



FERNANDO CASSOLI ZUMACH

**APLICAÇÃO DO MÉTODO DE CONTINUAÇÃO PARA SIMULAÇÃO ROBUSTA
DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO**

Campinas
2016



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

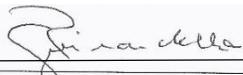
FERNANDO CASSOLI ZUMACH

**APLICAÇÃO DO MÉTODO DE CONTINUAÇÃO PARA SIMULAÇÃO ROBUSTA
DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO**

Dissertação apresentada à Faculdade
de Engenharia Química da Universidade
Estadual de Campinas como parte dos
requisitos exigidos para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química

Orientador: Prof^o Dr.^o Reginaldo Guirardello

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELO ALUNO FERNANDO
CASSOLI ZUMACH, E ORIENTADO PELO
PROF. DR. REGINALDO GUIRARDELLO.



CAMPINAS
2016

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 131235/2014-1

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

Z85a Zumach, Fernando Cassoli, 1990-
Aplicação do método da continuação para simulação robusta de colunas de destilação / Fernando Cassoli Zumach. – Campinas, SP : [s.n.], 2016.

Orientador: Reginaldo Guirardello.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Processos químicos - Simulação por computador. 2. Água - Etanol. 3. Destilação. 4. Grupos de homotopia. 5. Teoria da homotopia
. I. Guirardello, Reginaldo, 1961-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Application of homotopy continuation method for robust simulation of distillation columns

Palavras-chave em inglês:

Chemical processes - Computer simulation

Water- Ethanol

Distillation

Homotopy groups

Homotopy theory

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Reginaldo Guirardello [Orientador]

Carlos Eduardo Vaz Rossel

Maria Regina Maciel

Data de defesa: 25-02-2016

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de mestrado defendida por Fernando Cassoli Zumach e aprovado em
25 de fevereiro de 2016 pela banca examinadora constituída pelo Doutores:

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello – Orientador

Dr. Carlos Eduardo Vaz Rossell

Prof^a.Dr^a. Maria Regina Wolf Maciel

A ata da defesa assinada pelos membros da comissão examinadora, consta no
processo de vida acadêmico do aluno.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a deus, pela iluminação e força, por me ajuda a tomar as minhas decisões, sempre me ajudar a seguir em frente.

A toda a minha família em especial meus pais Vilfrid Zumach e Elieni Corteletti Cassoli Zumach, pelo amor que vocês me dedicaram, por toda confiança que me deram, pelo apoio dado nas horas mais difíceis e por todos os sonhos que vocês me ajudaram a realizar.

Ao professor Reginaldo Guirardello pela orientação e apoio.

Aos companheiros de Laboratório (Valter, Tony, Marcelo, Lucas, Kelvin), pela ajuda e descontração, e a todos os colegas que na sua presença também contribuíram para este trabalho.

Aos companheiros de republica (Lucas, Daniel, Fagner, Junior, Guilherme Vinicius), pela ajuda nas horas de descontração. Em especial ao Lucas que sempre me ajuda nos problemas mais difíceis.

A Tamiris, pelo amor, incentivo, companheirismo e principalmente pela dedicação em cada momento de nossa vida. Agradeço o amor e carinho que recebo de você a cada dia.

A FAPESP e CNPQ pelo suporte financeiro.

*Que os vossos esforços desafiem as
impossibilidades, lembrai-vos de que as
grandes coisas do homem foram
conquistadas do que parecia impossível.*

(Charles Chaplin)

RESUMO

O início da produção de etanol no Brasil ocorreu com a criação do Programa Nacional do Álcool (Proálcool) em 1975, com a finalidade de iniciar a produção do etanol anidro para ser acrescentado à gasolina. Atualmente o Brasil é o segundo maior produtor mundial de etanol. O método de produção mais utilizado para obtenção do bioetanol é a fermentação do caldo da cana-de-açúcar, que é comprovada a melhor matéria-prima para a produção. O álcool produzido a partir desse processo deve passar por um processo de destilação para atingir às especificações mínimas exigidas pela regulamentação. No entanto, projetar uma torre de destilação pode ser uma tarefa difícil, já que muitos parâmetros operacionais afetam o processo de separação. Além disso, a construção de uma planta piloto é custosa e consome muito tempo. Uma alternativa para o problema, é a utilização da simulação computacional no processo de destilação. Sendo este trabalho vinculado ao projeto temático “Simulação da Biorrefinaria de Cana-de-Açúcar de 1ª Geração na Plataforma EMSO”, tem-se como objetivo o desenvolvimento de um modelo rigoroso de uma coluna de destilação para a produção do etanol hidratado e anidro. Os modelos gerados neste estudo são implementados na linguagem de modelagem do simulador EMSO, utilizando o pacote termodinâmico VRTherm, juntamente com aplicação do método da continuação Homotópica. A Homotopia consiste em criar um sistema de fácil resolução e através de uma combinação convexa com o sistema original, obter gradativamente melhores estimativas iniciais pela variação do parâmetro da combinação. Desse modo, o método possui melhores propriedades de convergência, sendo globalmente convergente. O método da continuidade Homotópica pode ser utilizado para qualquer caso, não apenas para o sistema etanol-água. Com as simulações, foi sendo atingida a fração molar de etanol de 0,85 para etanol hidratado e 0,93 para etanol anidro, o que leva a concluir que o software EMSO pode muito bem ser utilizado para a simulação de um processo de separação da mistura etanol-água por destilação.

Palavras Chave: Simulação; Água-Etanol; Destilação; EMSO, Homotopia.

ABSTRACT

The start of ethanol production in Brazil occurred with the creation of the National Alcohol Program in 1975, in order to start the production of anhydrous ethanol to be added to gasoline. Brazil is the second largest producer of ethanol. According to the National Oil and Gas Agency (ANP), Brazilian ethanol production increased 3.4% last year. The most used method to obtain bioethanol is by sugarcane fermentation. This raw material has been proved the best production method. The alcohol produced by sugarcane pass throughout a distillation process to attain the required regulatory specifications. According to ANP Resolution, hydrated ethanol fuel must be concentrated between 95.1% (v/v) and 96.0% (v/v) to be commercialized, and the distillation is the most frequently used method to carry out this separation process. Nevertheless, distillation mechanisms require large energy consumption associated with the separation, due to the high moisture content. The aim of this work is to develop a rigorous model of a distillation column for the production of the anhydrous ethanol. This work is a part of the project "Simulation of the Biorefinery of sugarcane 1st Generation in EMSO Platform". The mathematic models generated in this study were implemented in the modeling language of EMSO (Environment for Modelling, Simulation and Optmization) simulator. EMSO is a free simulator with full graphical environment and allows the users to work with dynamic and stationary processes. In this work we utilized the Homotopy Continuation method once the difficulty of efficiently modeling a distillation column with many interactions. The Homotopy method consists of creating an easy resolution system by convex combination with the original system. The results consists of creating an easy resolution system and through a convex combination with the original system, get gradually better initial estimates by varying the combination of the parameter. In such way, the method has better convergence properties and is globally convergent. Homotopy Continuation method It can be used for any case not only for the system ethanol-water. In the simulations, the molar fraction of satisfactory ethanol was reached, which leads to the conclusion that the EMSO software may well be used for simulation of a process of separation of the ethanol-water mixture by distillation.

Keywords: Simulation; Water-ethanol; Distillation; EMSO, Homotopy.

Lista de Figuras

Figura 1: Produção mundial de etanol e biodiesel entre 2000 e 2011.....	22
Figura 2: Evolução dos biocombustíveis no Brasil.	25
Figura 3: Diferentes rotas de produção do bioetanol.....	27
Figura 4: Quadro geral dos biocombustíveis	28
Figura 5: Esquema de uma coluna de destilação.....	30
Figura 6: Configuração usual da destilação no processo de produção de bioetanol.	32
Figura 7: Configuração usual da destilação extrativa.	33
Figura 8: Representação esquemática de um estágio genérico.....	37
Figura 9: Interface gráfica do simulador EMSO.....	42
Figura 10 Exemplo de um Model no software EMSO.....	43
Figura 11: Exemplo de um FlowSheet no software EMSO.	44
Figura 12: Modelo esquemático de uma bomba.	50
Figura 13: Modelo esquemático de um splitter.....	51
Figura 14: Modelo esquemático de um condensador.....	52
Figura 15: Modelo esquemático de um refeedor.....	53
Figura 16: Modelo esquemático de um prato teórico.	54
Figura 17: Fluxograma do processo de destilação.....	58

Figura 18: Composição da corrente de topo da coluna convencional.	63
Figura 19: Composição da corrente de topo da coluna convencional, utilizando o método da continuidade Homotópica.	64
Figura 20: Composição da corrente de fundo da coluna convencional.	65
Figura 21: Composição da corrente de fundo da coluna convencional, utilizando o método da continuidade Homotópica.	65
Figura 22: Calor do condensador da coluna convencional.	66
Figura 23: Calor do condensador da coluna convencional, utilizando o método da continuidade Homotópica.	67
Figura 24: Calor do refeedor da coluna convencional.	68
Figura 25: Calor do refeedor da coluna convencional, utilizando o método da continuidade Homotópica.	68
Figura 26: Mapeamento do ponto de azeótropo.	71
Figura 27: Composição da corrente de topo da coluna extrativa.	74
Figura 28: Composição da corrente de topo da coluna extrativa, utilizando o método da continuidade Homotópica.	75
Figura 29: Composição da corrente de fundo da coluna.	75
Figura 30: Composição da corrente de fundo da coluna extrativa, utilizando o método da continuidade Homotópica.	76
Figura 31: Calor do condensador.	76
Figura 32: Calor do condensador utilizando o método da continuidade Homotópica.	77
Figura 33: Calor do refeedor.	77

Figura 34: Calor do refervedor utilizando o método da continuidade Homotópica.
..... 78

Lista de Tabelas

Tabela 1: Principais países produtores de biocombustíveis	23
Tabela 2: Produção efetiva total, demanda e déficit da produção de etanol no Brasil (em bilhões de litros).	26
Tabela 3: Valores utilizados para simulação do processo.	62
Tabela 4: Resultados da simulação da coluna convencional.....	69
Tabela 5: Valores utilizados no mapeamento.	70
Tabela 6: Valores utilizados na segunda simulação.	72
Tabela 7: Resultados da segunda simulação da coluna convencional.....	72
Tabela 8: Valores utilizados para simulação da coluna extrativa.....	73
Tabela 9: Tabela de resultados da simulação extrativa.	79
Tabela 10: Tabela de resultados da simulação extrativa.....	80
Tabela 11: Valores de alfa.	81

Sumário

Lista de Figuras	10
Lista de Tabelas.....	13
1 INTRODUÇÃO.....	17
2 OBJETIVOS.....	20
2.1 Objetivos Específicos.....	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 Biocombustíveis	21
3.1.1 Outras aplicações.....	23
3.2 Produção de Etanol no Brasil.....	24
3.3 Operação de destilação	29
3.4 Coluna de destilação.....	30
3.4.1 Destilação extrativa	32
3.5 Modelagem de colunas de destilação	34
3.5.1 Determinação de propriedades termodinâmicas	36
3.5.2 Equilíbrio de fases	36
3.5.3 Modelagem de colunas de destilação em regime permanente	37
3.5.4 Modelagem de colunas de destilação em regime transiente.....	39
3.6 Simulação de colunas de destilação	40

3.7	EMSO (Environment for Modelling, Simulation and Optimization)	41
3.7.1	Model.....	42
3.7.2	O FlowSheet e seus Devices	44
3.8	Método da continuação Homotópica.....	45
3.9	Aplicação do método da continuação Homotópica	47
4	metodologia	49
4.1	Equações MESH.....	49
4.2	Modelagem da coluna de destilação.....	50
4.2.1	Bomba	50
4.2.2	Razão de refluxo	51
4.2.3	Condensador	52
4.2.4	Refrervedor.....	53
4.2.5	Pratos	54
4.3	Cálculo da razão de equilíbrio.....	55
4.4	Entalpia	56
4.5	Modelos termodinâmicos	56
4.6	Simulação da coluna de destilação.....	56
4.7	Aplicação do método da continuação Homotópica	58
4.8	Vantagens da aplicação do método	60
5	Resultados.....	61

5.1	Simulação Coluna Convencional	62
5.1.1	Simulação Dinâmica.....	63
5.1.2	Simulação no estado estacionário.....	69
5.2	Destilação extrativa.....	73
5.2.1	Simulação dinâmica	74
5.2.2	Simulação no estado estacionário.....	78
5.2.3	Validação do modelo.....	79
5.3	Estudo de sensibilidade do parâmetro alfa	80
5.4	Dificuldades encontradas.....	81
6	Conclusão.....	83
6.1	Sugestões para trabalhos futuros	85
	Referências	86
	APÊNDICE 1	92
	APÊNDICE 2	96

1 INTRODUÇÃO

No ano 1940, a produção dos biocombustíveis era destinada apenas como combustíveis para transporte, porém com a diminuição dos preços dos combustíveis fósseis ocorreu uma desmotivação no desenvolvimento desta nova tecnologia. No ano 1970 ocorreu a primeira crise mundial do petróleo e, a partir de então, o etanol começou a ser produzido em grande escala.

