988), a perda de carga recomendada para colunas de recheio deve ser de 8 a 64 mm H<sub>2</sub>O/m de altura de recheio. Abaixo do limite inferior a eficiência de separação torna-se baixa e acima do limite superior opera-se próximo da condição de inundação. Esses valores variam para cada tipo de recheio.

A torre deve operar na região de carga de 40 a 80% da inundação, isto é, a coluna deve operar na área ótima para que a eficiência de transferência de massa seja maximizada.

A capacidade dos distribuidores geralmente está ligada à verificação do nível de líquido dos distribuidores. Geralmente, nos desenhos dos distribuidores fornecidos pelos fabricantes é informado o intervalo de vazão de líquido de projeto.

No caso de verificação de colunas existentes, o conhecimento operacional da coluna, obtido via o acompanhamento de processos é muito importante. Por exemplo, o conhecimento do fluido manuseado, se este possui partículas em suspensão, se tem tendência à incrustação ou a formação de espuma. Essas particularidades do fluido manuseado podem afetar a capacidade hidráulica e o desempenho da separação, e quando não considerados no projeto, podem provocar grandes problemas operacionais e perdas de produtividade.

#### b) Desempenho da separação

As duas formas principais para expressar o desempenho da separação de um leito de recheio são a *NTU* (Número de Unidades de Transferência) necessárias para efetuar uma determinada separação e o *HETP* (*Height Equivalent to a Theoretical Plate*) ou *AEPT* (Altura equivalente a um prato teórico).

A sistemática mais usada, ainda hoje, para o cálculo da altura de uma torre de destilação recheada usa o conceito de *HETP* (Navaes e Lacerda, 1988). A forma de expressar o desempenho de um recheio através da *HETP* é geralmente preferida por que:

- os fabricantes de recheio costumam fornecer metodologias simplificadas para estimativa do *HETP*;
- o número de estágios teóricos que geralmente é fornecido pelos simuladores de processo, pode ser aplicado diretamente para colunas de recheio, permitindo fazer comparações diretas com colunas de pratos;
- é mais adequado para sistemas multicomponentes, onde o conceito de NTU é mais difícil de aplicar.

O conceito de *NTU* permite uma análise em termos de coeficientes de transferência de massa, podendo ser mais adequado para desenvolver modelos mais fundamentais. O *NTU* é interessante para avaliar colunas existentes, sem a utilização de simuladores de processo.

Neste trabalho, em função da utilização do simulador de processos Aspen Plus® e por ser uma prática mais comum na Oxiteno, será utilizado o conceito de *HETP* para verificação das colunas de recheio.

O *HETP* ou *AEPT*, que correspondem à altura de uma seção contínua de recheio equivalente a um estágio teórico, é definido pela equação abaixo:

$$HETP = \frac{Z}{N}$$
(2.4-1)

No caso de projeto de colunas novas, chega-se à altura requerida de recheio multiplicando-se o *HETP* pelo número de estágios teóricos. No caso de colunas existentes, é possível obter o *HETP* a partir da divisão da altura do leito de recheio da coluna (Z) pelo número de estágios teóricos obtidos por um simulador.

A coleta do líquido e sua redistribuição no topo de cada seção são muito importantes para se obter o máximo desempenho da separação possível para cada tipo de recheio.

Os fabricantes de recheio geralmente disponibilizam métodos simplificados, largamente utilizados pela indústria, que permitem uma estimativa rápida do *HETP*, mas devem ser utilizados com cuidado, pois geralmente são indicados para condições específicas.

#### 2.4.2 Cálculo estimativo do *HETP* para recheio IMTP®

Existem poucas correlações confiáveis capazes de estimar a altura efetiva de um recheio correspondente a um estágio teórico. Para recheios randômicos foram propostas regras simples obtidas empiricamente que geralmente dão resultados equivalentes aos obtidos com os modelos teóricos. Outras regras são baseadas na pressão de operação e nas propriedades do fluido.

Kister (1992) reportou o modelo proposto por Strigle (1987) para colunas de destilação com pressão de operação entre 0,4 e 6 bar:

$$HETP = 0,3048 \exp[n_H - 0,187 \ln(\sigma) + 0,213 \ln(\mu_L)]$$
(2.4-2)

Restrições:

4 <  $\sigma$  < 36 ( dyn/cm ) 0,08 <  $\mu_L$  < 0,83 (cP) 0,6 <  $\lambda$  < 1,8

Com a constante  $n_H$  obtida da Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Valores de n <sub>H</sub> para a eq. 2.4-2			
Recheio	IMTP 25	IMTP 50	
Constante n <sub>H</sub>	1,1308	1,5686	
A Koch-Glitsch, um dos fabricantes do recheio IMTP®, disponibiliza através de um boletim técnico KGIMTP-2 2M1303E (2003) uma metodologia para estimar o *HETP* para colunas a partir das condições de operação, das propriedades dos fluidos e das dimensões do recheio.

$$HETP = A \left[ \frac{\sigma}{20} \right]^{-0.16} [1,78]^{\mu_l} \text{ para } \mu_L \le 0,4$$
 (2.4-3)

$$HETP = B \left[ \frac{\sigma}{20} \right]^{-0.19} \left[ \frac{\mu_L}{0.2} \right]^{0.21} \text{ para } \mu_L > 0.4$$
 (2.4-4)

Este modelo considera sistema não espumante e distribuição uniforme do líquido e do vapor, com as constantes  $A \in B$  obtidas da Tabela 2.4 e as seguintes restrições :

 $0,07 \le \mu_L \le 3,0$  (cP)  $\alpha < 3$  $3 \le \sigma \le 73$  (dyn/cm)

Tabela 2.4 - Valores	de A e B para	cálculo do <i>HE</i>	<i>TP</i> de recheio	IMTP (Koch-Glitsch, 2003)
	Recheio	A	В	
		m	m	

Recheio	A	D	
	m	m	_
			_
IMTP 15	0,272	0,296	
IMTP 25	0,330	0,366	
IMTP 40	0,401	0,439	
IMTP 50	0,526	0,579	
IMTP 60	0,616	0,678	
IMTP 70	0,758	0,827	

# 2.4.3 Cálculo estimativo do HETP para recheio Mellapack 250X

Para estimativa inicial do *HETP* para o recheio *Mellapack* 250X da coluna de *stripping*, utilizou-se o método indicado pela Sulzer, fabricante do recheio, obtido da Figura 2.5 a partir do valor do F obtido a partir da eq. 2.4-5.

$$F = w_V \sqrt{\rho_V} \tag{2.4-5}$$



Figura 2.5 – HETP para recheio Mellapack 250X (Sulzer)

# 2.5 Eficiência

Um prato ideal ou um estágio teórico de separação, ou simplesmente estágio teórico, pode ser definido como um sistema que, operando em regime estacionário, produz em cada prato uma corrente de líquido em equilíbrio com uma corrente de vapor, quando alimentado com pelo menos uma corrente cujos componentes estão perfeitamente misturados. Essa definição não limita o número de correntes de alimentação, nem o seu estado físico. Também não requer que a operação seja adiabática.

Já em um prato real, o tempo de residência não é suficiente para que o vapor e o líquido atinjam o equilíbrio termodinâmico. A transferência de massa e de calor não é completa, e a temperatura do vapor de saída do prato é usualmente superior à temperatura de saída do líquido do prato.

O conceito de estágios de equilíbrio considera que as correntes de saída do prato de destilação estão em equilíbrio líquido vapor, saindo do estágio na mesma temperatura e na composição de equilíbrio. Dessa forma, faz-se necessária a introdução do conceito de eficiência na coluna de destilação para corrigir essa hipótese de equilíbrio termodinâmico.

Assim, a eficiência de um prato real representa uma medida do quanto se aproxima de um estágio de equilíbrio termodinâmico, sendo um dos parâmetros mais importantes na simulação / projeto de uma coluna de destilação.

Em uma coluna ideal, considera-se que a fase líquida e a fase vapor atingem o equilíbrio termodinâmico, ou seja, nesse caso tem se eficiência igual a 1,0 ou 100%.

A eficiência de uma bandeja em uma coluna de pratos é afetada por uma série de fatores, ligados às dimensões físicas da coluna (geometria e projeto do prato, má distribuição do líquido ou do vapor ao longo da bandeja, altura e comprimento do vertedouro, espaçamento das bandejas, fração de área aberta, diâmetro do furo ou da válvula arraste de líquido e vapor), condições operacionais (pressão e temperatura de operação, vazões das correntes de líquido e vapor) e das propriedades dos fluidos (composição, volatilidade relativa dos componentes da mistura, viscosidade, tensão superficial, tendência de formação de espuma, etc.).

Assim, fatores hidráulicos podem afetar fortemente a eficiência, em especial o arraste de líquido pelo vapor (*flooding*), de vapor pelo líquido (por exemplo pela formação de espuma) e pela existência de gotejamento nas bandejas (*weeping* ou choro), geralmente ocasionados por operar a coluna fora da condição de projeto, ou por exemplo, pela contaminação com algum produto que aumente a tendência a formação de espuma, entre outros.

A eficiência global (*EG*) de uma coluna de destilação é definida como a relação entre o número de estágios teóricos de equilíbrio (*N*) e o número de pratos reais ( $N_R$ ) ou número de pratos da coluna necessários para obter a mesma separação.

$$EG = N/N_R \tag{2.5-1}$$

Assim, o número de estágios reais é determinado pela Equação 2.5-1 a partir do número de estágios teóricos de equilíbrio.

Existem diversas formas de definição de eficiência, sendo a mais utilizada na indústria a eficiência de Murphree ( $EM_{n,i}$ ), que para um componente *i* no prato *n* é definida como:

$$EM_{n,i} = \left(\frac{y_{n,i} - y_{n-1,i}}{y_{n,i}^* - y_{n-1,i}}\right)$$
(2.5-2)

Onde:

 $y_{n,i}$  = fração molar de um componente *i* na saída do estágio *n* 

 $y_{n-1,i}$  = fração molar do mesmo componente *i* na saída do estágio anterior *n*-1

 $y_{n,i}^*$  = fração molar do mesmo componente *i* correspondente ao equilíbrio no estágio *n*, de fração molar na fase líquida  $x_{n,i}$ 

Em função da variação das condições de operação e / ou das dimensões físicas / tipos de internos em cada região da coluna, pode-se obter eficiências diferentes em cada região da coluna. Para que seja possível aplicar eficiências diferentes ao longo de cada seção da coluna, é necessário que se possam obter informações não só do início e fim dessa seção, como composição das correntes de entrada e saída, mas informações internas da coluna, como por exemplo: perfil de temperatura, composição de algum estágio intermediário, etc..

Em termos práticos, costuma-se utilizar eficiência média por secção da coluna, pois geralmente só se dispõe das composições das correntes de alimentação e de retirada.

Não existem correlações teóricas suficientemente desenvolvidas que permitam estimar a eficiência de pratos de colunas de destilação de forma confiável para todo tipo de aplicação.