Com a preocupação da segurança energética, por todo o mundo foram criadas novas políticas para criação de fontes de energia renováveis. Assim, muitas medidas foram implantadas, tais como, a adição de biocombustíveis aos combustíveis fósseis. Nesse sentido, vem crescendo a atenção dada à fabricação de biodiesel e bioetanol como fontes de combustíveis renováveis, com o intuito de substituir ou complementar a gasolina e o diesel (ZANETTE, 2010). Além da aplicação do etanol como combustível, o bioetanol também pode ser utilizado como matéria prima na fabricação de diferentes produtos, sendo utilizado para a produção de bebidas alcoólicas: destiladas ou fermentadas; na formulação de produtos farmacêuticos, entre outras aplicações (MARANGONI et al, 2010).

A produção de etanol no Brasil teve início com a criação do Programa Nacional do Álcool (Proálcool) em 1975, com o intuito de iniciar a produção do etanol anidro para ser acrescentado à gasolina. Segundo a CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento) a produção de etanol no Brasil vem crescendo, sendo que, a produção da safra 2013/14 alcançou o valor de 27,96 bilhões de litros, um aumento de 14,94%, se comparado com a safra anterior.

No Brasil o principal incentivo de produção de etanol iniciou-se em 1980 com a ideia de produzir um combustível renovável, tendo em vista reduzir a dependência de importações de petróleo, e como isso reduzir oscilações de mercado. Com a criação de novas políticas ambientais para redução de emissões de contaminantes à atmosfera, incentivaram a produção dos biocombustíveis (GARCIA & GARCIA, 2006).

Atualmente, os biocombustíveis abastecem aproximadamente 3% do total de combustíveis consumidos em transporte no mundo; esses níveis podem variar muito em alguns países. No Brasil, por exemplo, 21% dos combustíveis utilizados em transporte são biocombustíveis. Em outros países, como os Estados Unidos, esse percentual é de 4%, e na União Europeia é de 3% (IEA, 2011).

A produção de etanol no Brasil é menor que a demanda. Segundo o Banco Nacional do Desenvolvimento (2012), esse déficit tende a aumentar. Para diminuir essa diferença, serão necessários inúmeros investimentos na fabricação de etanol. Com a atual perspectiva, o déficit acumulado poderá alcançar a 29,2 bilhões de litros até o ano de 2016, caso não sejam realizadas medidas para aumentara a eficiência dos processos produtivos.

A tecnologia de obtenção do etanol é uma das mais importantes áreas científicas no desenvolvimento de biocombustíveis. A técnica de produção depende do tipo da matéria prima utilizada. O etanol pode ser fabricado utilizando qualquer matéria prima que possua açúcar, junto com a ação leveduras, ou pode ser obtido a partir de polissacarídeos, tais como, amido e celulose, que são quebrados em monossacarídeos, para então serem metabolizados para o etanol (DODIC et al., 2012).

A principal matéria prima utilizada no processo de fabricação de álcool no Brasil é a cana de açúcar. Isso ocorre pelo fato da cana de açúcar possuir inúmeras vantagens, tais como: baixo custo, além de ser a matéria prima que possui o método de produção mais fácil (Goldemberg et al., 2008b). O processo de fermentação de biomassas convencionais à base de açúcares e amido, gera um mosto com teor de etanol em torno de 10% (v/v) (HAELSSIG et al., 2011). O álcool produzido a partir desse processo deve passar por um método de purificação até corresponder às especificações mínimas exigidas pela regulamentação.

O mecanismo de destilação consiste em um processo de separação, através da vaporização de misturas líquidas de substâncias voláteis miscíveis. O processo ocorre pela diferença de volatilidade dos componentes, onde a substância mais

volátil sai em forma de vapor e a menos volátil sai na forma líquida. Além disso, existe a possibilidade de operar com grandes quantidades de forma contínua, o que torna o método de separação por destilação o favorito das indústrias químicas e petroquímicas (NORILER, 2003).

No entanto, projetar uma torre de destilação pode ser uma tarefa difícil, já que muitos parâmetros operacionais afetam o processo de separação. Além disso, a construção de uma planta piloto é custosa e consome muito tempo. Uma alternativa para o problema, é a utilização de simulação computacional do processo de destilação.

Atualmente, existe um grande número de simuladores no mercado com capacidade de simular uma torre de destilação para separação de etanol-água, no entanto, este trabalho faz parte de um projeto temático do CTBE (Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol) junto à FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) “Simulação da Biorrefinaria de Cana-de-Açúcar de 1ª Geração na Plataforma EMSO (*Environment for Modelling, Simulation and Optimization*)”. Sendo assim, o EMSO será utilizado para realizar as simulações desse trabalho.

O EMSO é um simulador gratuito que possui ambiente gráfico completo e permite ao usuário trabalhar tanto com processos dinâmicos ou estacionário. É possível simplesmente selecionar e conectar os blocos do modelo, ou inserir sua própria linguagem de programação. Além disso, o *software* já possui uma biblioteca com vários modelos que podem ser utilizados (SOARES, MANUAL EMSO, 2007).

Com a dificuldade de realizar a modelagem de uma coluna de destilação com muitas interações, de forma eficiente, nesse projeto será utilizado o método da Continuação Homotópica. Esse método cria um sistema de fácil resolução através da combinação convexa com o sistema original. Assim, é possível obter gradativamente melhores estimativas iniciais pela variação do parâmetro da combinação. Sendo assim, o método da continuação Homotópica possui melhores propriedades de convergência.

2 OBJETIVOS

Este projeto está vinculado ao projeto temático “Simulação da Biorrefinaria de Cana-de-Açúcar de 1ª Geração na Plataforma EMSO”, e tem como objetivo geral simular o processo de separação de etanol-água a partir da destilação e aplicação do Método da Continuação Homotópica no modelo.

2.1 Objetivos Específicos

- Modelar uma coluna de destilação para separar etanol e água;
- Implementar o modelo de simulação para a destilação utilizando o software EMSO (*Environment for Modelling, Simulation and Optimization*);
- Comparar os resultados encontrados com os resultados de outros simuladores para validação dos resultados;
- Implementar o Método da Continuação Homotópica no modelo da destilação;
- Realizar a comparação entre os modelos criados para validar a utilização do método no modelo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nos tópicos a seguir serão abordados alguns assuntos para o melhor entendimento do desenvolvimento do projeto, sendo eles: o bioetanol, a produção de etanol no Brasil, tipos de destilação e método da continuação.

3.1 Biocombustíveis

A produção de biocombustíveis iniciou-se no final do século XIX, quando o primeiro etanol foi produzido utilizando milho e o primeiro motor funcionou com óleo de amendoim. Até o ano 1940, a produção dos biocombustíveis era destinada apenas como combustíveis para transporte, porém com a diminuição dos preços dos combustíveis fósseis ocorreu uma desmotivação no desenvolvimento desta nova tecnologia. O Brasil iniciou a produção do etanol a partir da cana de açúcar, seguido pelos Estados Unidos, utilizando o milho.

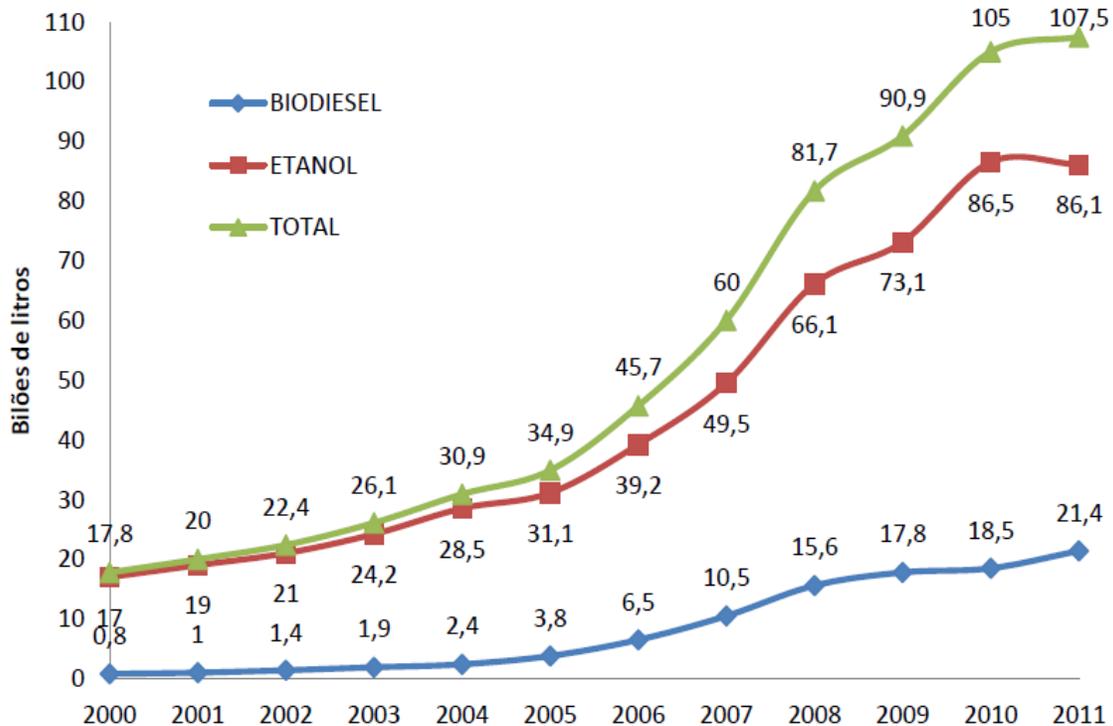
Por todo o mundo, políticas para criação de novas fontes de energia renováveis estão sendo criados devido a preocupações com a segurança energética. Assim, muitas medidas estão sendo implantadas, como a adição de biocombustíveis nos combustíveis fósseis utilizados para o transporte e incentivos fiscais. Nesse sentido, tem aumentada a atenção dada à produção de biodiesel e bioetanol como fontes de combustíveis renováveis, com o intuito de substituir ou complementar a gasolina e o diesel (ZANETTE, 2010).

A atual produção global de biocombustíveis é baixa, no entanto está constantemente em crescimento desde do início de 2000, como pode ser observado na Figura 1. A preocupação com o meio ambiente, juntamente com a segurança energética, torna obrigatório o uso de biocombustíveis por países, como: Estados Unidos, Brasil, França, Alemanha, entre outros.

Assim, criara-se metas para substituir parte dos combustíveis fósseis por biocombustíveis (MME, 2012). Analisando a Figura 1, é possível observar o aumento da produção mundial de biocombustíveis nos últimos anos. No início de

2000, a produção mundial de etanol juntamente com o biodiesel era de apenas de 17,8 bilhões de litros/ano, já no ano de 2011, o total produzido passou para 107,5 bilhões litros/ano, ou seja, um aumento de cerca 89,7 bilhões litros em apenas 10 anos.

Figura 1: Produção mundial de etanol e biodiesel entre 2000 e 2011.



Fonte: Adaptado de REN21 (2012).

Segundo o IEA (2011), aproximadamente 3% do total de combustíveis usados para transporte em todo mundo, são provenientes de biocombustíveis, e em alguns países esses valores podem ser ainda mais elevados. Por exemplo, no Brasil, cerca de 21% dos combustíveis utilizados em transporte são provenientes de biocombustíveis. Nos Estados Unidos, esse percentual é de 4%, e na União Europeia é de 3%.

Pode-se dividir a produção de bioetanol em 3 gerações, de acordo com o método de obtenção e da matéria prima utilizada. A primeira geração utiliza sementes, grãos e açúcares. A fabricação de etanol ocorre com a fermentação do amido (trigo,

cevada, milho, batata) ou açúcares (cana de açúcar, beterraba). A segunda, trabalha a partir de materiais lignocelulósicos, produzindo etanol pela hidrólise enzimática ou ácidas. E por último, a terceira geração, através da pirólise. Apesar de existir 3 gerações, apenas a primeira é feita em escala industrial (NIGAM e SINGH, 2011).