A correlação empírica mais conhecida é a proposta por O'Connell (1946):

$$E_G = 0.492 ((\mu_L \alpha)^{-0.245})$$
(2.5-3)

A correlação de O'Connell (1946) foi desenvolvida com base em dados obtidos em colunas de pratos com calotas. Para colunas de pratos valvulados e perfurados ela é ligeiramente conservativa. A utilização de correlações empíricas pressupõe que a coluna esteja operando em condições hidráulicas satisfatórias.

Outra correlação que também pode ser utilizada é a proposta por Barros e Wolf (1997):

$$Eff(i) = 38,5309 \left[ \frac{k_i \rho_i D_i MW}{c p_i (\mu_i)^2} \right]^{-0.04516}$$
(2.5-4)

No caso deste trabalho, por se tratar de colunas existentes com número de pratos ou altura de recheio já definidos, se buscará obter uma simulação que represente cada coluna, visando obter o número de estágios teóricos de cada coluna, e conseqüentemente a eficiência real de cada coluna. Por esse motivo, não se aprofundou mais em métodos de estimativa de eficiência.

# 2.6 Coluna de pratos - Inundação

A inundação de uma coluna ou *Flooding*, como é normalmente mais conhecido, corresponde ao acúmulo excessivo de líquido no interior da coluna. A inundação geralmente é devido aos seguintes fatores:

## a) Inundação por arraste de líquido

Em condições de alta vazão relativa de vapor, tem-se um aumento de formação de gotículas sobre a superfície do líquido na bandeja, na forma de um *spray* de gotículas. Essas gotículas podem ser arrastadas para o prato de cima em vez de fluir para o prato de baixo, piorando a eficiência. No caso extremo, pode-se ter uma quantidade muito grande de líquido arrastado, causando a inundação da coluna.

A inundação por arraste de líquido ocorre quando a velocidade do vapor excede a velocidade de separação das gotículas de líquido arrastadas por ele. A velocidade de inundação ( $V_{flood}$ ) é determinada por:

$$v_{flood} = C_{SB} \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}}$$
(2.6-1)

## b) Inundação por retenção de líquido

A Retenção de líquido no *downcomer* pode aumentar em conseqüência de: alta perda de carga no prato, vazão excessiva de líquido e por formação de espuma. A inundação por retenção de líquido no *downcomer* ocorre quando a altura de líquido aerado no downcomer excede o espaçamento entre os pratos.

# 2.7 Dados de equilíbrio líquido-vapor

Apesar de a mistura OE + água ser muito conhecida na indústria e do OE ser um produto largamente produzido em diversos países do mundo, pelo fato de ser um intermediário de síntese muito importante, a obtenção de dados de ELV em condições próximas às reais de operação é dificultada pelo fato de o OE ser muito reativo com a água, em especial a temperaturas acima de acima de 90°C, além de o OE ser um produto perigoso. Os dados de ELV disponíveis na literatura, estão em sua maioria, em pressões e temperaturas próximas às da ambiente.

Estão mostrados a seguir, os dados de ELV para a mistura OE + água encontrados na literatura:

MC Cormack e Chenier (1955) reportaram dados Pxy para as temperaturas de 10 e 20°C mostrados na Tabela 2.7.

T = 10°C			$T = 20^{\circ}C$		
P(mmHg)	<i>x</i> <sub>1</sub>	<b>У</b> 1	P (mmHg)	<i>x</i> <sub>1</sub>	<i>У</i> 1
41,1	0,0082	0,777	92,80	0,0132	0,8110
61,5	0,0133	0,847	152,20	0,0231	0,8930
88,2	0,0199	0,918	167,00	0,0261	0,9070
132,2	0,0305	0,954	233,50	0,0347	0,9250
209,8	0,0498	0,957	295,20	0,0453	0,9440
228,6	0,0557	0,967	317,30	0,0501	0,9410
301,3	0,0752	0,977	360,60	0,0568	0,9460
			450,90	0,0760	0,9590
			474,30	0,0819	0,9700
			554,80	0,1010	0,9790
			590,70	0,1110	0,9680
			686,80	0,1419	0,9760

Tabela 2.7 – Dados ELV OE-água a 10°C e a 20°C (MC Cormack e Chenier, 1955)

Gilliespie et al. (1985), publicaram dados isotérmicos para temperaturas de 10 e 25°C mostrados na Tabela 2.8.

<i>T</i> = 10°C	;	<i>T</i> = 25°C	;
<i>x</i> <sub>1</sub>	P(kPa)	<i>x</i> <sub>1</sub>	P(kPa)
1,0000	101,08	1,0000	173,78
0,8971	95,35	0,7394	158,40
0,8480	93,49	0,6592	156,20
0,7977	92,25	0,5480	152,90
0,7469	91,36	0,5337	154,30
0,7002	90,67	0,4986	151,90
0,6432	89,91	0,3973	149,30
0,5911	89,29	0,3919	150,60
0,5422	88,74	0,2997	144,40
0,5287	88,11	0,2014	132,00
0,5020	88,25	0,0987	90,74
0,4880	87,56	0,0616	63,09
0,4580	87,63	0,0224	26,54
0,3949	86,46	0,0110	14,55
0,3121	84,46		
0,1796	72,74		
0,0886	47,02		
0,0496	27,72		
0,0353	20,48		
0,0231	13,03		
0,0129	7,72		
0,0086	5,03		
0,0043	3,38		

Tabela 2.8 - Dados isotérmicos para a mistura OE-água (Gilliespie et al., 1985)

Baseado no trabalho de Gillespie et al. (1985), Sherman et al. (1996) apresentaram o coeficiente de atividade do OE em água como sendo 6,23 para diluição infinita a 25°C e pressão atmosférica.

Kirk-Othmer (1979) apresentou dados de temperatura de bolha para soluções aquosas OE-água (dados Tx) publicados pela Union Carbide Corporation (1973).

Óxido de	e etileno	Temperatura de bolha
%peso	%mol	°C
0	0,000	100
2,5	0,010	70
5	0,021	58
10	0,043	42,5
15	0,067	38
20	0,093	32
30	0,149	27
40	0,214	21
50	0,290	19
60	0,380	16
70	0,488	15
80	0,621	13
90	0,786	12
100	1,000	10,4

<u>Tabela 2.9</u> - Temperatura de bolha da mistura OE + água na pressão atmosférica (Union Carbide Corporation, 1973)

No *ethyleneoxide* (2007) estão disponíveis dados de equilíbrio na forma de desvio da Lei de Raoult (ver Figuras 2.6 e 2.7) para pressões totais do sistema entre 17 e 65 psia (1,17 e 4,48 bar).

Como os dados disponíveis nas Figuras 2.6 e 2.7 são para baixas pressões, pode-se considerar a fase vapor como ideal e, desta forma, o desvio da Lei de Raoult indicado nesses gráficos pode ser aproximado para o coeficiente de atividade da fase líquida. Esses dados têm a vantagem de fornecer informações para pressões e temperaturas diferentes, e mais próximas das de operação. Esses dados são muito interessantes por indicarem o desvio da idealidade para composição de 0 a 100% de OE e por fornecerem valores do coeficiente de atividade para um maior intervalo de temperaturas. Mas, por outro lado, não foi fornecida referência, e provavelmente foram estimados por algum modelo termodinâmico, não tendo indicação de utilização de dados experimentais para ajuste de parâmetros.

Assim, pela analise das Figuras 2.6 e 2.7, verifica-se que o Sistema de Recuperação de Óxido que opera com concentrações de OE em água na fase líquida de 0 a 10 mol%, pode ter valores do coeficiente de atividade próximo de um para água e entre 5 e 8 para o OE, confirmando a forte não idealidade da fase líquida.



Figura 2.6 – Desvio da Lei de Raoult para a mistura OE + água (ethyleneoxide, 2007)



Figura 2.7 – Desvio da Lei de Raoult para a mistura OE + água (ethyleneoxide, 2007)

# 3. Metodologia

Com a utilização de simuladores de processo cada vez mais acessíveis, não é muito difícil obter a simulação de um sistema desse tipo (absorção e *stripping*), contudo a confiabilidade dos resultados é mais difícil de validar.

Desta forma, uma etapa muito importante da simulação é a escolha do modelo termodinâmico e a definição dos parâmetros a serem utilizados na simulação de maneira mais confiável possível. A escolha inadequada de um modelo ou de algum parâmetro, pode levar a erros consideráveis ou a se obter uma simulação que funcione apenas para a condição de operação analisada, não servindo para avaliar condições de operação diferentes.

Pelo conceito de estágio de equilíbrio, pode-se dividir a verificação ou projeto de coluna de destilação em três partes principais:

a) Modelos e dados termodinâmicos necessários para estimar a composição dos componentes em equilíbrio;

 b) Número de estágios de equilíbrio necessários para efetuar uma determinada separação;

c) Número de estágios de equilíbrio reais ou altura necessária de recheio em uma coluna.

No caso de colunas de pratos (ou bandejas) utiliza-se o conceito de eficiência, como relação entre o número de pratos da coluna e o número de estágios teóricos obtidos pela simulação.

No caso de colunas de recheio, normalmente utiliza-se o conceito de *HETP*, com a definição da altura do leito para obter o número de estágios de equilíbrio necessários. Mas mesmo para colunas de recheio, também se costuma utilizar o conceito de eficiência como uma prática de simulação, uma vez que, muitas vezes, se obtém na prática *HETP* muito maiores que os previstos para determinado tipo de recheio. Utilizando o *HETP* estimado pelos métodos fornecidos pelo fabricante do recheio na simulação com o uso de um rendimento,

como artifício de simulação, foi possível obter por simulação resultados mais realistas, quando comparado e validado com dados industriais. E desta forma, fazer com que a simulação obtenha resultados efetivamente próximos aos obtidos na unidade industrial. Porém, este artifício deve ser utilizado com cautela, pois dependendo do caso, este ajuste pode ser válido apenas para um determinado ponto de operação, podendo levar a resultados insatisfatórios para a representação de condições de operação diferentes.

Os dados experimentais de ELV contidos no capítulo anterior foram utilizados para a validação do modelo e dos parâmetros binários a serem utilizados na simulação, e os dados de planta serão utilizados para ajuste da eficiência dos pratos ou do HETP das colunas analisadas.

Outro ponto importante, é a qualidade dos dados medidos na planta utilizados, cuja validação não será abordada neste trabalho.

# 3.1 Definição do problema

Representar o desempenho operacional industrial das colunas de Absorção, *Stripping* e Reabsorção de OE da unidade de óxido da Oxiteno Mauá.

A <u>coluna de Absorção</u> de óxido tem como objetivo absorver na água de reciclo o OE contido no gás de reciclo, de forma que o teor de OE no GR de saída dessa coluna seja mínimo.

A <u>coluna de Stripping</u> de óxido tem como objetivo remover todo o óxido contido na água de reciclo rica (saída de fundo da absorvedora), para obter a água no fundo praticamente isenta de óxido com o menor consumo de energia possível. O consumo de energia depende da vazão de água de reciclo utilizada na absorção do óxido na coluna de absorção, do perfil de temperatura na coluna de *stripping* e da recuperação de calor da corrente de fundo da coluna de *stripping*.