O Brasil e os Estados Unidos são os maiores produtores de biocombustíveis do mundo (Tabela 1). Do total de etanol produzido no ano de 2011, os dois países juntos são responsáveis por mais de 87% da produção mundial (REN21, 2012).

Tabela 1: Principais países produtores de biocombustíveis

País	Etanol	Biodiesel	Total (Bilhões/L)
Estados Unidos	54,2	3,2	57,4
Brasil	21	2,7	23,7
Alemanha	0,8	3,2	3,9
Argentina	0,2	2,8	3
França	1,1	1,6	2,7
China	2,1	0,2	2,3
Total Mundial	86,1	21,4	107,5
Total na União Europeia	4,3	9,2	13,5

Fonte: Adaptado de REN21 (2012).

3.1.1 Outras aplicações

Além da aplicação do etanol como combustível, existem diversas outras aplicações para o mesmo, podendo ser utilizado para a produção de bebidas alcoólicas destiladas ou fermentadas; na formulação de produtos farmacêuticos, como: loções, pomadas, colônias e perfumes; em laboratórios são utilizados como solventes nas mais variadas sínteses químicas, bem como agente de limpeza de equipamentos e

vidrarias. Nas indústrias serve como reagente de partida para vários compostos químicos, tais como ácido acético, butadieno, acetaldeído (MARANGONI, et al, 2010).

Dessa maneira, o uso do bioetanol como matéria prima na fabricação de diversos produtos químicos que normalmente eram obtidos a partir de derivados do petróleo, surge como uma solução cada vez mais atraente, pelo fato de ser uma tecnologia sustentável.

O aumento da produção etanol para as indústrias químicas e farmacêuticas movimentada no Brasil mais 1,5 bilhão de litros por ano, e essa demanda tende a quintuplicar nos próximos anos. Nesse contexto, o mercado brasileiro de bioplásticos é o que apresenta o maior crescimento.

3.2 Produção de Etanol no Brasil

O início da produção de etanol no Brasil em larga escala, ocorreu com a criação do Programa Nacional do Alcool (Proálcool) em 1975, com a finalidade de iniciar a produção do etanol anidro para ser acrescentado à gasolina (ANDRADE, 2009). Entretanto, com este programa o Brasil tornou-se o segundo maior produtor mundial de etanol. Segundo a ANP (2012), a produção de etanol brasileiro cresceu cerca de 3,4% no último ano, o que impulsiona o aumento da sua exportação.

Na Figura 2 é possível observar o histórico de crescimento dos biocombustíveis no Brasil. No ano 1973, o etanol começou a ser produzido em larga escala, isso ocorreu devido à crise mundial do petróleo. No ano 1977, começa a ocorrer a adição de 4,5% etanol à gasolina; dois anos depois esse valor é elevado para 15%. Atualmente, a quantidade de etanol adicionado à gasolina varia entre os 18% e 25% (E18 e E25). O Biodiesel só começou a ser produzido no Brasil com a criação do Programa Nacional de Biodiesel em 2005. Este programa estabeleceu uma mistura, inicialmente voluntária, de 2% (B2) de biodiesel aos combustíveis fósseis, e a partir de 2008, tornou-se obrigatória essa prática. Em janeiro de 2010, alcançou-se a

mistura de 5% de biodiesel (B5), a qual é mantida até hoje. Em 2011 ANP passa a regular e fiscalizar a produção de etanol, agora considerado um combustível.

Figura 2: Evolução dos biocombustíveis no Brasil.



Fonte: ANP (2012)

Segundo a ANP (2012), no Brasil cerca de 45% da energia e 18% dos combustíveis consumidos já são renováveis. No restante do mundo, 86% da energia vêm de fontes energéticas não renováveis.

De acordo com o BNDS (2012), a atual produção de etanol no Brasil é menor que a demanda, e essa diferença tende a aumentar. Para evitar que isso ocorra, serão necessários grandes investimentos nesse setor. A Tabela 2 demonstra a fabricação efetiva total de etanol estimada até o ano de 2015, bem como a demanda potencial e o déficit resultante de 29,2 bilhões de litros até 2015, caso não sejam realizadas medidas para ampliação da produção de etanol.

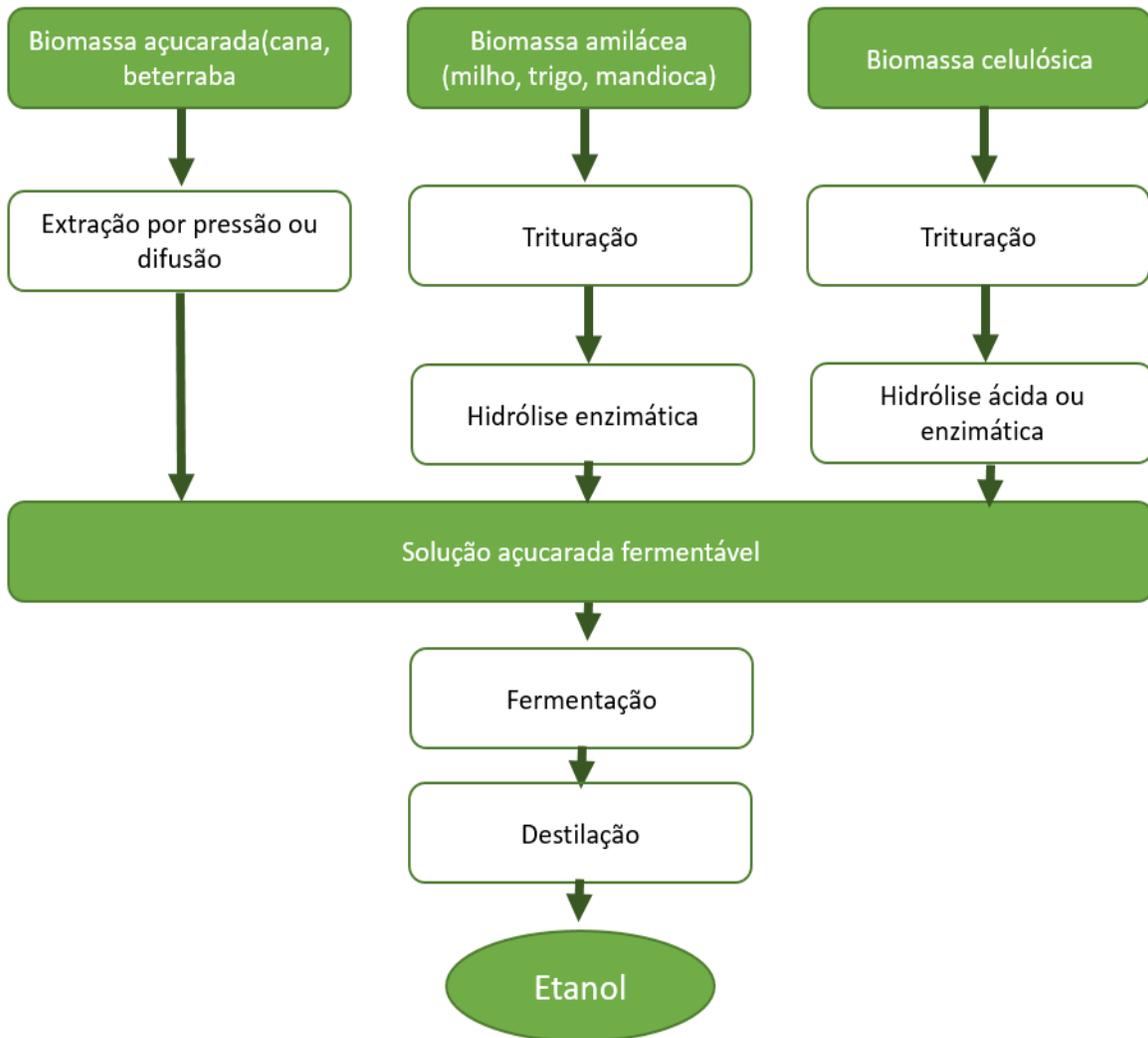
Tabela 2: Produção efetiva total, demanda e déficit da produção de etanol no Brasil (em bilhões de litros).

	2012	2013	2014	2015	Acumulado 2012-2015
Produção	28,4	32,1	33,9	35,5	129,9
Demanda	32,5	36,8	42,3	47,5	159,1
Déficit	4,1	4,7	8,4	12,0	29,2

Fonte: Adaptado de BNDES (2012)

A tecnologia de obtenção do etanol é umas das mais importantes áreas científicas no desenvolvimento de biocombustíveis. A técnica de produção depende do tipo da matéria prima utilizada. Na Figura 3 é possível observar a rota de produção de acordo com a matéria prima escolhida. O etanol pode ser produzido utilizando qualquer matéria prima que possua açúcar, junto com a ação de bactérias e leveduras, ou pode ser obtido a partir de polissacarídeos, tais como, amido e celulose, que são quebrados em monossacarídeos para então serem metabolizados para o etanol (DODIC et al., 2012).

Figura 3: Diferentes rotas de produção do bioetanol.



Fonte: Adaptado banco nacional de desenvolvimento econômico e social (2008).

A matéria prima mais usada no processo de produção de álcool no Brasil é a cana de açúcar. Isso ocorre pelo fato da cana de açúcar possuir inúmeras vantagens, tais como: altamente eficiente; baixo custo; matéria prima que tem o método de produção mais fácil. Na Figura 4 é possível observar outras vantagens do etanol produzido a partir da cana de açúcar (Goldemberg et al., 2008b). Além disso, o bagaço da cana proveniente da produção de biocombustíveis pode ser utilizado na cogeração de energia (Ensinas, 2008).

Figura 4: Quadro geral dos biocombustíveis

Biocombustível	Matéria prima	Redução na emissão de gases de efeito estufa	Custo de produção	Produção de biocombustível por hectare	Terras utilizadas
Bioetanol	Grãos (trigo, milho)	Moderado a baixo	Moderado	Moderado	Terras férteis
Bioetanol	Cana de açúcar	Alto	Baixo	Alto	Terras férteis
Biodiesel	Óleos de sementes (Canola, Soja, etc.)	Moderado	Moderado	Baixo	Terras férteis
Biodiesel	Óleo de palma	Moderado	Moderado a baixo	Moderado	Terras litorâneas e úmidas

Fonte: Banco nacional de desenvolvimento econômico e social (2008).

O método de produção do etanol utilizando cana-de-açúcar ocorre tanto na fermentação do caldo da cana puro, quanto na fermentação da combinação de caldo e melação, sendo que no Brasil, a mais utilizada é a segunda prática. O processo de fermentação mais empregado no Brasil é a Melle-Boinot, que alcança um fermentado com a concentração de álcool entre 7% a 10%, de forma que uma das principais características de processo é a separação das leveduras do mosto fermentado (vinho), usando a técnica de centrifugação (FONSECA, 2011).

O processo de produção de etanol gera um mosto contendo em torno de 10% (v/v) de álcool (HAELSSIG et al., 2011). O etanol produzido deve passar por um mecanismo de purificação, para alcançar as especificações exigidas. Segundo a resolução nº 7 da ANP (2011), o etanol anidro combustível deve ter concentração mínima de 99,6% (v/v), enquanto o etanol hidratado combustível deve ser entre 95,1% (v/v) e 96,0% (v/v). O mecanismo mais utilizado para realizar essa purificação é a destilação.

3.3 Operação de destilação

A destilação é a técnica mais utilizada, entre os processos de separação na indústria química. Para realizar a separação, é preciso ter um conhecimento do comportamento das fases líquidas e vapor em equilíbrio da mistura. A técnica de destilação consiste em um processo de separação, por meio da vaporização de misturas líquidas de substâncias voláteis miscíveis. O processo ocorre pela diferença de volatilidade dos componentes, onde a substância mais volátil sai em forma de vapor e a menos volátil sai na forma líquida (NORILER, 2003).

Vale ressaltar que a utilização da destilação faz com que ocorra uma considerável elevação no valor agregado dos produtos finais, permitindo o cumprimento de cobranças cada vez mais restritas do mercado, tanto em termos econômicos, como na redução da geração de poluentes durante o processo (NORILER, 2003).