A <u>coluna de Reabsorção</u> de óxido tem como objetivo reabsorver todo óxido em água e a eliminação dos não condensáveis pelo topo, sem perda de óxido de etileno pelo topo.

Na Tabela 3.1, é apresentado um resumo das condições de operação (faixa operacional) das colunas a serem simuladas.

Faixa de operação		Coluna de Absorção	Coluna de Stripping	Coluna de Reabsorção
Temperatura	°C	20 a 100	60 a 130	20 a 70
Pressão	bar abs	16 a 21	1 a 2	1 a 2
Teor de OE na fase líquida	% mol	0 a 5	0 a 5	0 a 10
Teor de OE na fase vapor	% mol	0 a 5	0 a 70	0 a 90

Tabela 3.1 – Resumo das condições de operação das colunas a serem estudas

Pela análise da Tabela 3.1, verifica–se que é importante que o modelo tenha uma boa representação do coeficiente de atividade para teores de OE na fase líquida de 0 a 10 %mol.

Os dados disponíveis na literatura de ELV da mistura OE + água estão em sua maioria com pressão e temperaturas próximas da ambiente. No entanto, em uma das colunas avaliadas tem-se a pressão de operação moderada e em outra temperatura da ordem de 100°C.

# 3.2 Validação do modelo e escolha dos parâmetros binários

Uma das etapas mais importantes na simulação desse sistema é a validação do modelo e dos parâmetros binários a serem utilizados para representação do ELV, em função da forte não-idealidade da fase líquida.

Nessa seção, será feita uma comparação entre os dados experimentais disponíveis (ver seção 2.7) com os resultados obtidos utilizando o modelo de Wilson com diferentes parâmetros binários. Na Tabela 3.2, estão indicados os parâmetros binários para o par OE – água disponíveis no banco de dados do Aspen Plus® (VLE-LIT, VLE-IG, VLE-RK e VLE-HOC), e também os parâmetros binários AJUST, que foram obtidos pelo ajuste dos dados do *ethyleneoxide*, 2007 (Figuras 2.6 e 2.7).

Fonte	VLE-LIT	VLE-IG	VLE-RK	VLE-HOC	AJUST
Parâmetros					
aij	1,0162	0	0	0	0
aji	-1,0162	0	0	0	0
bij	-1085,702	-5289,8711	-5296,124	-5309,0557	-594,37
bji	0,7926	-273,5943	-279,7448	-283,0127	-455,37
cij	0	0	0	0	0
cji	0	0	0	0	0
dij	0	0	0	0	0
dji	0	0	0	0	0
Tlower	25	5	5	5	41
Tupper	25	50	50	50	122

Tabela 3.2 - Parâmetros binários para o par OE-água

Sendo:

VLE-LIT – contém parâmetros binários para Wilson, NRTL e UNIQUAC com gás ideal como equação de estado para fase vapor, obtidos da literatura para mais de 1000 pares de componentes. Para aplicações ELV utilizando o banco de dados Dortmund.

VLE-IG – contém parâmetros binários para Wilson, NRTL e UNIQUAC com gás ideal como equação de estado para fase vapor. Desenvolvido pela AspenTech para aplicações de ELV utilizando o banco de dados Dortmund.

VLE-RK – contém parâmetros binários para Wilson, NRTL e UNIQUAC com Redlich-Kwong como equação de estado para fase vapor. Desenvolvido pela AspenTech para aplicações de ELV utilizando o banco de dados Dortmund.

VLE-HOC – contém parâmetros binários para Wilson, NRTL e UNIQUAC com Hayden-O'Connell como equação de estado para fase vapor. Desenvolvido pela AspenTech para aplicações de ELV utilizando o banco de dados Dortmund.

AJUST – parâmetros binários ajustados utilizando os dados publicados no *ethyleneoxide* (2007) e o simulador Aspen Plus® para o ajuste.

A seguir é apresentado uma comparação entre os resultados obtidos pelo Aspen Plus® utilizando os diferentes parâmetros binários mostrados na Tabela 3.2 e os dados de ELV disponíveis na literatura.

#### 3.2.1 Coeficiente de atividade para diluição infinita a 25 °C

Na Tabela 3.3, estão mostrados os valores obtidos para o coeficiente de atividade à diluição infinita para o OE utilizando o modelo de Wilson, com os diferentes parâmetros binários disponíveis, e o desvio obtido em relação ao dado apresentado por Sherman et al. (1996).

Modelo	Parâmetros binários	Coeficiente de atividade OE	Desvio %
Dado de referência		6,23	
Wilson	VLE-LIT	6,97	12
Wilson	VLE-IG	6,80	9
Wilson	VLE-RK	6,95	12
Wilson	VLE-HOC	7,02	13
Wilson	AJUST	10,93	75

Tabela 3.3- Coeficiente de atividade do OE em água para diluição infinita a 25°C

Pela análise dos resultados verifica-se uma representação razoável, com erro de aproximadamente 10% em relação ao valor de referência, exceto para os parâmetros AJUST, que apresentou um desvio de 75%.

## 3.2.2 Dados Pxy reportados por MC Cormack e Chenier (1955)

Nas Figuras de 3.1 a 3.4 faz-se uma comparação entre os dados experimentais reportados por MC Cormack e Chenier (1955), e os resultados obtidos utilizando o modelo de Wilson com os diferentes parâmetros binários e pelo modelo ideal.

Pela análise dos resultados obtidos indicados nas Figuras 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4, observa-se que o modelo de Wilson com os quatro diferentes parâmetros binários disponíveis no banco de dados do Aspen Plus® (VLE-LIT, VLE-IG, VLE-RK e VLE-HOC) forneceram uma boa representação. Já os parâmetros binários AJUST obtiveram representação um pouco pior, com desvio mais acentuado para os diagramas Px (Figura 3.3 e 3.4). O modelo ideal não obteve boa representação.



Figura 3.1 – Diagrama xy para a mistura OE-água a 10°C e 101,3 kPa (1 atm)



Figura 3.2 – Diagrama xy para a mistura OE-água a 20°C e 101,3 kPa (1 atm)







Figura 3.4 – Diagrama Px para a mistura OE-água a 20°C

## 3.2.3 Dados Pxy reportados Gilliespie et al., 1985

Nas Figuras 3.5 e 3.6 faz-se uma comparação entre os dados experimentais publicados por Gilliespie et al. (1985) e os resultados obtidos utilizando o modelo de Wilson com os diferentes parâmetros binários e pelo modelo ideal.



Figura 3.5 – Diagrama Px para a mistura OE-água a 25°C



Figura 3.6 – Diagrama Px para a mistura OE-água a 10°C.

Pela análise dos resultados obtidos, indicados nas Figuras 3.5 e 3.6, observa-se que o modelo de Wilson com os quatro diferentes parâmetros binários disponíveis no banco de dados do Aspen Plus® (VLE-LIT, VLE-IG, VLE-RK e VLE-HOC) forneceram uma boa representação para teores de OE na fase líquida de até 10 mol%. Já com os parâmetros binários AJUST não se obteve bons resultados para essa faixa de composição. O modelo ideal não obteve boa representação.

Para teores acima de 40 mol% de OE os parâmetros binários AJUST obtiveram uma melhor representação que as outras fontes de parâmetros binários.

# 3.2.4 Dados Tx publicados por Union Carbide Corporation (1973)

Nas Figuras 3.7a e 3.7b faz-se uma comparação entre os dados de temperatura de bolha para soluções aquosas OE-água (dados Tx) publicados pela Union Carbide Corporation - Brochure F-7618 (1973) e os resultados obtidos utilizando modelo de Wilson com os diferentes parâmetros binários disponíveis e para modelo ideal.



Figura 3.7a – Temperatura de bolha para a mistura OE-água a 101,3 kPa (1 atm)



Figura 3.7b - Temperatura de bolha para a mistura OE-água a 101,3 kPa (1 atm)

Pela análise dos resultados obtidos indicados nas Figuras 3.7a e 3.7b, observa-se que o modelo de Wilson com as quatro diferentes fontes de parâmetros binários disponíveis no Aspen Plus® obtiveram resultados muito semelhantes entre si com representação razoável. Observa-se uma diferença na temperatura de bolha de 10 a 15 °C para teores de óxido de 1 a 2 mol%. Utilizando os parâmetros binários AJUST obteve-se uma melhor representação para teores de 0 a 5 mol% de OE na fase líquida. Vale ressaltar que se desconhece se esses dados são experimentais ou não.

# 3.2.5 Dados de desvio da Lei de Raoult publicados no *ethyleneoxide* (2007)

Nas Figuras 3.8, 3.9, 3.10 e 3.11 faz-se uma comparação entre os dados de desvio da lei de Raoult para a mistura OE-água publicados no *ethyleneoxide* (2007) e os resultados obtidos utilizando modelo de Wilson com os diferentes parâmetros binários disponíveis.



Figura 3.8 – Desvio da Lei de Raoult para o OE na mistura OE-água a 1,17 bar (17 psia)



Figura 3.9 – Desvio da Lei de Raoult para o OE na mistura OE-água a 2,41 bar (35 psia)



Figura 3.10 – Desvio da Lei de Raoult para o OE na mistura OE-água a 4,48 bar (65 psia)



Figura 3.11 – Desvio da Lei de Raoult para a Água na mistura OE-água a 2,41 bar (35 psia)



Figura 3.12 – Desvio da Lei de Raoult para a Água na mistura OE- água a 4,48 bar (65 psia)

Pela análise dos resultados obtidos indicados nas Figuras 3.8 a 3.12, observa-se que entre parâmetros binários disponíveis no banco de dados do Aspen Plus®, o VLE-LIT foi o que obteve melhor representação para os dados publicados no *ethyleneoxide* (2007) para teores de OE na fase líquida de 0 a 10 mol%. Para o cálculo do desvio da idealidade para água (gama da água) todos os resultados foram muito ruins para teores de OE acima de 90 %mol.

Utilizando os parâmetros binários AJUST obteve-se uma melhor representação para esses dados para toda a faixa de composição (de 0 a 100 % de OE). Vale ressaltar que não se tem referência se esses dados de desvio da lei de Raoult foram obtidos a partir de dados experimentais ou não.

#### 3.2.6 Análise dos resultados

De acordo com os itens 3.2.1, 3.2.2, 3.2.3 observa-se uma boa representação dos dados experimentais pelas quatro diferentes fontes de parâmetros disponíveis no Aspen Plus® (VLE-LIT, VLE-IG, VLE-RK E VLE-HOC). Já quando se compara com os dados disponíveis no *ethyleneoxide* (2007) para teores de OE na fase líquida de até 10 %mol (faixa de composição de interesse), verifica-se que o VLE-LIT obteve menores desvios.

Dessa forma, como se estará trabalhando com teores de OE na fase líquida de 0 a 10 mol%, optou-se pela utilização dos parâmetros binários VLE-LIT disponíveis no Aspen Plus®, que foi o que apresentou o menor desvio em relação aos dados disponíveis no *ethyleneoxide* (2007) e por ter obtido boa representação dos dados experimentais disponíveis na literatura.