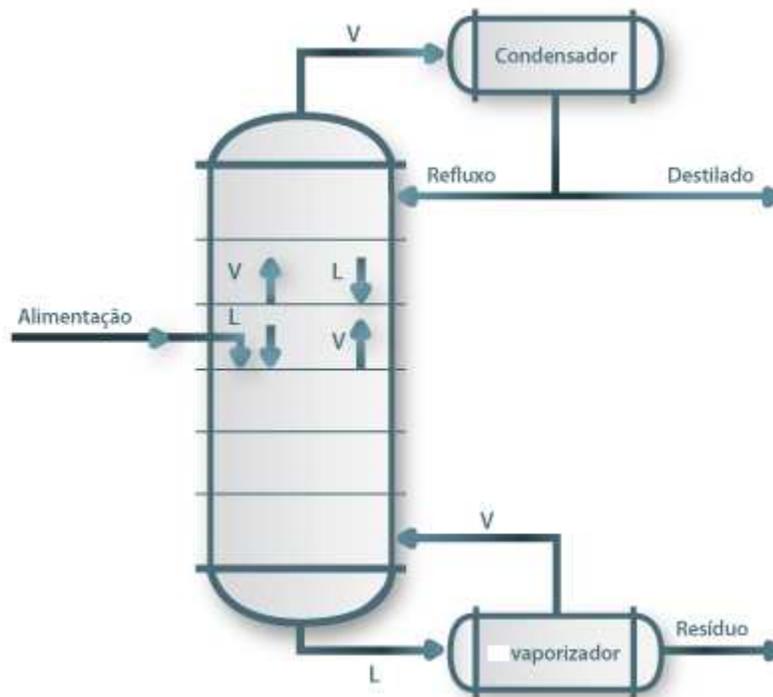
Mesmo com inúmeros avanços em processos alternativos de separação, a destilação continua sendo o meio mais utilizado, principalmente pela sua flexibilidade e pela possibilidade de operar com elevadas vazões.

Nas indústrias produtoras de biocombustíveis, o processo de separação etanol-água é de grande interesse. Na etapa de purificação do etanol são utilizados dois tipos de destilação, a convencional que é utilizada até uma concentração da mistura, entre 92,6 e 93,8 % em massa. A partir desse ponto, torna-se necessário aplicar outro mecanismo de separação, podendo ser destilação extrativa ou azeotrópica. Isso ocorre porque a combinação etanol-água gera uma mistura não ideal pelo fato dos seus componentes formarem um azeótropo (uma mistura de componentes que possui a mesma concentração nas fases líquida e vapor no equilíbrio), impossibilitando a utilização da destilação convencional (VASCONCELOS, 1999).

3.4 Coluna de destilação

A coluna de destilação realiza as transferências de massa, calor e momento entre fases líquidas e vapor, sendo formada por uma torre cilíndrica que possui uma série de estágios internos, por onde circula as correntes líquida e vapor em contracorrente. O número de estágios de cada coluna varia de acordo com a composição da mistura a ser separada. As fases líquidas e vapor estão presentes em todos os estágios onde realizam as transferências de massa e calor. Na parte inferior da coluna fica localizado o vaporizador, responsável por vaporizar a corrente líquida da base; a corrente retirada na base da coluna é chamada de resíduo. Na parte superior da coluna encontra-se o condensador, por onde vapor proveniente da coluna é condensado. Em seguida, a corrente passa por um divisor de correntes, criando duas correntes, uma delas retornar para a torre (refluxo) e a outra sai (destilado). Na Figura 5 apresenta-se um esquema de uma coluna de destilação.

Figura 5: Esquema de uma coluna de destilação.



Pode-se considerar uma coluna de destilação como uma série de pratos em equilíbrio, que vão realizando sucessivamente o enriquecimento dos componentes mais voláteis da corrente de vapor, enquanto o componente com a menor volatilidade, se encontra na corrente líquida. A zona acima da alimentação é chamada de zona de retificação, enquanto que a zona a baixo da alimentação é conhecida como zona de esgotamento. As colunas podem ser classificadas de acordo com o método de separação ou com o tipo de regime de operação. O método de separação varia com a configuração interna da coluna, que pode ser composta por pratos ou recheios. O regime de operação pode ser classificado como contínuo ou descontínuo.

A área de contato entre o líquido e vapor é um fator primordial para realizar a separação da mistura através da destilação. Atualmente, no mercado existe uma enorme quantidade de dispositivos para realizar o contato entre líquido e vapor, entretanto, os mais utilizados são pratos, recheios randômicos e os recheios estruturados. A escolha do tipo de coluna, é baseada na eficiência de contato e capacidade de carga.

O fator que influencia a separação em uma destilação é chamado de volatilidade relativa (α). Para encontrar o α , é necessário obter a razão entre as composições do vapor e do líquido do componente mais volátil pelas composições do vapor e do líquido do componente menos volátil.

$$= \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} = \frac{y_1(1-x_1)}{x_1(1-y_1)} \quad (1)$$

Quanto maior for o valor de α , mais fácil de ocorrer a separação, ou seja, quando o valor de $\alpha > 1$. No caso de $\alpha = 1$, o processo de destilação não pode ser efetuado. A separação da mistura ocorre pela diferença α entre as duas misturas.

Para a produção do álcool hidratado, as usinas brasileiras utilizam um esquema composto por 5 partes: **A**, **A1**, **D**, **B** e **B1** (Figura 6). **A** é onde ocorre o esgotamento do vinho, **A1 etapa** de apuração do vinho e **D** de etapa de concentração de álcool

de segunda. No álcool de segunda, encontram as substâncias mais voláteis, chamadas produtos de cabeça, sendo necessária à sua remoção para evitar a contaminação do álcool hidratado. A parte **B** é chamada de zona de retificação, onde se encontra o componente mais volátil na forma de vapor, e na parte **B1** conhecida como zona de esgotamento, é onde se encontra o componente menos volátil. Essas duas partes juntas compõem a coluna de destilação convencional onde é obtido álcool hidratado, a partir da concentração das flegmas vapor e líquidas retiradas de **A** e **D**, respectivamente (MEIRELLES, 2006). O esquema simplificado desta configuração é apresentado na Figura 6.

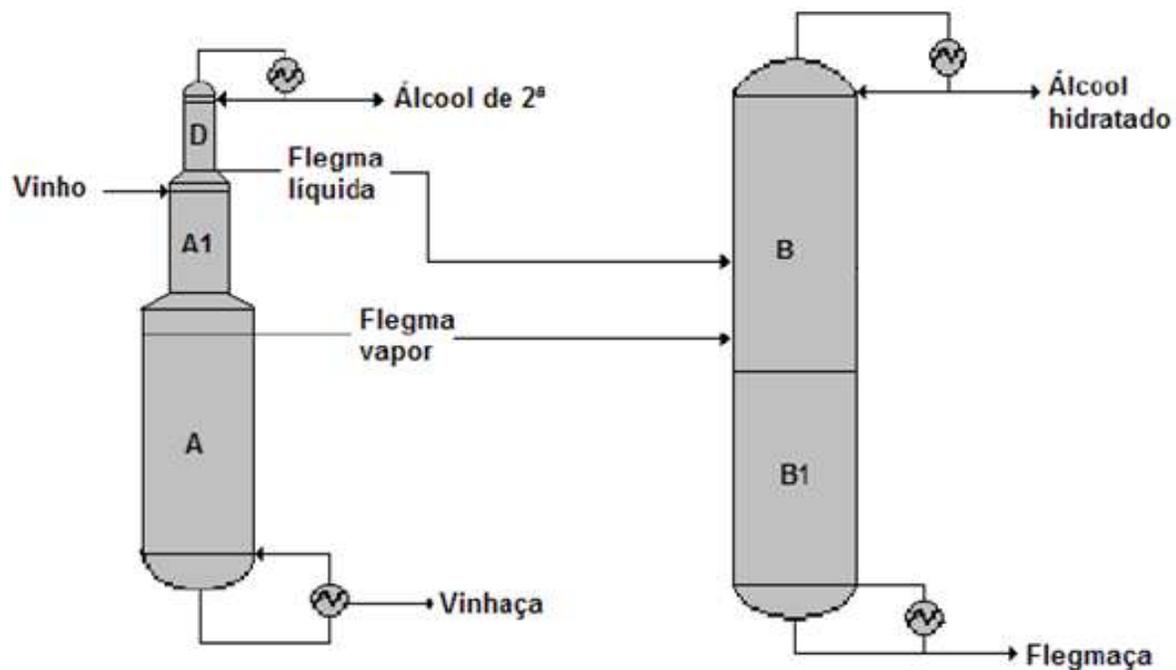


Figura 6: Configuração usual da destilação no processo de produção de bioetanol.

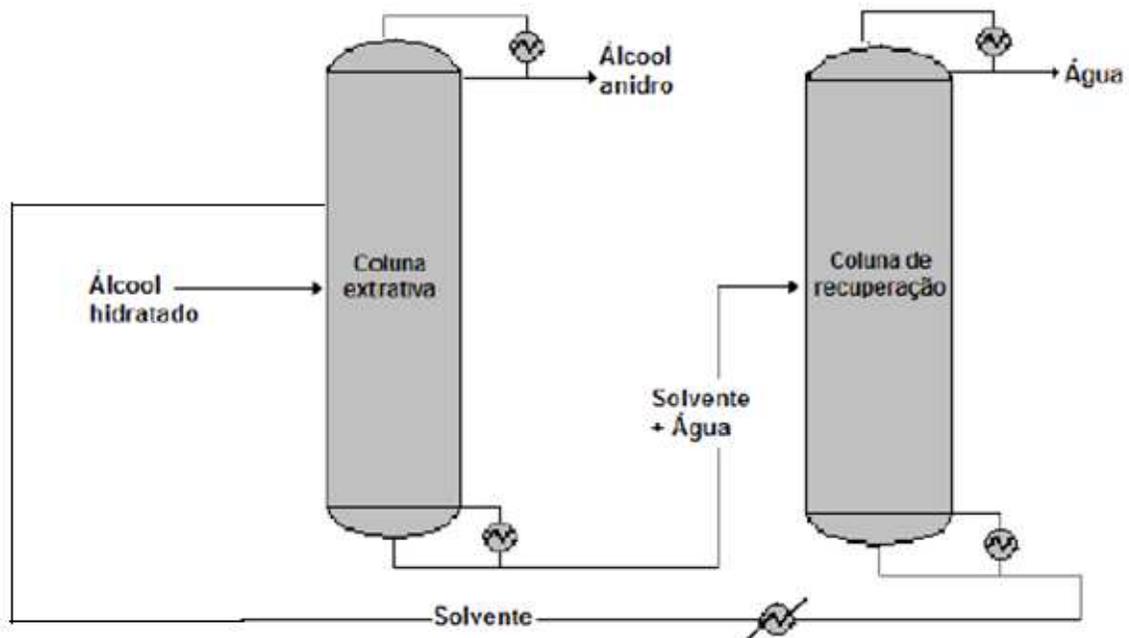
3.4.1 Destilação extrativa

Na destilação extrativa um solvente é adicionado à mistura inicial para modificar a volatilidade relativa, alterando o equilíbrio entre as fases líquido-vapor dos componentes iniciais através da mudança dos coeficientes de atividade. O processo

da destilação extrativa é constituído por uma coluna extrativa e uma de recuperação do solvente. Atualmente, o solvente mais usado para destilação extrativa do sistema etanol-água é o monoetilenoglicol (MEG) (DIAS, 2008). Existem outros tipos de solventes que podem ser utilizados na destilação extrativa, sendo eles: solvente líquido, mistura de sal dissolvida em solvente líquido, líquidos iônicos ou polímeros ramificados.

A Figura 7 representa um esquema de uma coluna de destilação extrativa. Na primeira coluna, o etanol anidro sai na corrente de topo da coluna, enquanto, na corrente de fundo sai solvente e água, que são enviados para a segunda coluna para a recuperação. Na coluna de recuperação, água é recuperada no topo, enquanto a corrente de fundo é constituída basicamente de solvente, que é reciclado para a primeira coluna.

Figura 7: Configuração usual da destilação extrativa.



3.5 Modelagem de colunas de destilação

Colunas de destilação são operações unitárias fundamentais, que são utilizadas na maioria dos processos industriais. Os reais comportamentos de uma coluna de destilação, dificilmente podem ser previstos por modelos matemáticos que não consideram os fenômenos simultâneos de transferência de calor e massa. Outros fatores que devem ser levados em consideração para ajudar a prever o comportamento dinâmico do processo, é a modelagem da hidráulica e os cálculos de propriedades físicas.

Pode-se dividir a modelagem de colunas de destilação em três grupos diferentes: modelagem fundamental, empírica e híbrida. A modelagem fundamental é basicamente, a modelagem termodinâmica, que leva em consideração as propriedades físicas do sistema, utilizando as equações de conservação de massa, energia e quantidade de movimento. A modelagem empírica, usa os valores das correntes de entrada e saída da coluna para estabelecer uma relação entre elas. A modelagem híbrida é junção entre as duas modelagens anteriores, logo essa modelagem usa as vantagens de ambos os modelos. Sendo assim, o modelo empírico é o mais utilizado na indústria. O objetivo é compreender a dinâmica das colunas de destilação, visto que modelos 'caixa-preta' não são usados para prever o comportamento do sistema para diferentes condições de funcionamento (TRUONG *et al.*, 2010).

Os modelos matemáticos utilizados em colunas de destilação são classificados com base no seu grau de detalhamento: Os modelos chamados rigorosos, têm predição da sua composição, temperatura e vazões para cada prato. Se o modelo possui uma descrição global da coluna, usando uma menor quantidade de variáveis baseadas em interpolações, então estes são chamados de modelos reduzidos (FLETCHER; MORTON, 2000).

Para realizar a modelagem de uma coluna de destilação, deve-se levar em consideração suas características, por exemplo: destilação contínua ou descontínua, alimentação da coluna. (TABRIZI e EDWARDS, 1992). Para o

desenvolvimento de um modelo para uma coluna de destilação, deve-se levar em conta a modelagem de equipamentos periféricos utilizados durante o processo de destilação. Exemplos de alguns equipamentos são: bomba, válvula, tanques, condensador e refeedor.

Existem inúmeras combinações de modelos que envolvem transferência de massa, reações químicas e comportamento hidrodinâmico. Esses modelos são classificados em modelos de estágios de equilíbrio e modelos de estágios de não equilíbrio. Essa classificação depende de como ocorre a transferência de massa entre a fase líquida e a fase vapor. Para alcançar uma alta precisão nos resultados é necessário utilizar parâmetros de qualidade. Quanto mais complexo for o modelo utilizado, mais parâmetros serão necessários. Entretanto, um modelo muito complexo nem sempre é a melhor escolha, pelo fato de ser tornar difícil a sua resolução e demandar muito tempo (KELLER e GÓRAK 2013).

A modelagem envolvendo colunas de destilação, visa melhorar a eficiência energética, redução de custos, aumentar a eficiência e redução de tempo. Para alcançar melhores resultados é necessário levar em consideração tanto o estado estacionário como o regime dinâmico. Com a utilização da simulação dinâmica é possível obter respostas às perturbações do processo, tais como, quantidade de produto obtido, nível de reservatório, composição das correntes de saída e entrada, e identificar se as metas de produção podem ser alcançadas (KOOIJMAN, 1995).

No ano 1893 foi realizada a primeira modelagem de colunas de destilação, por Sorel. Ele utilizou cálculos de estágios de equilíbrio, balanço material por componentes, globais e de energia para demonstrar a destilação no estágio estacionário. (KOOIJMAN, 1995). Rayleig (1902) propôs o primeiro modelo de destilação descontínua. Ele considerava apenas um estágio de equilíbrio onde o vapor era removido pelo destilador durante um período de tempo.

3.5.1 Determinação de propriedades termodinâmicas

O projeto para a modelagem de um processo de destilação é baseado na termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor em cada estágio, considerando-se eventuais desvios através da eficiência de pratos. Torna-se necessário que ocorra uma caracterização dos sistemas através das propriedades termodinâmicas da mistura. Segundo Giordano (1985), o levantamento dos valores experimentais de equilíbrio líquido-vapor de misturas abrange a medição das propriedades termodinâmicas que constitui o sistema, tais como, temperaturas, pressões, entalpias, composições das fases entre outras propriedades termodinâmicas. Todas essas variáveis estão ligadas por equações termodinâmicas. As propriedades termodinâmicas utilizadas na simulação, serão obtidas a partir de um banco de dados termodinâmicos. Quando ocorre desvio da idealidade no cálculo do equilíbrio líquido-vapor, torna-se necessário conhecer parâmetros característicos da mistura em questão.

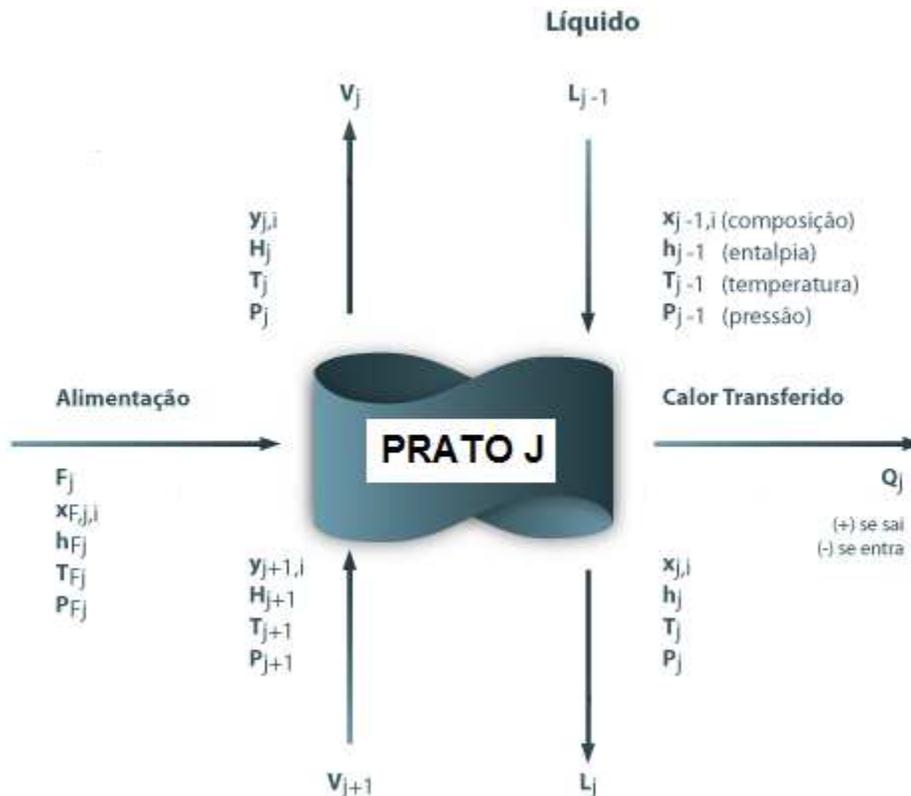
3.5.2 Equilíbrio de fases

Na indústria química, em muitos processos são necessários ter conceitos sobre equilíbrio termodinâmico de fases. A fase de um sistema é por definição, uma porção homogênea da matéria. Os modelos de estágios de equilíbrio, considera que as correntes de líquido e vapor que deixa cada estágio estão em equilíbrio termodinâmico. Nesses modelos, são aplicadas um conjunto de equações de balanço de massa por componente, equações para equilíbrio de fases, operações de somatório e balanço de energia; essas equações são chamadas de MESH (Mass, Equilibrium, Summation, Heat). Entretanto, nas operações reais é muito difícil alcançar o equilíbrio entre as fases, mesmo através de projetos das condições operacionais. Uma maneira de considerar o desvio do equilíbrio é a utilização de conceito de eficiência nas relações de equilíbrio (KRISHNAMURTHY e TAYLOR, 1985).

3.5.3 Modelagem de colunas de destilação em regime permanente

Para o cálculo da coluna de destilação é necessária a determinação do perfil de temperatura, perfil das vazões e perfil das composições das correntes e a taxa de transferência de calor em cada estágio. Para alcançar esta determinação, torna-se necessária a resolução do balanço material, balanço de energia e das relações de equilíbrio para cada estágio. O modelo matemático mais utilizado em modelagens de colunas de destilação, é o modelo de MESH (Mass, Equilibrium, Summation, Heat): balanço de massa (M), equações de equilíbrio líquido-vapor (E), o somatório das frações molares igual a 1 (S) e o balanço de energia (H). Na Figura 8 é representado o esquema de um estágio teórico, onde o número de estágios foi numerado do topo para a base da coluna.

Figura 8: Representação esquemática de um estágio genérico.



Fonte: Adaptado do portal de engenharia química.

Sendo, **F** alimentação, **L** vazão de líquido, **V** vazão de vapor, **H** entalpia do vapor, **h** entalpia do líquido, **x** fração molar do componente *i* no líquido, **y** fração molar do componente *i* no vapor, **W** purga de vapor, **U** purga do líquido, **T** temperatura e **P** pressão.

Com base na **Figura8**, e possível obter as equações MESH:

Equação M - Balanço de massa para o componente *i* no prato *j* (C equações para cada estágio):

$$M_{i,j} = L_{j-i} \cdot x_{i,j-1} + V_{j+1} \cdot y_{i,j+1} + F_j z_{i,j} - (L_j + U_j) x_{i,j} - (V_j + W_j) y_{i,j} = 0 \quad (2)$$

Equação E - Relações de equilíbrio de fases (C equações para cada estágio):

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j} \cdot x_{i,j} = 0 \quad (3)$$

Equação S - Somatório das frações molares

$$(S_y)_j = \sum_{i=1}^c y_{i,j} - 1.0 = 0 \quad (4)$$

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^c x_{i,j} - 1.0 = 0 \quad (5)$$

Equação H - Balanço de Energia no prato

$$H_j = L_{j-i} \cdot H_{L,j-1} + V_{j+1} \cdot H_{V,j+1} + F_j \cdot H_{F,j} - (L_j + U_j) H_{L,j} - (V_j + W_j) H_{V,j} = 0 \quad (6)$$

Uma maneira de considerar o desvio do equilíbrio é a utilização de conceito de eficiência nas relações de equilíbrio. A eficiência de Murphree relaciona um estágio real com o de um estágio ideal, considerando que o líquido esteja totalmente misturado. A eficiência de Murphree pode ser definida, tanto, pela fase gasosa ou líquida, de acordo com as equações citadas abaixo:

$$\eta_{i,j}^V = \frac{y_{i,j} - y_{i,j+1}}{y_{i,j}^* - y_{i,j+1}} \quad (7)$$

Para a fase líquida:

$$\eta_{i,j}^L = \frac{X_{i,j-1} - X_{i,j}}{X_{i,j-1}^* - X_{i,j}} \quad (8)$$

Sendo,

η = eficiência;

x = fração molar da fase líquida;

x^* = fração molar de líquido que está em equilíbrio com y ;

y = fração molar da fase vapor;

y^* = fração molar de vapor que está em equilíbrio com x .

3.5.4 Modelagem de colunas de destilação em regime transiente

Em seu trabalho, Brito (1997) realizou um levantamento de informações sobre a influência do regime transiente para a simulação de colunas de destilação. Com base em sua investigação, ele descobriu que pesquisas sobre o regime transiente em colunas de destilação vêm sendo realizadas desde a década de 70.

Alguns artigos publicados por Gani et al. (1986) mostram modelos numéricos, usados para partidas e paradas de colunas em processos industriais. Choe e Luyben (1987) realizaram uma comparação entre os efeitos de utilizar ou não o “holdup” da fase vapor. E concluíram que o *holdup* da fase vapor tem influência apenas quando a densidade do vapor se tornar significativa, quando comparada com a da fase líquida do sistema.

Durante a simulação de processos dinâmicos de colunas de destilação, é necessária a resolução de um conjunto de equações diferenciais algébricas. Existem duas maneiras para a resolução dessas equações (DAE - *Differential-Algebraic-Equations*): a primeira, resolver os dois tipos diferentes de equações ao

mesmo tempo. Uma segunda maneira é utilizar uma estratégia de resolução para o sistema DAE, que consiste em transformar a DAE, em um sistema de equações diferenciais ordinárias (ODE - *Ordinary-Differential- Equations*), com uma convergência à parte das equações algébricas.

3.6 Simulação de colunas de destilação

Para realizar separação, é preciso ter um conhecimento do comportamento das fases líquidas e vapor em equilíbrio da mistura. Um procedimento cada vez mais utilizado é realizar a modelagem e simulação do processo, para eliminar operações onerosas no desenvolvimento industrial.

Em um projeto de simulação dinâmica, uma das etapas mais difíceis é a integração numérica do sistema de equações algébrico-diferenciais (EADs), constituído da modelagem da destilação descontínua. Segundo Diwekar (1995), para o cálculo dos modelos termodinâmicos, são utilizadas as equações diferenciais de matéria e energia, composição e entalpia para cada estágio, além de fluxos internos de vapor e líquido, razão de refluxo, variação de pressão e temperatura, composição das correntes, entre outras relações.

Um projeto de simulação para uma coluna de destilação é constituído por equações algébrico-diferenciais que formam um conjunto de equações lineares e não lineares. As equações lineares são formadas durante o cálculo das propriedades termodinâmicas do sistema, tais como, fugacidade, entalpias e volatilidade. Normalmente esse sistema de equações diferenciais, tem autovalores bem diferentes, sendo chamado de sistema rígido. Quando se utiliza um processo de destilação descontínua, esse sistema é frequentemente muito rígido, pelo fato de possuir alto valor das entalpias e volatilidades relativas. E se for usado um método de integração não rígido para resolver um sistema rígido, será necessário reduzir o passo de integração, para alcançar a estabilidade. Quando diminuí o passo da integração, maior será o tempo gasto para sua resolução (LUZ Jr., 1993).