# 3.3 Simulação das colunas - Introdução

Conforme mencionado nos itens 2.4 e 2.5, a verificação do desempenho de separação de colunas de separação envolve considerações ligadas à fluidodinâmica (hidráulica), que por sua vez estão relacionadas com as dimensões físicas do equipamento, com as características dos internos e das substâncias envolvidas, com as condições operacionais (P,T, vazões, etc.) e com a separação desejada. Ou seja, envolve principalmente fatores ligados a dois aspectos principais, o desempenho da separação e a capacidade hidráulica.

O desempenho da separação está ligada ao número de estágios necessários, ao cálculo de ELV, a pureza dos produtos, a simulação da coluna utilizando modelos termodinâmicos, que é o foco principal deste trabalho.

A simulação da separação de cada equipamento foi efetuada no simulador de processos Aspen Plus®, com a utilização de um método rigoroso (Modelo do simulador: *Radfrac*), em que se fará a comparação do desempenho da separação real obtida no equipamento com o obtido pelo simulador.

De maneira simplificada, a simulação rigorosa ou método rigoroso de cálculo de um sistema de destilação consiste na resolução de um conjunto de quatro grupos de equações para cada estágio: equações de balanço de massa; equações de balanço de energia (ou potências), equação de restrição e as relações de equilíbrio líquido-vapor.

A capacidade hidráulica está ligada à fluidodinâmica do equipamento, que neste trabalho é importante para se verificar se as colunas simuladas estão operando dentro das condições de projeto.

Quando se faz a simulação de uma coluna existente é muito importante efetuar a verificação hidráulica, para avaliar se as condições de operação estão dentro dos parâmetros de projeto, que por sua vez podem provocar redução sensível no desempenho da separação. Na verificação hidráulica é importante o

52

conhecimento da influência que cada variável ou condição de operação pode causar no desempenho operacional da coluna.

A verificação da capacidade hidráulica pode ser efetuada de duas formas:

## a) Comparação com os dados de projeto

Nesse caso se faz uma comparação entre os valores de projeto e as condições atuais de operação do equipamento, tais como:

- Vazão, composição e temperatura das correntes de alimentação;
- Vazão de refluxo;
- Carga térmica no refervedor, que geralmente pode ser validada através da vazão de vapor de água condensada no refervedor;
- Carga térmica no condensador (\*), geralmente é observada pela temperatura de saída da água de resfriamento e / ou pela retirada de topo e pela vazão de refluxo;
- Pressão de operação e perda de carga na coluna;
- Perfil de temperatura.

(\*) a carga térmica no condensador é menos utilizada, por geralmente não se dispor de instrumentos para uma medição direta.

A comparação entre as condições de projeto e as de operação, através do monitoramento dos dados operacionais e simulação das colunas, pode identificar problemas operacionais e/ou identificar condições mais otimizadas, com menor custo de operação, maior estabilidade ou melhoria da separação (aumento da qualidade dos produtos). Deve-se verificar se a capacidade de processamento, pureza dos produtos e o custo de produção estão dentro do previsto no projeto ou do normalmente obtido pela unidade industrial.

#### b) Verificação hidráulica na coluna

Neste caso se faz um cálculo hidráulico da coluna para verificar se os principais parâmetros estão dentro dos valores recomendados, entre eles os principais são: perda de carga e percentagem de inundação (*flooding*). Neste trabalho, como a principal meta é simular a separação, se fará a verificação hidráulica pelo método do próprio simulador Aspen Plus® ou por comparação com valores de projeto. Quando se deseja projetar uma coluna nova, recomenda-se utilizar também os modelos fornecidos pelo fabricante dos dispositivos de separação. Quanto aos distribuidores e redistribuidores, foram avaliados pela comparação da vazão de projeto de líquido com a vazão de operação.

A reação entre OE com a água, com formação de glicóis, não foi considerada na simulação. Os glicóis formados são removidos do sistema de recuperação de OE através de uma pequena purga de água que não foi abordada neste trabalho.

# 3.4 Coluna de Absorção

Na simulação da coluna absorvedora de óxido, deve-se levar em consideração: pressão de operação moderada (15 a 25 bar); presença de substâncias polares, com forte não idealidade da fase líquida; presença de não condensáveis ( $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ , Ar,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  e  $C_2H_4$ ).

Operacionalmente, essa coluna é controlada pelo ajuste da vazão de água de absorção (ajuste do L/G da coluna) de forma que se obtenha a absorção desejada do OE pela água, com o uso da menor quantidade de água possível, para minimizar o consumo de vapor no refervedor da coluna de *stripping* de OE. O operador efetua esse ajuste pelo monitoramento do teor de óxido no gás de reciclo (GR) na entrada do reator, por um analisador *on line* (espectrômetro de massa).

O cálculo desta coluna se resume em ajustar a eficiência dos pratos de forma reproduzir as condições operacionais da coluna, em especial o teor de OE no GR de saída. Ou seja, determinar o número de estágios teóricos reais desta coluna.

## 3.4.1 Dados de entrada – Coluna de absorção

Por se tratar de uma coluna de absorção simples, sem condensador e refervedor (ver Figura 3.13), foram definidas as seguintes especificações / dados de entrada para simulação dessa coluna:

- a) Definição da localização, vazão, composição e temperatura das correntes de alimentação:
  - o Corrente 1: GR de entrada no fundo da coluna
  - Corrente 2: Água de absorção (água de reciclo pobre) no topo da coluna

Corrente	1	2
Temperature C	60	31
Pressure bar	20,2	25,5
Vapor Frac	1,00	0,00
Mole Flow kmol/hr	8462	14266
Mass Flow kg/hr	189914	275000
Mole Frac		
ETENO	0,21920	0,00000
02	0,04870	0,00000
OXIDO	0,02200	0,00001
CO2	0,01530	0,00000
H2O	0,01140	0,97282
N2	0,00810	0,00000
AR	0,06900	0,00000
CH4	0,59360	0,00000
ETANO	0,01270	0,00000
MEG	0,00000	0,02571
DEG	0,00000	0,00146

Tabela 3.4- Dados de entrada – Coluna de absorção

- b) Definição da localização das correntes de saída
  - o Corrente 3: GR de saída no topo da coluna
  - Corrente 4: Água de absorção rica no fundo da coluna
- c) Número de estágios por se tratar de uma coluna de pratos forneceu-se o número de bandejas e a eficiência foi ajustada de forma a obter a separação obtida na planta industrial (200 ppm de OE no GR de saída)
- d) Perfil de pressão na coluna
- e) Carga térmica nula em cada estágio (desprezou-se a perda de calor para o ambiente)
- f) Modelo Aspen Plus®: Radfrac
- g) Método para cálculo do ELV: Wilson-RK com parâmetros binários OE água VLE-LIT (configuração assimétrica: modelo de Wilson para fase líquida e equação de estado de Redlich-Kwong para representação da fase vapor).
- h) Presença de não condensáveis: *Henry-comps*, de forma a utilizar a lei de Henry para determinação da absorção dos gases contidos no gás de reciclo pela água de reciclo.

 i) Dimensões físicas da coluna para verificação hidráulica (diâmetro da coluna e detalhes das bandejas, tais como: número e tipo das válvulas, altura do vertedouro, comprimento do *downcomer*, espaçamento das bandejas, número de passes por bandeja, etc.)

## 3.4.2 Resultados obtidos

Na Tabela 3.5 e na Figura 3.13, estão mostrados os resultados obtidos pela simulação para a composição das correntes, com a eficiência ajustada para obter aproximadamente 200 ppm de OE no GR de saída (corrente 3). Neste caso, por simplificação, optou-se por adotar a mesma eficiência para todas bandejas da coluna. Foi obtida eficiência média na coluna de 40% (eficiência de Murphree).



Figura 3.13 – Coluna de Absorção

Corrente	1	2	3	4
Temperature C	60	31	31,3	46,9
Pressure bar	20,2	25,5	19,1	19,3
Vapor Frac	1,00	0,00	1,00	0,00
Mole Flow kmol/hr	8462	14266	8194	14534
Mass Flow kg/hr	189914	275000	180194	284720
Mole Frac				
ETENO	0,21920	0,00000	0,22587	0,00028
02	0,04870	0,00000	0,05026	0,00002
OXIDO	0,02200	0,00001	0,00021	0,01270
CO2	0,01530	0,00000	0,01558	0,00012
H2O	0,01140	0,97282	0,00283	0,95994
N2	0,00810	0,00000	0,00836	0,00000
AR	0,06900	0,00000	0,07120	0,00003
CH4	0,59360	0,00000	0,61258	0,00023
ETANO	0,01270	0,00000	0,01310	0,00001
MEG	0,00000	0,02571	0,00000	0,02523
DEG	0,00000	0,00146	0,00000	0,00143

Tabela 3.5- Resultados obtidos para as correntes da Coluna de absorção

Na Figura 3.14, está mostrado a analise de sensibilidade do teor de OE no GR de saída (corrente 3) em função da variação do L/G na coluna para diferentes temperaturas da água de absorção (corrente 2) considerando o rendimento médio obtido de 40 % e temperatura de referência (T.ref.) de 31 °C. Sendo L a vazão molar de líquido de alimentação (corrente 2) e G a vazão molar de GR na entrada da coluna (corrente 1). Onde é verificado um comportamento muito similar ao obtido na planta, com forte correlação entre o teor de OE na corrente de GR de saída e a relação L/G.



Figura 3.14 – Analise de sensibilidade da coluna de absorção

Neste caso, por não estar disponível no Aspen Plus® os parâmetros necessários para avaliar a hidráulica das bandejas desta coluna, utilizou-se o programa Sulcol da Sulzer para efetuar a verificação hidráulica, onde obteve-se *Flooding* entre 60 e 65% ao longo da coluna.

## 3.4.3 Estimativa da eficiência de separação por modelos da literatura

Na Figura 3.15, estão mostrados os resultados obtidos para a estimativa de eficiência das bandejas da coluna de absorção pela correlação proposta por O'Connell (1946), com valor médio de 11,5%, pela correlação proposta por Barros e Wolf (1997), com valor médio de 55,3 %, e o valor médio obtido pelo uso dos dados da planta de 40%.



Figura 3.15 - Eficiência dos pratos – coluna de absorção

## 3.4.4 Simulação da coluna de absorção utilizando modelo ideal

Só como ilustração, se fosse utilizado modelo ideal ao invés de Wilson-RK na simulação e fazendo ajuste da eficiência para obter 200 ppm de OE no GR de saída, obteve-se rendimento médio na coluna de 22% (eficiência de Murphree), com resultados idênticos ao mostrado na Tabela 3.5 e na Figura 3.13.

Na Figura 3.16, estão mostrados os mesmos resultados obtidos utilizando modelo de Wilson-RK e Henry mostrados na Figura 3.14, com a inclusão dos resultados obtidos pela utilização do modelo ideal e Henry para temperatura de referência (T.ref.).


<u>Figura 3.16</u> – Analise de sensibilidade da coluna de absorção – comparação entre os resultados obtidos utilizando Wilson-RK e Henry com os obtidos utilizando ideal e Henry

Pela análise da Figura 3.16 observa-se que pelo modelo ideal o teor de OE no GR de saída da coluna varia muito pouco com a relação L/G, o que é <u>falso</u>. Na prática, observa-se grande dependência entre o teor de OE no GR de saída e a relação L/G da coluna.

Se tivesse sido utilizado apenas o modelo de O'Connell (1946) para estimativa do rendimento, que obteve valor médio de 11,5%, e não tivesse sido feita verificação da sensibilidade da coluna ao L/G, não ficaria claro que a utilização do modelo de Wilson-RK obteve melhor resultado que o modelo ideal.

#### 3.4.5 Análise dos resultados

Pelos resultados obtidos verifica-se que foi possível representar a coluna utilizando o modelo de Wilson-RK e Henry pelo ajuste do rendimento médio em 40 %. Neste caso, optou-se por um rendimento médio para toda coluna, por não se dispor de perfil de temperatura e/ou de composição da coluna.

Obteve-se pelo modelo proposto por Barros & Wolf (1997) um resultado (55,3%) mais próximo do ajustado para coluna, que o obtido pelo modelo de O'Connell (1946), que indicou um rendimento muito baixo (11,5%). É importante ressaltar, que a análise do teor de óxido no GR de saída desta coluna é um valor impreciso e geralmente é utilizado como valor de referência para controle operacional. Desta forma, o rendimento médio ajustado de 40% é uma aproximação para essa coluna. Assim, seria necessário efetuar uma avaliação da precisão analítica do teor de óxido no GR de saída da coluna e, após, efetuar a coleta de dados operacionais para diversas condições de operação.

Pela análise das correntes, em especial da corrente de água rica, é também possível verificar que ocorreu absorção de gases (não condensáveis) na água de reciclo, que serão separados do óxido na coluna de reabsorção.

## 3.5 Coluna de Stripping

Na simulação da coluna *stripping* de OE, deve-se levar em consideração: a baixa pressão de operação (1 a 2 bar); a presença de substâncias polares, com forte não idealidade da fase líquida; e a presença de não condensáveis ( $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ , Ar,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  e  $C_2H_4$ ).

Operacionalmente, essa coluna é controlada pelo ajuste da vazão de vapor para o refervedor de forma que se obtenha a remoção do OE da água, com o uso da menor quantidade de vapor possível, para minimizar o custo operacional. Esta coluna é o principal consumidor de vapor da unidade de produção de OE. O operador efetua esse ajuste pelo monitoramento do perfil de temperatura da coluna.

A remoção do OE da água é obtido principalmente pela ação de três fatores: redução de pressão em relação a coluna de absorção; aumento de temperatura, com aquecimento da solução; e pela ação de *stripping* efetuada pelo vapor de água no interior da coluna. O refervedor localizado no fundo desta coluna, tem por objetivo fornecer calor para o aquecimento da solução aquosa e para a geração do vapor de *stripping* no interior da coluna.

O calculo desta coluna se resume em ajustar o HETP do recheio de forma a obter na simulação as condições de operação obtidas na planta, em especial o teor de OE na retirada de fundo, vazão da corrente de topo e perfil de temperatura.

## 3.5.1 Definição da corrente de alimentação da coluna de Stripping

Essa corrente de processo corresponde à retirada de fundo da Absorvedora de OE (água de reciclo rica) aquecida em um trocador de calor (TROCA-1) que utiliza corrente de fundo da coluna de *Stripping* de OE (corrente 6) como fluido quente. Na entrada dessa coluna temos também uma redução de pressão (VAP-1), com vaporização de parte da corrente (ver Figura 3.17).

Este trocador foi simulado no Aspen Plus® como um *Heater* (modelo do simulador para trocador de calor), para o ajuste das condições de alimentação iguais às da unidade. Não se entrou em mais detalhes deste equipamento, por este não fazer parte do objetivo deste trabalho.

Dados de entrada para simulação do trocador de calor (TROCA-1)

- Corrente 4: corrente de alimentação
- Temperatura de saída de 94 °C
- Pressão de saída de 5 bar
- Modelo do Aspen Plus®: Heater

A redução de pressão (VAP-1) na entrada da coluna foi simulada no *Aspen Plus*® como um *Flash*, para o ajuste das condições de alimentação iguais às da unidade e para um melhor entendimento da corrente de alimentação dessa coluna, que apresenta duas fases. Este é um equipamento fictício, com a separação líquido vapor ocorrendo na prática dentro da coluna.

Em função da presença de duas fases (líquido/vapor) na corrente de saída é necessário também considerar:

- Modelo de Wilson-RK com parâmetros binários OE água VLE-LIT
- Presença de não condensáveis (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) sendo necessário prever a utilização de *Henry comps*.

Na Tabela 3.6 e na Figura 3.17, estão mostrados os resultados obtidos pela simulação para a corrente de alimentação da coluna de *stripping*.

As correntes 5V e 5L correspondem à separação da corrente 5 na entrada da coluna, que após redução de pressão, foi separada em uma corrente líquida e outra vapor. Correntes com grande vaporização na alimentação, como nessa coluna, necessitam de dispositivo de separação interno na coluna, antes do distribuidor, para não prejudicar a qualidade de distribuição. No caso dessa coluna, conta-se com uma galeria de *flash* antes do distribuidor, o que garante a boa qualidade de distribuição.

Corrente	4	5	5V	5L
Temperature C	16.0	04.0	80.8	80.8
	40,9	94,0	09,0	09,0
Pressure bar	19,3	5,0	1,22	1,22
Vapor Frac	0,000	0,001	1,000	0,000
Mole Flow kmol/hr	14534	14534	167	14367
Mass Flow kg/hr	284720	284720	4782	279939
Mole Frac				
ETENO	0,00028	0,00028	0,02416	0,00000
O2	0,00002	0,00002	0,00154	0,00000
OXIDO	0,01270	0,01270	0,38776	0,00835
CO2	0,00012	0,00012	0,01058	0,00000
H2O	0,95994	0,95994	0,55232	0,96467
N2	0,00000	0,00000	0,00014	0,00000
AR	0,00003	0,00003	0,00243	0,00000
CH4	0,00023	0,00023	0,02036	0,00000
ETANO	0,00001	0,00001	0,00049	0,00000
MEG	0,02523	0,02523	0,00023	0,02552
DEG	0,00143	0,00143	0,00000	0,00145

Tabela 3.6- Resultados obtidos – alimentação da Coluna de Stripping



Figura 3.17 – Corrente de alimentação da coluna de stripping

## 3.5.2 Estimativa do HETP da coluna de stripping por método da literatura

Na Tabela 3.7 estão indicados os valores estimados de *HETP* para os leitos de recheio da coluna *stripping* pelo método proposto pela Sulzer. Como o valor obtido do F para o topo está próximo do limite inferior de validade da Figura 2.5, adotou-se inicialmente para toda a coluna *HETP* de 0,5 m.

<u>Tabela 5.7</u> – HETP pa	<u>Tabela 5.7</u> – TETP para Menapack 250X - Coluna de Sumpring						
Secção		Торо	Meio	Fundo			
Densidade do vapor	kg/m <sup>3</sup>	1,143	0,721	0,714			
Vazão de vapor	kg/h m <sup>3</sup> /s	8921 2,2	12406 4,8	12747 5,0			
Velocidade superficial do gás <i>F-factor</i>	m/s	0,69 0,738	1,52 1,292	1,58 1,333			
HETP	m	0,45	0,50	0,50			

Tabela 3.7 – HETP	para Mella	pack 250X -	Coluna	de stripping

## 3.5.3 Dados de entrada – Coluna de Stripping

Nesse caso trata-se de uma coluna de *stripping* simples (ver Figura 2.4) sem refluxo, em que operacionalmente efetua-se o ajuste da carga térmica no refervedor de forma que se obtenha a remoção do óxido da corrente de alimentação com o uso da menor quantidade de energia possível, ou seja, minimizando o consumo de vapor de água no refervedor. O operador efetua essa atividade pelo monitoramento e controle do perfil de temperatura da coluna, que deve ficar dentro de parâmetros pré-determinados.

Foram definidas as seguintes especificações e dados de entrada no Aspen Plus®:

- a) Definição da localização da corrente de alimentação:
  - Correntes 5V e 5L: Água rica quente no topo
- b) Definição da localização das correntes de saída
  - Corrente 6: Retirada de fundo ( água de reciclo pobre )
  - Corrente 7: Retirada de topo Como não há condensador nessa coluna e nem refluxo, essa corrente está na fase vapor.
- c) Perfil de pressão;
- Número de estágios de equilíbrio: A ser confirmado pela simulação. Adotado inicialmente 21, sendo 20 estágios referentes ao recheio e 1 referente ao refervedor. Conforme item 3.5.2, foi adotado *HETP* de 0,5 m
- e) Carga térmica nula em cada estágio, exceto do estágio de fundo, em que o refervedor é considerado como um estágio (desprezou-se a perda de calor para o ambiente)
- f) Modelo Aspen Plus®: Radfrac (cálculo rigoroso)
- g) Presença de não condensáveis: Henry-comps
- h) Método para cálculo do ELV: Wilson-RK com parâmetros binários OE água VLE-LIT (configuração assimétrica: modelo de Wilson para fase líquida e equação de estado de Redlich-Kwong para representação da fase vapor).
- i) Dimensões físicas da coluna para verificação hidráulica (Diâmetro da coluna e tipo de recheio). Distribuidor não foi verificado por essa coluna estar operando com vazões de líquido dentro do intervalo de projeto.

Para simulação, optou-se inicialmente por especificar a vazão de topo para verificação da carga térmica no refervedor e da separação desejada (% OE no fundo).

## 3.5.4 Resultados obtidos – Coluna de Stripping

Na Tabela 3.8, estão mostrados os resultados preliminares obtidos na simulação efetuada com 21 estágios de equilíbrio na coluna, especificando vazão de topo de 13105 Kg/h obtida na planta. Apesar de a simulação indicar teor praticamente zero de OE na corrente de fundo (corrente 6), na prática o que se observa por análise no laboratório são teores em torno de 7 ppm.