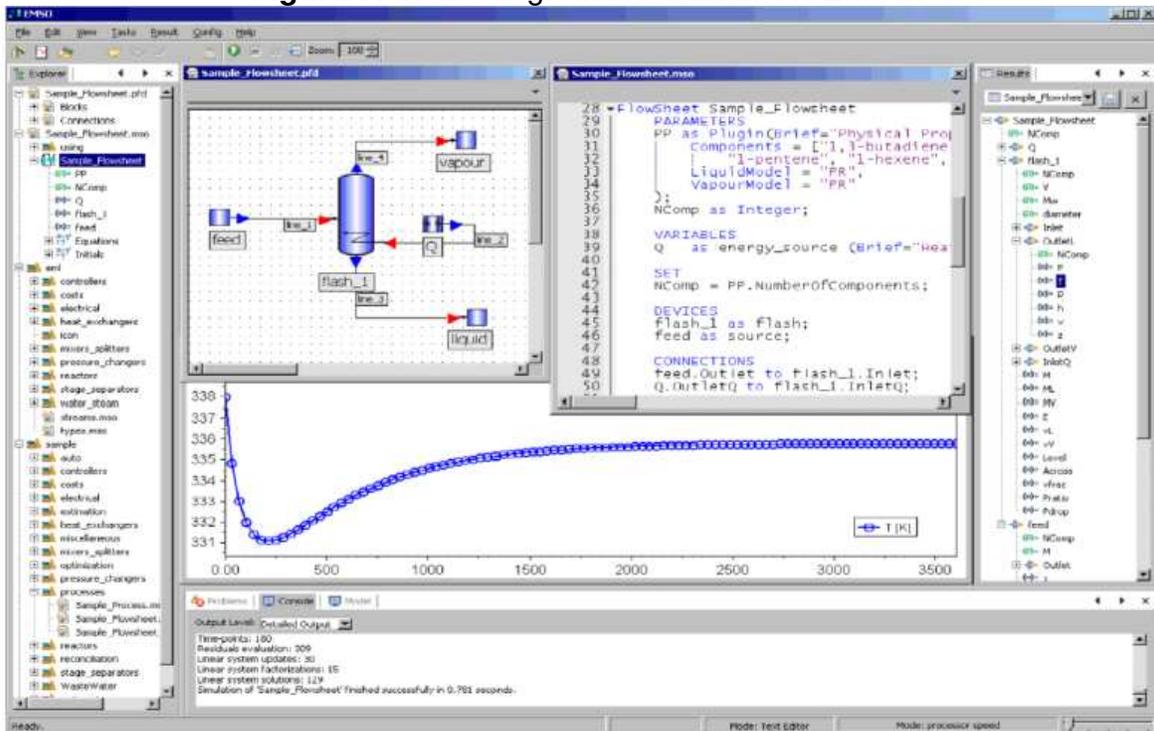
Existem vários tipos de softwares que podem ser utilizados para realizar a simulação, como: *Il Pro*, *HYSYS*, *ASPEN* e *EMSO*. Para a construção do modelo e da simulação, será utilizado o software *EMSO* (Environment for Modeling, Simulation and Optimization) que é uma ferramenta de modelagem, simulação e otimização de processos. O *EMSO* pode ser utilizado de diversas maneiras e tem várias características importantes que ajudam na resolução e criação de modelos e simulações, como: análise de consistência de unidades de medida, verificação de singularidades do sistema e consistência das condições iniciais.

3.7 EMSO (Environment for Modelling, Simulation and Optimization)

EMSO (Environment for Modelling, Simulation and Optimization) possui um ambiente gráfico completo, permitindo ao usuário modelar processos no regime dinâmico ou em estado estacionário, utilizando a função blocos ou criar novos modelos utilizando sua própria linguagem, sendo possível ainda utilizar modelos contidos na biblioteca do *EMSO* (EML) (SOARES, 2007).

Este programa foi desenvolvido com a ideia de criar uma ferramenta que visa dar uma flexibilidade de recursos para o usuário. O *EMSO* possui três linguagens diferentes sendo elas: *Models*, *Devices* e *Flowsheet* (SOARES; SECCHI, 2003). Além das simulações dinâmicas e estacionárias, o *EMSO* pode também ser usado para encontrar valores ótimos utilizando seus respectivos critérios (SOARES, 2007). Outra possibilidade é adicionar novos solver e/ou rotinas de otimização ao simulador. Este *software* possui uma interface gráfica que facilita a comunicação com seus usuários, o que o torna ágil e de fácil manuseio (Figura 9). O *EMSO*, faz parte do projeto ALSOC (Ambiente Livre para Simulação, Otimização e Controle), que tem com o intuito criar um ambiente integrado de síntese, modelagem, simulação, controle e otimização de processos. O *EMSO* se encontra disponível de forma livre e gratuita no portal ALSOC: <http://www.enq.ufrgs.br/trac/alsoc>.

Figura 9: Interface gráfica do simulador EMSO.



Fonte: Própria

3.7.1 Model

Utilizando a linguagem de programação *Model* EMSO, é possível realizar a descrição matemática de equipamento reais ou parte de processo. Na Figura 10 encontra-se um exemplo de um *Model*, utilizado na descrição matemática de um tanque. Em cada *Model* é possível encontrar os seguintes itens: *Parameters*, *Variables* e *Equations*. Dentro das seções *Parameters* e *Variables*, encontram as constantes e variáveis do sistema modelado. Em *Equations*, ficam escrito as expressões das equações que descrevem este sistema.

Figura 10 Exemplo de um Model no software EMSO

```

1
2 using "types";
3
4
5
6 -----
7 # Model of a stream
8 -----
9
10 Model oil_stream
11 PARAMETERS
12   W as flow_mass(Brief="Mass flow rate" DisplayUnit='kg/min');
13   cp as cp_mass(Brief="Heat capacity of the oil",DisplayUnit='kJ/kg/K');
14
15 VARIABLES
16   T as temperature;
17
18 SET
19   cp = 2*'kJ/kg/K';
20   W = 100*'kg/min';
21 end
22
23 Model tank_source
24 ATTRIBUTES
25   Palette = true;
26   Brief = "Simple inlet stream";
27   Icon = "icon/tank_source";
28
29 VARIABLES
30   out Outlet as oil_stream(Brief="Outlet stream", PosX=1, PosY=0.5);
31 end
32
33 Model tank_sink
34 ATTRIBUTES
35   Palette = true;
36   Brief = "Simple outlet stream";
37   Icon = "icon/tank_sink";
38
39 VARIABLES
40   in Inlet as oil_stream(Brief="Inlet stream", PosX=0, PosY=0.5);
41 end
42
43 Model heat_stream
44 VARIABLES
45   T as temperature;
46 end
47
48 Model steam
49 ATTRIBUTES
50   Palette = true;
51   Brief = "Simple inlet stream";
52   Icon = "icon/tank_source";
53
54 VARIABLES
55   out Outlet as heat_stream(Brief="Outlet stream", PosX=1, PosY=0.5);
56 end
57
58 -----
59 # Model of one tank
60 -----
61
62 Model heated_tank
63 ATTRIBUTES
64   Palette = true;
65   Brief = "Simple model of a steady-state CSTR";
66   Icon = "icon/heated_tank";
67
68 PARAMETERS
69   UA as Real(Brief="Heat transfer coefficient and area",Unit='kJ/min/K');
70
71 VARIABLES
72   in Inlet as oil_stream (Brief="Inlet stream", PosX=0.51, PosY=0);
73   out Outlet as oil_stream (Brief="Outlet stream", PosX=1, PosY=0.975);
74   in InletQ as heat_stream(Brief="Rate of heat supply", PosX=0, PosY=0.715);
75   M as mass (Brief="Mass in tank");
76   Q as heat_rate(Brief="Rate of heat transferred", DisplayUnit='kJ/min');
77
78 SET
79   UA = 10*'kJ/min/K';
80
81 EQUATIONS
82   "Energy balance"
83   (M*Outlet.cp)*diff(Outlet.T) = Inlet.W*Inlet.cp*(Inlet.T
84     - Outlet.T) + Q;
85   "Rate of heat transferred"
86   Q = UA*(InletQ.T - Outlet.T);
87 end
88

```

3.7.2 O FlowSheet e seus Devices

A linguagem de programação do *Device* do EMSO, representa algum dispositivo real do processo em análise. Assim, um único *Model*, pode ser utilizado para representar vários *Device* diferentes. *Devices* podem estar conectados um ao outro para formar um *FlowSheet*, o qual é uma representação do processo em análise (Figura 11).

Figura 11: Exemplo de um FlowSheet no software EMSO.

```
89
90 #*-----*#
91 *           Three tanks in series
92 *-----*#
93 FlowSheet series_of_tanks
94 VARIABLES
95   feed as oil_stream;
96
97 DEVICES
98   steam1 as steam;
99   steam2 as steam;
100  steam3 as steam;
101
102  tank1 as heated_tank;
103  tank2 as heated_tank;
104  tank3 as heated_tank;
105
106 CONNECTIONS
107   feed           to tank1.Inlet;
108   tank1.Outlet  to tank2.Inlet;
109   tank2.Outlet  to tank3.Inlet;
110
111   steam1.Outlet to tank1.InletQ;
112   steam2.Outlet to tank2.InletQ;
113   steam3.Outlet to tank3.InletQ;
114
115 SPECIFY
116   feed.T = 293.15*'K';
117
118   steam1.Outlet.T = 523.15*'K';
119   steam2.Outlet.T = 523.15*'K';
120   steam3.Outlet.T = 523.15*'K';
121
122   tank1.M = 1000*'kg';
123   tank2.M = tank1.M;
124   tank3.M = tank2.M;
125
126 INITIAL
127   tank1.Outlet.T = 293.15*'K';
128   tank2.Outlet.T = tank1.Outlet.T;
129   tank3.Outlet.T = tank2.Outlet.T;
130
131 OPTIONS
132   TimeStart = 0;
133   TimeStep = 1;
134   TimeEnd = 90;
135   TimeUnit = 'min';
136 end
137
```

3.8 Método da continuação Homotópica

Sendo que um dos objetivos deste trabalho é gerar uma solução do modelo matemático de colunas de destilação convencional para separar o sistema etanol água operando em regime permanente, dando atenção especial às estimativas iniciais, este último detalhe dificilmente é visto nos trabalhos encontrados na literatura. A grande importância de boas estimativas iniciais é diminuir o esforço computacional e principalmente garantir a convergência do método aplicado.

O método tradicional de Newton-Raphson utilizado no EMSO para solução de equações não-lineares é bem conhecido e popular. Ele possui uma alta eficiência na velocidade de convergência. Entretanto, necessita de uma estimativa inicial para o processo iterativo. Boas estimativas iniciais podem levar à solução rapidamente, entretanto, estimativas iniciais ruins e/ou a existência de múltiplas soluções podem levar à divergência. O método da continuação Homotópica pode contornar tais problemas e garantir a convergência se a função Homotópica auxiliar for bem escolhida (WU, 2005; TANSKANEN & POHJOLA, 2000). Entretanto, o método da continuação Homotópica exige maior tempo de cálculo computacional (JHON & LEE, 2003).

A principal vantagem do método da continuação Homotópica, é sua alta taxa de convergência mesmo quando utilizadas estimativas iniciais grosseiras, além disso, é muito usado em problemas com múltiplos estados estacionários, merecendo destaque a destilação reativa, no projeto, controle e otimização de problemas da engenharia química como reatores, trocadores de calor, processos em batelada e também a destilação convencional e reativa.

Durante a modelagem de uma coluna de destilação reativa TANSKANEN & POHJOLA (2000) para resolver um conjunto de equações não lineares, criaram um método rigoroso. Esse método foi desenvolvido com a utilização do método da continuação Homotópica, através de modificações nas equações de MESH pela adição do parâmetro da homotopia e de funções Homotópicas auxiliares. O método criado foi testado em sistema de comportamento não ideal.

BAUR et al. (2000) comparam os resultados encontrados de suas simulações computacional de uma coluna de destilação reativa em equilíbrio e não equilíbrio. As equações do modelo em estado estacionário foram resolvidas com o método de Newton-Raphson. Em seguida, foi adicionado método da continuação Homotópica ao modelo criado para análise do comportamento de múltiplos estados estacionários. QI et al. (2004) realizaram estudos para verificar a influência do método da continuação Homotópica nos parâmetros operacionais e determinar as condições ótimas de operação.