<u>Tabela 3.8</u> - Resultado coluna de <i>stripping</i> ( preliminar )							
Corrente	5V	5L	6	7			
Temperature C	89,8	89,8	106,6	90,7			
Pressure bar	1,22	1,22	1,24	1,22			
Vapor Frac	1,00	0,00	0,00	1,00			
Mole Flow kmol/hr	167	14367	14078	455			
Mass Flow kg/hr	4782	279939	271615	13105			
Mole Frac							
ETENO	0,02416	0,00000	0,00000	0,00890			
O2	0,00154	0,00000	0,00000	0,00057			
OXIDO	0,38776	0,00835	0,00000	0,405455			
CO2	0,01058	0,00000	0,00000	0,00397			
H2O	0,55232	0,96467	0,97248	0,57227			
N2	0,00014	0,00000	0,00000	0,00005			
AR	0,00243	0,00000	0,00000	0,00089			
CH4	0,02036	0,00000	0,00000	0,00747			
ETANO	0,00049	0,00000	0,00000	0,00018			
MEG	0,00023	0,02552	0,02604	0,00024			
DEG	0,00000	0,00145	0,00148	0,00000			

Também se efetuou a simulação da coluna especificando o teor de 7 ppm mol de OE no fundo, obtendo-se nesse caso vazão de topo de 12911 kg/h, muito próxima do valor obtido pela unidade industrial de 13105 kg/h. Contudo com uma queda muito grande no perfil de temperatura, como pode ser observado na Figura 3.18, onde está apresentado o perfil de temperatura para as três condições listadas a seguir:

- Caso-1 simulação da coluna especificando vazão de topo de 13105 kg/h
- Caso-2 simulação da coluna especificando 7 ppm de OE no fundo



• Dados reais

Figura 3.18 – Perfil de temperatura da coluna de Stripping

Pela análise da Figura 3.18, verifica-se que quando se especifica 7 ppm de OE no fundo (Caso-2), o perfil fica muito diferente do real, com temperaturas muito inferiores ao longo da coluna. Esta redução no perfil de temperatura é decorrência da simulação indicar para este caso um aumento do teor de OE no fundo da coluna, como pode ser observado na Figura 3.19, em que temos mostrado o perfil de composição da coluna para o Caso-1 e Caso-2.



Figura 3.19 – Perfil de composição da fase líquida da coluna de Stripping

A obtenção de 7 ppm de OE no fundo com um perfil de temperatura mais próximo do Caso-1 pode estar ocorrendo em função de um aumento de *HETP* nessa região da coluna em função de teores muito baixos de OE, da ordem de ppm. Quando se trabalha na região de infinita diluição, a transferência de massa é dificultada pelo pequeno gradiente do potencial químico, do óxido em solução, ou seja, essas condições caracterizam praticamente um estado de equilíbrio. Justamente nas condições de infinita diluição é que o emprego do coeficiente de atividade torna os resultados da simulação muito mais próximos das condições reais. Isso indica que quando se opera com teores muito baixos, como na parte inferior do leito de recheio dessa coluna, pode haver uma grande redução do rendimento, com aumento equivalente do *HETP*.

Como forma de tentar representar o perfil da coluna, se repetiu a simulação no Aspen Plus® da coluna fixando o teor de 7 ppm no fundo para diversos rendimentos médios (artifício de simulação), mantendo o número de estágios de equilíbrio e variando a vazão de topo, cujos resultados estão mostrados na Figura 3.20.



Figura 3.20 – Perfil de temperatura da Coluna de Stripping

Pela analise da Figura 3.20, observa-se que com "rendimento" médio de 15% (3 estágios no leito de recheio) se obteve uma melhor representação do perfil de temperatura, mas neste caso obteve-se uma vazão de topo de 17301 kg/h, muito acima da obtida na planta de 13105 kg/h, conforme mostrado na Tabela 3.09.

		Dados	Caso-1	Caso-2				
		reais		100%	60%	35%	20%	15%
Rendimento médio	%		100	100	50	35	20	15
Número de estágios			20	20	10	7	4	3
Teor OE fundo	ppm	15	0	7	7	7	7	7
Vazão de topo	kg/h	13105	13105	12911	12954	13299	15339	17301

Tabela 3.09- Variação da vazão de topo com o rendimento na Coluna de Stripping

Para determinação do número de estágios de equilíbrio necessários para obter a separação desejada, avaliou-se a variação do teor de OE no fundo com o rendimento para retirada de topo constante em 13105 kg/h, mostrado na Figura 3.21. Assim, para obter a separação desejada seria necessário um rendimento médio de 40% no recheio ou de aproximadamente 8 estágios de equilíbrio.



Figura 3.21 – Teor de OE no fundo da Coluna de Stripping

Como esse teor de 7 ppm é muito baixo, em termos operacionais pode-se até considerar a corrente de fundo dessa coluna como isenta de óxido. Mas para obter uma melhor representação da coluna, neste trabalho, optou-se por adotar empiricamente um perfil de rendimento para a coluna (artifício matemático), ou seja, HETP variável ao longo da coluna (Figura 3.22), de forma a termos a representação do perfil de temperatura, com 7 ppm de OE no fundo e vazão de topo de 13105 kg/h. O Aspen Plus® não permite incluir eficiência em função do teor de um componente, apenas permite a inclusão de eficiência por componente para um estágio definido, o que dificulta obter um modelo que represente qualquer condição de operação.



Figura 3.22 – Perfil de rendimento e de HETP adotado para coluna de Stripping

Na Figura 3.23 e 3.24 estão mostrados o perfil de temperatura e o perfil de teor de OE na fase líquida, obtidos pelo uso do perfil de rendimento da Figura 3.22 com a inclusão do Caso-3.

 Caso-3 – simulação da coluna com o perfil de rendimento da Figura 3.22 com vazão de topo de 13105 kg/h e obtendo 7 ppm de OE no fundo.

Na Tabela 3.10 e na Figura 3.25 estão mostrados os resultados obtidos na simulação efetuada utilizando perfil de rendimento de acordo com a Figura 3.22.



Figura 3.23 – Perfil de temperatura da Coluna de Stripping



Figura 3.24 – Perfil de composição da fase líquida da Coluna de Stripping

Corrente	5V	5L	6	7
Temperature C	89,8	89,8	106,6	90,7
Pressure bar	1,22	1,22	1,24	1,22
Vapor Frac	1,00	0,00	0,00	1,00
Mole Flow kmol/hr	167	14367	14078	455
Mass Flow kg/hr	4782	279939	271615	13105
Mole Frac				
ETENO	0,02416	0,00000	0,00000	0,00890
O2	0,00154	0,00000	0,00000	0,00057
OXIDO	0,38776	0,00835	0,000007	0,40513
CO2	0,01058	0,00000	0,00000	0,00397
H2O	0,55232	0,96467	0,97247	0,57260
N2	0,00014	0,00000	0,00000	0,00005
AR	0,00243	0,00000	0,00000	0,00089
CH4	0,02036	0,00000	0,00000	0,00747
ETANO	0,00049	0,00000	0,00000	0,00018
MEG	0,00023	0,02552	0,02604	0,00024
DEG	0,00000	0,00145	0,00148	0,00000

Tabela 3.10- Resultado coluna de stripping com ajuste de rendimento



Figura 3.25 – Coluna de stripping

Na Tabela 3.11, estão resumidos os resultados da verificação hidráulica da coluna de *stripping* obtidas pelo Aspen Plus®. Mostrando que a coluna não está operando com *flooding* elevado, que está operando dentro dos parâmetros normalmente recomendados de 40 a 80%.

Na Figura 3.26, está mostrado a análise de sensibilidade do teor de OE no fundo da coluna em função da variação da carga térmica no refervedor. Onde se verifica um aumento exponencial do teor de OE no fundo para uma pequena redução da carga térmica no refervedor quando se está com a coluna próxima do ponto ótimo (consumo de vapor mínimo no refervedor). Este tipo de comportamento é verificado na unidade industrial, ou seja, quando está perto do ponto ótimo, uma pequena redução na carga térmica no refervedor, provoca uma grande queda no perfil de temperatura.

Estágio	Flooding	Perda de carga	Perda de carga	F-Factor
	(%)	m bar	m bar / m	
1	45	0,19	0,4	0,75
2	47	0,21	0,4	0,82
3	50	0,24	0,5	0,91
4	54	0,30	0,6	1,03
5	56	0,33	0,6	1,10
6	58	0,36	0,7	1,17
7	60	0,39	0,8	1,22
8	61	0,42	0,8	1,26
9	61	0,43	0,8	1,29
10	62	0,45	0,9	1,30
11	62	0,46	0,9	1,32
12	63	0,46	0,9	1,32
13	63	0,47	0,9	1,33
14	63	0,47	0,9	1,34
15	63	0,48	0,9	1,34
16	63	0,48	0,9	1,35
17	63	0,48	0,9	1,35
18	63	0,49	0,9	1,35
19	64	0,49	0,9	1,35
20	64	0,49	1,0	1,35
Perda de carga to	tal =	8	m bar	

Tabela 3.11- Verificação hidráulica da coluna de stripping

Carga térmica no refervedor ( % )

<u>Figura 3.26</u> – Análise de sensibilidade – Teor de OE no fundo em função da carga térmica no refervedor da Coluna de *Stripping* 

0,1

 $\Sigma$ 

 $\Delta$ 

## 3.5.5 Verificação da carga térmica no refervedor da coluna de stripping:

Condições de operação:

Fluido quente: vapor de água Vazão de vapor para o refervedor= 13600 kg/h Pressão do vapor = 3 bar saturado Entalpia do vapor = 651 kcal/kg Pressão de condensação = 2 bar Entalpia do condensado = 120 kcal / kg

Carga térmica no refervedor = 7.221.600 kcal /h

Carga térmica calculada pelo simulador = 6.847.248 kcal/h

Desvio entre a carga térmica obtida no simulador e a real foi de aproximadamente 5%, o que é um valor razoável, considerando os erros envolvidos nas medições envolvidas (vazão de vapor, vazões de carga da coluna, pressões, etc.) e ao fato de se ter desprezado as perdas de calor para o ambiente.

## 3.5.6 Simulação da coluna de stripping utilizando modelo ideal

Só como ilustração, se fosse utilizado modelo ideal, obteria-se uma vazão de topo equivalente a 2,2 vezes a real para obter 7 ppm de OE no fundo para coluna com 21 estágios de equilíbrio (sem ajuste de rendimento). Ou seja, não teríamos como obter a representação da coluna, mesmo com ajuste do rendimento. Quando o gama é próximo da unidade ajustes da eficiência costumam permitir representar sistemas como ideal, mas casos, como este em que o gama é muito diferente da unidade ajustes na eficiência não são suficientes.

#### 3.5.7 Análise dos resultados

Pelos resultados obtidos verifica-se que foi possível representar a coluna utilizando o modelo de Wilson-RK e Henry pelo ajuste do *HETP* ao longo da coluna ("perfil de rendimento") de forma a obter as condições de operação obtidas na planta, em especial a vazão de topo, teor de OE no fundo e perfil de temperatura.

O perfil de temperatura só foi possível de ser representado considerando que na região de fundo da coluna, onde os teores de OE na água são muito baixos, se tem um aumento considerável do *HETP* (redução de rendimento). Em outras palavras, os resultados obtidos indicam redução da eficiência de separação para baixos teores de OE em água, que foi mostrado pelo aumento do *HETP* na região de fundo da coluna.