O método da continuação Homotópica, consiste de uma cadeia linear de duas funções: $F(x)$, cujo o zero é requerido, e $G(x)$ onde o zero é conhecido ou facilmente obtido (Wayburn e Seader, 1987).

$$H(x, t) = tF(x) + (1 - t)G(x) = 0 \quad (9)$$

Onde t , permite um caminho de solução, que liga um ponto de partida arbitrário, x^0 , a x^* , para uma solução de $F(x) = 0$. À medida que o parâmetro t varia gradualmente de 0 a 1, uma série de soluções de $H(x, t) = 0$, encontra-se um caminho para a solução de $F(x) = 0$.

Dadas certas condições de regularidade, uma solução para o sistema de equações não-linear $0 = F(x)$ pode em princípio ser encontrada seguindo a curva de soluções $x(t)$ a $0 = H(x, t)$ como t varia de 0 a 1 ao longo da linha real. Pode ocorrer falhas na solução do método, se ocorrer uma singularidade da incorporação em algum valor intermediário de t , uma situação que surge geralmente quando $H(x, 0)$ difere significativamente $F(x)$ (Mas-Colell, 1991).

3.9 Aplicação do método da continuação Homotópica

Para a resolução de sistemas de equações não lineares, será aplicado o método da continuação Homotópica. Esse método permite aumentar a robustez de métodos de resolução de sistemas de equações não lineares, como o método de Newton-Raphson (Rahman et al 2011). A Homotopia consiste em criar um sistema de fácil resolução e através de uma combinação convexa com o sistema original, obtendo gradativamente melhores estimativas iniciais pela variação do parâmetro da combinação. Desse modo, o método da Homotopia possui melhores propriedades de convergência, sendo globalmente convergente (Kenneth S, 2001).

O método da Homotopia para sistemas não lineares introduz o problema a ser resolvido dentro de um outro conjunto de problemas. Especificamente, para resolver um problema da forma,

$$F(x) = 0 \tag{10}$$

com a solução desconhecida x , considera-se uma família de problemas descritos mediante um parâmetro β com valores no intervalo $[0, 1]$. Um problema com uma solução conhecida $x(0)$ corresponde a $\beta = 0$, e o problema com a solução desconhecida $x(1) \approx x$ corresponde a $\beta = 1$.

$$T(x, \beta) = \beta F(x) + (1 - \beta)G(x) \tag{11}$$

Onde $G(x)$ tem solução conhecida. Este novo sistema é chamado de Homotopia de $F(x)$. Aqui, $F(x)$ e $G(x)$ são chamadas de Homotópicas porque quando $\beta = 0$, a eq. (11) assume a forma a seguinte forma:

$$T(x, 0) = G(x) \tag{12}$$

e quando $\beta = 1$, a eq. (11) assume a seguinte forma:

$$T(x, 1) = F(x) \tag{13}$$

A partir da solução conhecida $x(0)$ de $G(x) = 0$ quando $\beta = 0$, a função T com o parâmetro β proporciona uma família de funções que podem conduzir à solução desconhecida $x(1)$.

Para o problema $F(x) = 0$, duas funções Homotópicas comumente utilizadas são

$$G(x) = x - x(0) \quad (14)$$

$$G(x) = F(x) - F(x(0)) \quad (15)$$

para qualquer valor arbitrário $x(0)$.

No caso da função (14) tem-se a Homotopia

$$T(x, \beta) = \beta F(x) + (1 - \beta)(x - x(0)) \quad (16)$$

Já para o caso da função (15) tem-se a Homotopia

$$T(x, \beta) = \beta F(x) + (1 - \beta)[F(x) - F(x(0))] = F(x) + (\beta - 1)F(x(0)) \quad (17)$$

O método da Continuação auxilia a determinar uma forma de passar da solução conhecida $x(0)$ de $T(x, 0) = 0$ à solução desconhecida $x(1) \approx x^*$ de $T(x, 1) = 0$ que resolve $F(x) = 0$.

O método de continuação apresenta a vantagem de não requerer uma escolha particularmente boa de $x(0)$, mas dependendo do método utilizado para a resolução do sistema (17), o esforço computacional poderá ser uma desvantagem se comparado ao método de Newton. Além disso, com a utilização do método da continuidade Homotópica é possível transformar um problema contendo uma equação diferencial ordinária, onde t é a variável dependente.

4 METODOLOGIA

A utilização de softwares de simulação para retratar processos da indústria química, é uma técnica que vem sendo cada vez mais empregado, pois facilita na escolha de parâmetros ótimos do processo, reduzindo custos e melhorando a eficiência, entre outros fatores. Atualmente, no mercado existem vários programas comerciais que podem ser utilizados para realizar a simulação de uma coluna de destilação, neste trabalho será utilizado o EMSO (*Environment for Modelling, Simulation and Optimization*)” para realizar as simulações.

O EMSO é um software livre desenvolvido no Brasil, que possui em sua biblioteca modelos prontos para atender a maioria dos processos básicos existentes. Esse trabalho irá desenvolver um modelo para separar a mistura de etanol-água para produção de etanol através da utilização de torres de destilação, e as equações utilizadas nesse trabalho são as de MESH. Dada a dificuldade em se modelar de forma eficiente uma coluna de destilação com diversas interações, neste trabalho será utilizado o método da continuação Homotópica.

4.1 Equações MESH

No desenvolvimento do modelo matemático para a coluna de destilação, é utilizado o princípio de estágio de equilíbrio. As expressões utilizadas para descrever a coluna são: balanços de massa (M), relações de equilíbrio (E), somatório das frações molares (S) e balanços de energia (H). O conjunto dessas equações são chamadas de equações MESH. Nas seções anteriores foram descritas as equações.

4.2 Modelagem da coluna de destilação

Para o desenvolvimento de um modelo de coluna de destilação, diversos modelos de equipamentos periféricos são necessários. A seguir têm-se as equações básicas que descrevem os estágios do condensador, refeedor, entrada da alimentação, razão de refluxo e os demais estágios da coluna de destilação. Para realizar a modelagem é necessário enumerar os estágios da coluna de destilação, sendo que, o condensador será contado com o primeiro estágio e o refeedor como o último.

4.2.1 Bomba

Neste estudo será utilizado um modelo simplificado de uma bomba, apenas para reintroduzir uma corrente de destilado em uma pressão mais elevada que a do estágio do topo. Sendo assim, será apenas um acréscimo de pressão da sua corrente de saída com relação à corrente de entrada. Na Figura 13 encontra-se a sua representação gráfica.

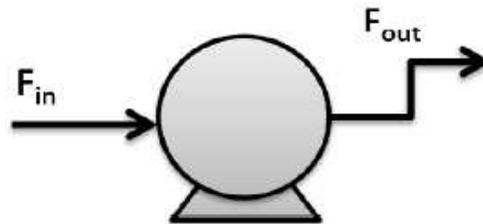


Figura 12: Modelo esquemático de uma bomba.

Fonte: Adaptado de STAUDT, 2007.

A equação que descreve o modelo:

$$P = p + dP \quad (18)$$

P = Pressão da corrente líquida que volta para a torre;

p = Pressão da corrente que deixa o condensador;

dP = Acréscimo de pressão.

4.2.2 Razão de refluxo

A razão de refluxo pode influenciar no dimensionamento de uma coluna de destilação. Quando o valor da razão de refluxo é alterado, o número de estágios teóricos muda; quanto maior for a razão, menor será o número de estágios. Esse valor é inversamente proporcional, ou seja, se o valor da razão for menor, maior será o número de estágios necessários para realizar a separação. Outra variável que é influenciada pela razão de refluxo são os caudais de vapor e líquido que circulam pela coluna; quanto maior for a razão de refluxo, maiores serão os caudais. Abaixo, na Figura 14, encontra-se um esquema de onde ocorre a razão de refluxo.

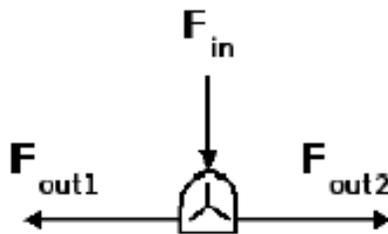


Figura 13: Modelo esquemático de um splitter.
Fonte: STAUDT (2007).

A equação que representa a razão de refluxo é dada por:

$$R = \frac{L}{D} \quad (19)$$

R = Razão de refluxo;

L = Corrente líquida que volta para coluna;

D = Corrente líquida que sai da torre (produto final).

4.2.3 Condensador

Segundo Kooijman (1995), existem diversas configurações de condensadores para uma coluna de destilação. Alguns condensadores têm um acúmulo significativamente mais elevado do que o acúmulo dos pratos, o que contribui para uma melhor estabilidade durante a operação do equipamento. Os modelos mais conhecidos são os condensadores parcial ou total.

Neste trabalho, foi considerado um condensador total, onde o equipamento recebe uma corrente totalmente vaporizada e com a retirada de calor a transformar em líquida. O desenho esquemático de um condensador total pode ser visto na Figura 15.

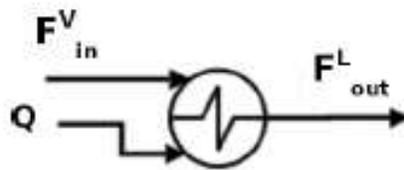


Figura 14: Modelo esquemático de um condensador.

Fonte: STAUDT (2007).

A seguintes equações foram utilizadas para a modelagem do condensador:

Balanço Material por componente no condensador

$$0 = V * y + F * z - (L * x + D * x) \quad (20)$$

Balanço de Energia no Condensador

$$0 = V * h_v + F * h_f - L * h_l - D * h_l + Q_{cond} \quad (21)$$

Balanço Material Global no Condensador

$$0 = (F + V) - (L + D) \quad (22)$$

V = Corrente de vapor;
L = Corrente líquida;
F = Alimentação;
D = Destilado;
z = Fração molar;
h_f = Entalpia da alimentação;
h_v = Entalpia do vapor;
h_l = Entalpia do líquido;
Q_{cond} = Calor do condensador.

4.2.4 Refervedor

Na Figura 16 encontra-se o esquema do refervedor utilizado neste estudo. O equipamento recebe uma corrente de alimentação líquida (vinda do fundo da coluna) e possui duas correntes de saída, uma líquida e outra vapor, além de receber calor.

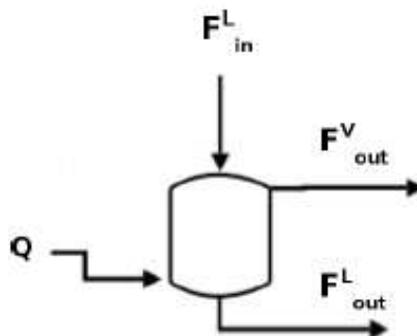


Figura 15: Modelo esquemático de um refervedor.

Fonte: Adaptado de STAUDT, 2007.

A seguintes equações foram utilizadas para a modelagem do condensador:

Balanço Material por Componente no Refervedor

$$0 = F * z + L * x - V * y - B * x \quad (23)$$

Balanço de Energia no Refervedor

$$0 = F * h_f + L * h_l - V * h_v - B * h_l + Q_{ref} \quad (24)$$

Q_{ref} = Calor do refervedor;

B = Corrente de fundo que deixa a coluna de destilação.

4.2.5 Pratos

O modelo de prato representa o estágio de equilíbrio de uma coluna de destilação, onde ocorre o contato entre as correntes líquidas e as de vapor que circulam pela coluna de destilação. A Figura 17 representa um comportamento de um prato teórico.

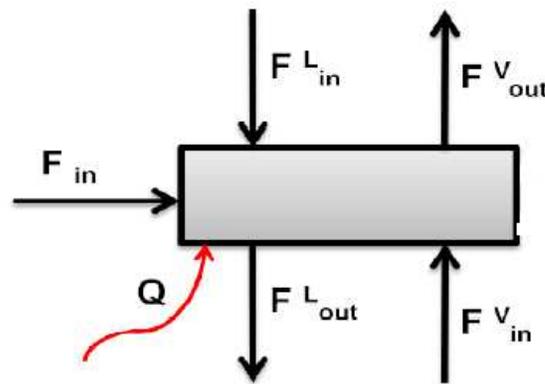


Figura 16: Modelo esquemático de um prato teórico.
Fonte: Adaptado de STAUDT, 2007.