É importante ressaltar, que o perfil de *HETP* utilizado para obter a representação do perfil de temperatura é uma aproximação para um determinado ponto de operação dessa coluna, sendo um artifício de simulação. Seria necessário efetuar um estudo mais detalhado sobre o comportamento de soluções diluídas para poder fazer algum tipo de generalização. Além disto, a piora do rendimento para teores muito baixos de OE na água, poderia estar sendo causada por efeitos hidráulicos, como por exemplo: má distribuição do líquido e/ou do vapor no leito de recheio; formação de espuma, entre outras. A formação de microbolhas na água de reciclo, por exemplo, poderia estar arrastando uma pequena quantidade de OE para o fundo da coluna, o que explicaria a baixa eficiência do recheio para teores muito baixos de OE. Só como informação, em função da existência de glicóis na água de reciclo é efetuada injeção de anti-espumante no sistema para evitar a formação de espuma.

## 3.6 Coluna de Reabsorção

Essa coluna tem por objetivo separar os não condensáveis absorvidos na coluna de absorção na água, através da reabsorção do OE em água, a baixa pressão, devendo-se operar no topo dessa coluna com teor mínimo de OE. Os gases de topo da coluna são devolvidos ao sistema de reação pelo uso de um compressor de recuperação, não mostrado neste trabalho.

Na simulação dessa coluna, deve-se levar em consideração: a baixa pressão de operação (1 a 2 bar), a presença de substâncias polares, com forte não idealidade da fase líquida, e a presença de não condensáveis (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>).

Operacionalmente, essa coluna é controlada pelo ajuste da vazão de água de reabsorção visando obter a absorção do OE em água, com remoção dos gases (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) no topo dessa coluna. O operador efetua essa atividade pelo monitoramento das condições de operação da coluna [tais como: perda de pressão na coluna, temperatura da água de reabsorção, teor de OE no topo por um analisador *on line* (cromatógrafo), etc.] visando operar com a menor vazão de água de reabsorção possível, para minimizar o consumo de vapor na seção de purificação do OE.

A simulação dessa coluna se resume em ajustar o *HETP* (número de estágios de equilíbrio) do recheio de forma a obter as condições de operação *in loco* na planta, em especial o teor de OE na corrente de topo.

## 3.6.1 Definição da alimentação

A corrente de alimentação principal dessa coluna corresponde ao topo da coluna de *stripping* (Corrente 7) resfriada em um trocador de calor, com condensação de parte dessa corrente, tendo-se dessa forma escoamento bifásico na sua alimentação.

Tanto a Coluna de *Stripping* como o resfriador operam interligados com a coluna de reabsorção, tendo aproximadamente a mesma pressão de operação, exceto pela perda de carga em cada equipamento e nas linhas de transferência.

Esse trocador (TROCA-2) foi simulado no Aspen Plus® como um *Heater*, para ajuste da condição de alimentação nas mesmas da unidade. Não se entrou em mais detalhes sobre esse equipamento, por esse não fazer parte do objetivo deste trabalho. Para se ter a fase vapor e a líquida indicadas separadamente, incluiu-se um separador (VAP-2) como mostrado na Figura 3.27. Esse separador (módulo *Flash* do Aspen Plus®) é um equipamento fictício para representar a separação líquido vapor que, na prática, ocorre no interior da coluna.

Foram definidas as seguintes especificações e dados de entrada no Aspen Plus® para simulação do resfriador de topo da coluna de stripping (TROCA-2):

- Corrente 7: corrente de alimentação (topo da coluna de *stripping*)
- Temperatura de saída de 35°C
- Perda de carga de 0,1 bar
- Modelo do Aspen Plus®: Heater
- Modelo de Wilson-RK com parâmetros binários OE água VLE-LIT
- Presença de não condensáveis (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) sendo necessário prever a utilização de *Henry comps*.

Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 3.12 e na Figura 3.27. As correntes 8V e 8L correspondem à separação da corrente 8, na entrada da coluna, em uma corrente líquida e outra vapor. Correntes com grande vaporização na alimentação, como a dessa coluna, necessitam de dispositivo de separação interno na coluna. Nesse caso, como a alimentação é bifásica e feita pelo fundo da coluna, tem-se um dispositivo especial no bocal e espaço interno na coluna suficiente para separação líquido vapor, sem arraste de líquido para o recheio.

Corrente	7	8	8V	8L
Temperature C	90,7	35	35	35
Pressure bar	1,22	1,12	1,12	1,12
Vapor Frac	1,00	0,39	1,00	0,00
Mole Flow kmol/hr	455	455	179	276
Mass Flow kg/hr	13105	13105	7515	5590
Mole Frac				
ETENO	0,00890	0,00890	0,02258	0,00000
O2	0,00057	0,00057	0,00144	0,00000
OXIDO	0,40513	0,40513	0,89687	0,08549
CO2	0,00397	0,00397	0,01006	0,00001
H2O	0,57260	0,57260	0,04725	0,91409
N2	0,00005	0,00005	0,00013	0,00000
AR	0,00089	0,00089	0,00226	0,00000
CH4	0,00747	0,00747	0,01896	0,00000
ETANO	0,00018	0,00018	0,00046	0,00000
MEG	0,00024	0,00024	0,00000	0,00040
DEG	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000

Tabela 3.12- Resultados obtidos – alimentação Coluna de Reabsorção



Figura 3.27 – Corrente de alimentação da coluna de reabsorção

# 3.6.2 Estimativa do *HETP* da coluna de Reabsorção por métodos da literatura

Apesar de o sistema em estudo (coluna de reabsorção) não se encaixar dentro da aplicabilidade dos métodos mostrados no item 2.4.2 (tensão superficial de aproximadamente 70 dyn/cm para uma faixa recomendada de 4 a 36 no caso do método de Strigle (1987) e volatilidade relativa de 200 a 300, embora o método Koch-Glitsch seja recomendado para sistemas com volatilidade relativa menor que 3), esses serão utilizados neste trabalho como uma primeira aproximação do *HETP*, que depois será confirmado com dados de planta.

Na Tabela 3.13 estão indicados os valores estimados de *HETP* para os leitos de recheio da coluna de reabsorção pelo método Koch-Glitsch e pelo método de Strigle (1987).

Leito		Торо	Intermediário	Fundo
Recheio		IMTP 25	IMTP 25	IMTP 50
Viscosidade do líquido Tensão superficial Constante n <sub>H</sub>	cp dyn/cm	0,76 71 1,1308	0,76 71 1,1308	0,56 66 1,5686
<i>HETP</i> (Kister, 1992)	m	0,401	0,401	0,591
HETP (Koch-Glitsch)	m	0,396	0,396	0,594

Tabela 3.13 – HETP para recheio IMTP - Coluna de Reabsorção

Pela análise dos resultados verificam-se resultados praticamente iguais pelos dois métodos. Adotou-se então *HETP* de 0,4 m para IMTP 25 e de 0,6 m para IMTP 50.

## 3.6.3 Dados de entrada – Coluna de Reabsorção de OE

Nesse caso, tem-se uma coluna de absorção simples, esquematizada na Figura 3.28, sem condensador e refervedor, em que operacionalmente efetua-se o ajuste da vazão de água de reabsorção de forma que se tenha a absorção desejada do OE.



Figura 3.28 – Coluna de reabsorção

Foram definidas as seguintes especificações e dados de entrada no Aspen Plus®:

- a) Definição da localização, vazão, composição e temperatura das correntes de alimentação:
  - Correntes 8V e 8L: corrente de topo da coluna de stripping no fundo
  - Corrente 11: água de reabsorção no topo
  - Corrente 12: vapores de OE oriundos da purificação no fundo
- b) Definição da localização das correntes de saída
  - Corrente 9 : Água de reabsorção rica no fundo
  - Corrente 10: Retirada de topo
- c) Perfil de pressão;
- d) Número de estágios: A ser confirmado pela simulação. Adotado inicialmente 32 Conforme item 3.6.2 adotado *HETP* de 0,4 m (leito de 10 m) para seção de topo e *HETP* de 0,6 m para seção de fundo (leito de 5 m)
- e) Carga térmica nula em cada estágio (desprezado perda de calor para o ambiente)
- f) Modelo Aspen Plus®: Radfrac (cálculo rigoroso)
- g) Presença de não cond. => Henry-comps
- h) Método para cálculo do ELV: Wilson-RK com parâmetros binários OE água VLE-LIT (configuração assimétrica: modelo de Wilson para fase líquida e equação de estado de Redlich-Kwong para representação da fase vapor)
- i) Dimensões físicas da coluna para verificação hidráulica (Diâmetro da coluna e dados do recheio). Distribuidor não foi verificado por essa coluna estar operando com vazões de líquido dentro do intervalo de projeto.

## 3.6.4 Resultados obtidos – coluna de Reabsorção

Na Tabela 3.14, estão mostrados os resultados obtidos na simulação efetuada com 32 estágios de equilíbrio na coluna, sem ajuste de "rendimento".

Tabela 3.14- Resultados	s obtidos sem a	ajuste de '	<u>'rendiment</u>	o" (32 est	ágios de e	equilíbrio)
	11	8V	8L	12	10	9
Temperature C	32,0	35,0	35,0	60,0	32,1	46,3
Pressure bar	4,9	1,1	1,1	2,0	1,1	1,1
Vapor Frac	0,0	1,0	0,0	1,0	1,0	0,0
Mole Flow kmol/hr	3842,0	179,4	275,9	7,1	11,2	4293,2
Mass Flow kg/hr	70000	7515	5590	300	304	83101
Mole Frac						
ETENO	0,00000	0,02258	0,00000	0,00282	0,36044	0,00000
O2	0,00000	0,00144	0,00000	0,00000	0,02296	0,00000
OXIDO	0,00000	0,89686	0,08547	0,88264	0,00000	0,04442
CO2	0,00000	0,01006	0,00001	0,01285	0,16131	0,00002
H2O	0,99548	0,04726	0,91411	0,00000	0,04387	0,95148
N2	0,00000	0,00013	0,00000	0,10083	0,06558	0,00000
AR	0,00000	0,00226	0,00000	0,00014	0,03604	0,00000
CH4	0,00000	0,01895	0,00000	0,00071	0,30261	0,00000
ETANO	0,00000	0,00046	0,00000	0,00000	0,00730	0,00000
MEG	0,00441	0,00000	0,00040	0,00000	0,00000	0,00397
DEG	0,00012	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00010

Pela análise dos resultados da Tabela 3.14 observa-se teor "zero" de OE na corrente de topo da coluna. Na prática o que se observa são teores menores que 100 ppm, mas não zero. Dessa forma, para permitir estimar o HETP real ou o "rendimento", como efetuado na coluna de *stripping*, traçou-se um gráfico de teor de OE no topo VS "rendimento" (Figura 3.29).



Figura 3.29 – Teor de OE no topo da Coluna de Reabsorção

Pela análise da Figura 3.29, observa-se um aumento exponencial do teor de OE no topo com a redução do "rendimento" (redução do numero de estágios), e que se obtém aproximadamente 100 ppm no topo para um rendimento médio de 27% o que equivale a aproximadamente 9 estágios de equilíbrio. Nesse caso, como não se tem nenhuma informação de perfil de temperatura da coluna (como no caso da coluna de *stripping*) ou alguma informação que indique o perfil de composição ao longo da coluna, não é possível estimar a variação do *HETP* na coluna, em especial para a região de topo, que opera com teores de OE muito baixos. Por isso adotou-se um "rendimento" médio para toda coluna. Ou seja, o HETP do IMTP 50 passaria de 0,6 para 2,2 m e o do IMTP 25 passaria de 0,4 para 1,5 m.

Na Tabela 3.15, estão mostrados os resultados obtidos na simulação efetuada com 32 estágios com "rendimento" de 27%, o que equivale a aproximadamente 9 estágios de equilíbrio.

87

	8V	8L	9	11	10	12
Temperature C	35,0	35,0	46,3	32,0	32,1	60,0
Pressure bar	1,1	1,1	1,1	4,9	1,1	2,0
Vapor Frac	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
Mole Flow kmol/hr	179,4	275,9	4293,2	3842,0	11,2	7,1
Mass Flow kg/hr	7515	5590	83101	70000	304	300
Mole Frac						
ETENO	0,02258	0,00000	0,00000	0,00000	0,36044	0,00282
O2	0,00144	0,00000	0,00000	0,00000	0,02296	0,00000
OXIDO	0,89686	0,08547	0,04442	0,00000	0,00010	0,88264
CO2	0,01006	0,00001	0,00002	0,00000	0,16122	0,01285
H2O	0,04726	0,91411	0,95148	0,99548	0,04378	0,00000
N2	0,00013	0,00000	0,00000	0,00000	0,06558	0,10083
AR	0,00226	0,00000	0,00000	0,00000	0,03604	0,00014
CH4	0,01895	0,00000	0,00000	0,00000	0,30261	0,00071
ETANO	0,00046	0,00000	0,00000	0,00000	0,00730	0,00000
MEG	0,00000	0,00040	0,00397	0,00441	0,00000	0,00000
DEG	0,00000	0,00000	0,00010	0,00012	0,00000	0,00000

Tabela 3.15- Resultados obtidos Coluna de Reabsorção com ajuste do "rendimento"

Na Figura 3.30 está mostrado o perfil de teor de OE na fase vapor ao longo da coluna.



Figura 3.30 - Perfil de teor de OE na coluna de reabsorção

Na Figura 3.31 está mostrada a análise de sensibilidade do teor de OE no topo em relação à vazão de água de reabsorção obtida por simulação. Nessa Figura se verifica um aumento exponencial do teor de OE no topo para uma pequena redução na vazão de água de reabsorção, quando a coluna está operando próxima do ponto ótimo (vazão de água de reabsorção mínima). Além disso, também é observado na planta que, por exemplo, quando se tem um aumento de temperatura é necessário aumentar a vazão de água de reabsorção, caso contrário o teor de OE no topo aumenta bruscamente. Assim, costuma-se operar com uma folga de aproximadamente 10% na vazão de água de reabsorção, de forma que seja possível absorver as variações de temperatura da água em função da variação da temperatura ambiente.



Figura 3.31 – Coluna de reabsorção – análise de sensibilidade

Na Figura 3.32 está mostrada a variação da perda de carga na coluna em função da vazão de água de reabsorção, onde se observa também um aumento brusco do diferencial de pressão, coincidindo com o aumento do teor de OE no topo indicado na Figura 3.31 para fração de água de reabsorção menor que 0,89 na temperatura de referência (T.ref.), que para a coluna de reabsorção foi adotada como 32 °C. Na prática observa-se um aumento do diferencial de pressão na coluna quando se tem elevado teor de OE no topo.



Figura 3.32 – Coluna de reabsorção – variação do diferencial de pressão com a vazão de água de reabsorção

Esse aumento elevado e brusco do diferencial de pressão na coluna previsto na simulação também ocorre na prática quando a vazão de água de reabsorção não é suficiente para absorver todo o óxido. Nesta condição o teor de OE na corrente de fundo da coluna aproxima-se da saturação, uma parcela da vazão de oxido em fase vapor que alimenta a coluna deixa de ser absorvida logo no início do leito de recheio, como mostrado na Figura 3.33, provocando um grande aumento do perfil de vazão de vapor ao longo da coluna, e conseqüentemente o aumento do diferencial de pressão.6

Na Tabela 3.16, estão resumidos os resultados da verificação hidráulica da coluna de reabsorção para a condição de operação utilizada para na simulação.

90



Figura 3.33 – Variação da vazão de vapor em função temperatura da água de reabsorção

Stage	Packed height	Pres-drop / Height	Fractional capacity
	meter	mbar/m	
1	0,4	0,058	0,31
2	0,8	0,058	0,31
3	1,2	0,059	0,31
4	1,6	0,059	0,31
5	2,0	0,059	0,31
6	2,4	0,059	0,31
7	2,8	0,059	0,31
8	3,2	0,059	0,31
9	3,6	0,059	0,31
10	4,0	0,059	0,31
11	4,4	0,059	0,31
12	4,8	0,059	0,31
13	5,2	0,059	0,31
14	5,6	0,059	0,31
15	6,0	0,059	0,31
16	6,4	0,059	0,31
17	6,8	0,060	0,32
18	7,2	0,060	0,32
19	7,6	0,061	0,32
20	8,0	0,062	0,32
21	8,4	0,063	0,32
22	8,8	0,064	0,32
23	9,2	0,067	0,32
24	9,6	0,071	0,33
25	10,2	0,001	0,10
26	10,8	0,001	0,10
27	11,4	0,001	0,11
28	12,0	0,001	0,12
29	12,6	0,003	0,13
30	13,2	0,021	0,18
31	13,8	0,169	0,26
32	14,4	0,395	0,33

Tabela 3.16- Verificação hidráulica da coluna de reabsorção

#### 3.6.5 Análise dos resultados

Pelos resultados obtidos verifica-se que foi possível representar a coluna utilizando o modelo de Wilson-RK e Henry pelo ajuste do *HETP* ao longo da coluna, de forma a reproduzir as condições de operação medidas na planta (teor de OE no topo).

É importante ressaltar que o teor de OE de 100 ppm considerado no topo dessa coluna é um valor conservativo, ou seja, maior que o realmente obtido pela condição de operação analisada, pois esse valor é próximo do limite de detecção do cromatógrafo *on line* utilizado. Dessa forma, o "rendimento" médio ajustado de 27 %, utilizado como artifício de simulação para correção do *HETP*, do ponto de vista de controle operacional, é uma aproximação conservativa, pois o teor real sempre tenderá a ser menor que o previsto. Para que seja possível avaliar o *HETP* com maior precisão, seria necessário efetuar análises do teor de OE no topo com uma precisão analítica maior e efetuar a coleta de dados operacionais para diversas condições de operação.

Além disto, conforme também comentado no item 3.5.7, este baixo rendimento pode estar sendo causado não só pelos baixos teores de OE na fase vapor, mas também por efeitos hidráulicos, como por exemplo: má distribuição do líquido e/ou do vapor no recheio, formação de espuma, entre outras.

# 4. Conclusão

É possível representar as colunas de absorção, de *stripping* e de reabsorção de OE por simulação utilizando modelo de Wilson com os parâmetros VLE-LIT disponíveis no Aspen Plus®.

O simulador Aspen Plus®, é uma ferramenta muito útil para representação de equipamentos de processo de unidades existentes ou para projetos de novas unidades. Porém, deve-se ter uma atenção muito grande na escolha dos modelos / parâmetros e nas especificações efetuadas, que quando não adequados, podem levar a grandes desvios. Como exemplificado neste trabalho, pelo uso do modelo ideal para coluna de absorção.

O ajuste da eficiência de separação em colunas pode levar em diversas situações, a falsa idéia de se ter obtido uma boa representação. Mostrando a importância da validação do modelo termodinâmico utilizado, antes de efetuar a simulação, pois nem sempre são disponíveis dados de planta em diversas condições de operação para validação da simulação. Pois com o ajuste da eficiência é possível, em muitas situações, representar pontualmente uma coluna com um modelo inadequado.

# 5. Sugestões para próximos trabalhos

Aprofundar estudo da variação da eficiência de separação em colunas que operam de alta pureza (ppm), avaliando a influência da diluição infinita no rendimento de colunas.

Obter parâmetros binários para modelo de Wilson que represente ELV da mistura OE + água para teores de OE de 0 a 100 mol% na fase líquida

Reavaliar simulação para diferentes condições de operação destas colunas.

# 6. Bibliografia

Aspen Plus® - User Guide Manual - 2006

- Barros, A.A.C. Desenvolvimento de modelo de estágios teóricos de não equilíbrio e proposição de correlações de eficiência para processos de destilação convencional extrativa. Tese de Doutorado, agosto 1997. UNICAMP, Campinas /SP.
- ethyleneoxide third edition "Ethylene Oxide Product Stewardiship Guidance
   <u>Manual</u>" 2007 American Council's Ethylene Oxide / Ethylene Glycols
   Panel ethyleneoxide.com
- Gillespie, P.C.; Cunningham, J.R.; Wilson, G.M. "Total pressure and infinite dilution vapor liquid equilibrium measurements for the ethylene oxide/water system "
  AICHE Symp. Ser. 1985, 81(244), 26-40
- Huckins H.A.J. e Stein. T.W. "Process Design "
- Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology" Third Edition–Volume 9 Ethylene oxide - 1979
- Kister, H.Z. "Distillation Design" McGraw Hill, Inc., 1992
- Koch-Glitsch "Intalox Packed Tower System IMTP® High Performance Random" - Bulletin KGIMTP-2 2M1303E Printed in U.S.A. ©Copyright 2003 Koch-Glitsch , LP
- MC Cormack K.E., Chenier J.H.B "Dechema" dados de ELV IND.ENG. CHEM.47,1454 (1955)
- Navaes, J. e Lacerda, A.I. "Torres Recheadas" 1988 Editora JR
- O'Connell H. E., Plate Efficiency of Fractioning Columns and Absorbers, AIChE, N.42, p.741-55 (1946)
- Oxiteno "Manual de Segurança e Manuseio" Óxido de etileno 2001
- Perry, R.H. e Green, D.W. "Perry's Chemical Engineers' Handbook" Sixth Edition - International Student edition - Mac Graw Hill – 1985

- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. and Azevedo, E. G. Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, 2<sup>nd</sup> ed. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1986.
- Sherman, S.R., Trampe, D.B., Bush, D.M., Schiller, M., Eckert, C.A., Dallas, A.J., Li,J., Carr, P.W. – "Compilation and Correlation of Limiting Activity Coefficients of Nonelectrolytes in Water" – Ind. Eng. Chem. Res. - 1996, 35, 1044-1058
- Smith, J.M. e Van Ness, H.C. "Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química" – Guanabara Dois – 1980 (3ª edição)
- Strigle, R.F., Jr., Random Packings and Packed Towers, Gulf Publishing, Houston, Texas, 1987
- Sulzer Chemtech "Strutured Packings for Distillation, Absorption and Reactive Distillation" –( 22.13.06.40 I.05 50 Printed in Switzerland )
- Union Carbide Corporation, 1973 Brochure F-7618 dados de temperature de bolha apresentados por: Kirk-Othmer - "Encyclopedia of Chemical Technology" - Third Edition–Volume 9 - Ethylene oxide