A seguintes equações foram utilizadas para a modelagem dos pratos:

Balço material por componente para cada estágio de equilíbrio

$$0 = L_{j-1} * x_{j-1} + V_{j+1} * y_{j+1} + F_j * z_j - L_j * x_j - V_j * y_j \quad (25)$$

Balço de energia para cada estágio de equilíbrio

$$0 = L_{j-1} * hl_{j-1} + V_{j+1} * hv_{j+1} + F_j * z_j - L_j * hl_j - V_j * hv_j \quad (26)$$

Balço Material Global para cada estágio de equilíbrio

$$0 = F_j + L_{j-1} + V_{j+1} - L_j - V_j \quad (27)$$

4.3 Cálculo da razão de equilíbrio

As razões de equilíbrio são calculadas a partir do modelo de equilíbrio de líquido-vapor. Pode-se determinar a razão de equilíbrio através da fugacidade ou do coeficiente de atividade. Neste trabalho será utilizada para o cálculo da razão de equilíbrio (K) a fugacidade, já que, o banco de dados termodinâmicos utilizado pelo EMSO não possui valores para o coeficiente de atividade.

$$K = \frac{\phi_l}{\phi_v} \quad (28)$$

O valor da fugacidade depende da pressão, temperatura e composição de ambas as fases líquida e vapor. Os valores da fugacidade serão obtidos através da utilização do VRTherm, instalado juntamente com o EMSO.

4.4 Entalpia

As entalpias de alimentação, vapor, líquida, variam de acordo com a temperatura, pressão e composição. Os valores das entalpias serão obtidos através do banco de dados termodinâmicos instalados no EMSO (VRTherm).

$$h_f = T_f, P_f, X_f \quad (29)$$

$$h_v = T_v, P_v, X_v \quad (30)$$

$$h_l = T_l, P_l, X_l \quad (31)$$

4.5 Modelos termodinâmicos

Para obter valores de entalpia, fugacidade entre outros parâmetros termodinâmicos durante a simulação do processo de destilação no EMSO, foi instalado um pacote termodinâmico chamado de VRTherm. Com a instalação desse software, torna-se possível obter propriedades físicas e termodinâmicas dos compostos, auxiliando na modelagem, simulação e otimização dos processos. O VRTherm tem em sua biblioteca propriedades de substâncias puras e de misturas, além de utilizar correlações de modelos como: Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Van der Waals e o método UNIFAC, entre outros (SMITH *et al.*, 2007).

Com base nos modelos termodinâmicos disponíveis no VRTherm, para prever o ELV da mistura serão utilizados o método de UNIFAC para os cálculos da fase líquida e o modelo de Redlich-Kwong para o cálculo da fase vapor.

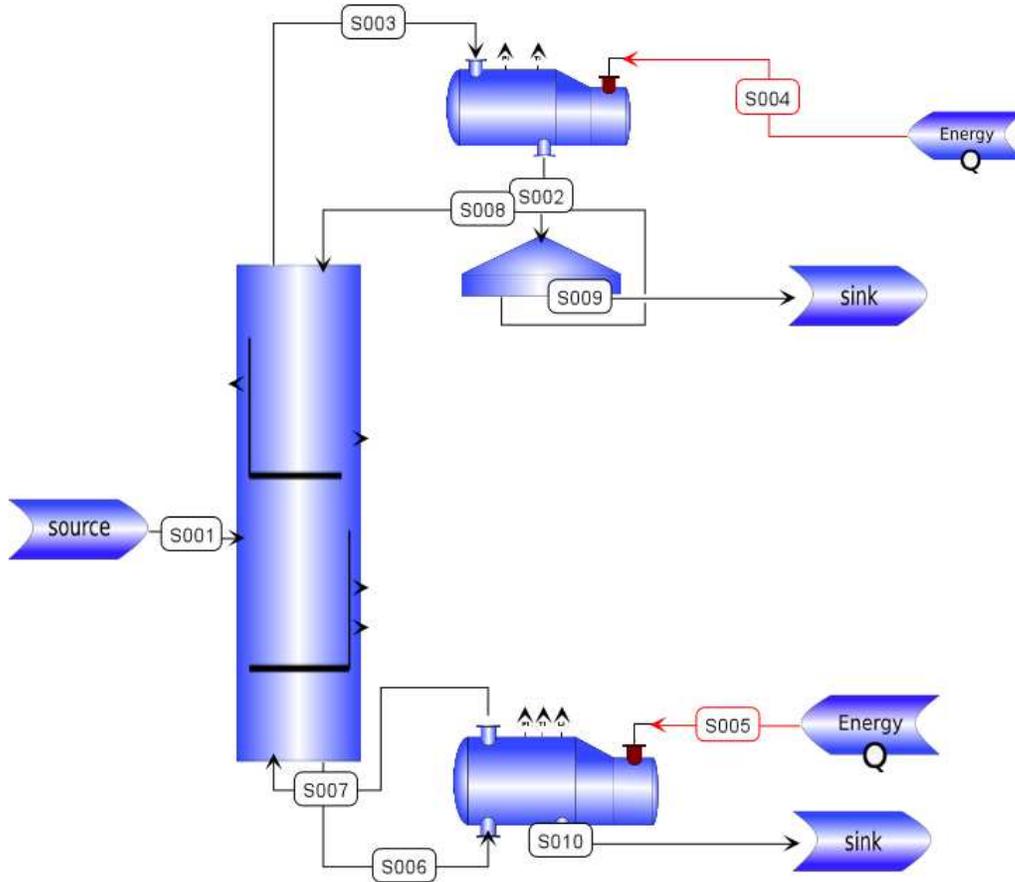
4.6 Simulação da coluna de destilação

A Figura 17 mostra um fluxograma construído no EMSO, do processo de destilação utilizado na simulação para a separação do sistema etanol-água durante a produção de etanol. O modelo da coluna de destilação foi construído através das equações descritas nos tópicos anteriores. As equações foram inseridas no EMSO, utilizando

o *model*, que é uma das linguagens de programação do EMSO. Com isso, todas as unidades da coluna, ou seja, os estágios de equilíbrio, refeedor, condensador, etc., foram modelados. Sendo assim, foi criado um conjunto de submodelos que conectados entre si formam o modelo de todo o sistema de separação em análise.

Para a simulação foi considerado inicialmente um valor constante da eficiência de pratos de Murphree para todos os estágios igual a 1. Apesar de ser descrita neste trabalho a modelagem de uma bomba para reinserir uma pressão maior na corrente de refluxo, foi considerado uma pressão constante durante toda a simulação.

Figura 17: Fluxograma do processo de destilação.



Fonte: Própria.

4.7 Aplicação do método da continuação Homotópica

Após a construção do modelo, foi aplicado o método da Homotopia, para aumentar o grau convergência, aumentando assim a robustez da simulação. A grande importância de boas estimativas iniciais é diminuir o esforço computacional e principalmente garantir a convergência da simulação. O método tradicional de resolução do EMSO (Newton-Raphson) para solução de equações não-lineares apresenta alta eficiência na velocidade de convergência. Entretanto, necessita de uma estimativa inicial para o processo iterativo.

Boas estimativas iniciais podem levar à solução rapidamente, entretanto, estimativas iniciais ruins e/ou a existência de múltiplas soluções podem levar à

divergência. Para isto foi utilizado o método da continuação Homotópica, reformulando as equações MESH pela adição do parâmetro da Homotopia e de funções Homotópicas auxiliares, para solução do sistema de equações não lineares.

No sistema de equações MESH original, a fração molar da alimentação varia continuamente de acordo com as equações (30), (31) e (32).

Alimentação da coluna:

$$z_i = \tau \cdot z_i^{\text{Projected}} \quad (30)$$

$$i = 1, \dots, N - 1$$

$$z_n = 1 - \tau \cdot \sum_{i=1}^{N-1} z_i^{\text{Projected}} \quad (31)$$

$$i = N$$

$$\frac{dz_i}{d\tau} = z_i^{\text{Projected}} \quad (32)$$

No entanto, uma vez que neste trabalho a modelagem baseia-se nas equações transiente (MESH), a variável de continuação (τ) é feita dependente com o tempo, dada pela equação (33):

$$\tau = 1 - e^{-\alpha \cdot t} \quad (33)$$

Onde o valor α deve ser definida para um valor adequado de acordo com o problema. Assim, a ODE fica da seguinte maneira:

$$\frac{dz_i}{d\tau} = (\alpha \cdot e^{-\alpha \cdot t}) z_i^{\text{Projected}} \quad (34)$$

Sendo rearranjado para seguinte equação:

$$\frac{dz_i}{d\tau} = \alpha.(z_i^{\text{Projected}} - z_i) \quad (35)$$

resolvidos em conjunto com as equações MESH transientes.

4.8 Vantagens da aplicação do método

O método transforma um problema de encontrar raízes de um sistema não linear em um sistema de equações diferenciais ordinárias, com isso, em vez de usar o algoritmo do EMSO de Newton, que possui problemas de convergência, usa-se o algoritmo do EMSO para EDO que é o DASSL que é bem mais eficiente. O modelo dinâmico das equações de MESH é um caso particular do método da continuação, onde o tempo (t) é o parâmetro, o caso fácil é a condição inicial e o caso difícil o regime permanente. Sendo assim, o EMSO tem uma maior facilidade de resolver as equações do modelo no regime transiente do que no regime permanente.

5 RESULTADOS

Utilizando as equações descritas nos tópicos anteriores, foi construído um modelo de uma coluna de destilação para separação de etanol-água. As equações foram inseridas no EMSO, através do *model*, que é uma das linguagens de programação do EMSO. Sendo assim, todas as unidades da coluna foram modeladas. Em seguida, foi criado um conjunto de submodelos que conectados entre si formam o modelo de todo o sistema de separação em análise. Os modelos termodinâmicos utilizados em todas as simulações desse trabalho foram: UNIFAC, utilizado para os cálculos da fase líquida e Redlich-Kwong para o cálculo da fase vapor. Para obtenção dos resultados deste trabalho foram feitos os seguintes passos, para ambos os modelos da coluna de destilação convencional e extrativa:

- Modelagem da coluna;
- Implementação do modelo na linguagem de programação do EMSO;
- Simulação do modelo no regime transiente;
- Simulação do modelo no estado estacionário;
- Implementação do método da continuação Homotópica no modelo;
- Simulação do modelo utilizando o método no regime transiente;
- Simulação do modelo utilizando o método no estado estacionário;
- Comparação dos resultados entre a simulação convencional e a simulação utilizando o método;
- Validação do modelo criado através da comparação dos resultados encontrados no EMSO, com os resultados encontrados em outros simuladores.

5.1 Simulação Coluna Convencional

Para realizar simulações no estado estacionário no EMSO e necessário antes rodar as simulações no regime transiente. Em seguida, utilizar os valores da simulação dinâmica como valores iniciais para simulação no estado estacionário. Após a construção do primeiro modelo, foi criado um segundo modelo contendo o método da continuação Homotópica. Durante a escolha dos parâmetros de operações da coluna, foi observado que o segundo modelo conseguiu convergir com uma maior facilidade com diferentes condições iniciais, já o primeiro modelo apresentou uma maior dificuldade para convergir, sendo necessário realizar ajustes nas condições iniciais. Os valores utilizados para inicializar a simulação estão representados na Tabela 3.

Tabela 3: Valores utilizados para simulação do processo.

	Coluna	
	EMSO (simples)	EMSO (Homotópica)
Nº de estágios	34	34
Estágio de alimentação	12	12
RR	2,5	2,5
Corrente da Base	160 kmol/h	160 kmol/h
P	1 atm	1 atm
Ef. Murphee	1	1
Corrente alimentação (F)	300 kmol/h	300 kmol/h
Pressão alimentação (Pf)	1 atm	1 atm
Temp. alimentação (Tf)	350 K	350 K
Composição (F) / água	0,6	0,6
Composição (F) / Etanol	0,4	0,4
Tempo de simulação	5000 s	5000 s

A composição da corrente de alimentação e de 0,6 de água e 0,4 de etanol em base molar. Segundo MARQUINI, M. F, (2007), o valor de etanol na corrente de entrada pode variar de 0,3 a 0,4 em base molar. A melhor faixa de vazão para corrente de

fundo foi de 140 a 160 kmol/h, que foi encontrada através de tentativas durante as simulações.

5.1.1 Simulação Dinâmica

Com a simulação dinâmica foram obtidos os seguintes resultados:

As Figuras 18 e 19 representam a composição da corrente do topo da coluna em função do tempo; a corrente atinge o estado estacionário próximo do tempo de 4500 segundos. É possível observar que os dois modelos atingem o estado estacionário no mesmo instante e também possuem o mesmo comportamento em ambos os modelos.

Figura 18: Composição da corrente de topo da coluna convencional.

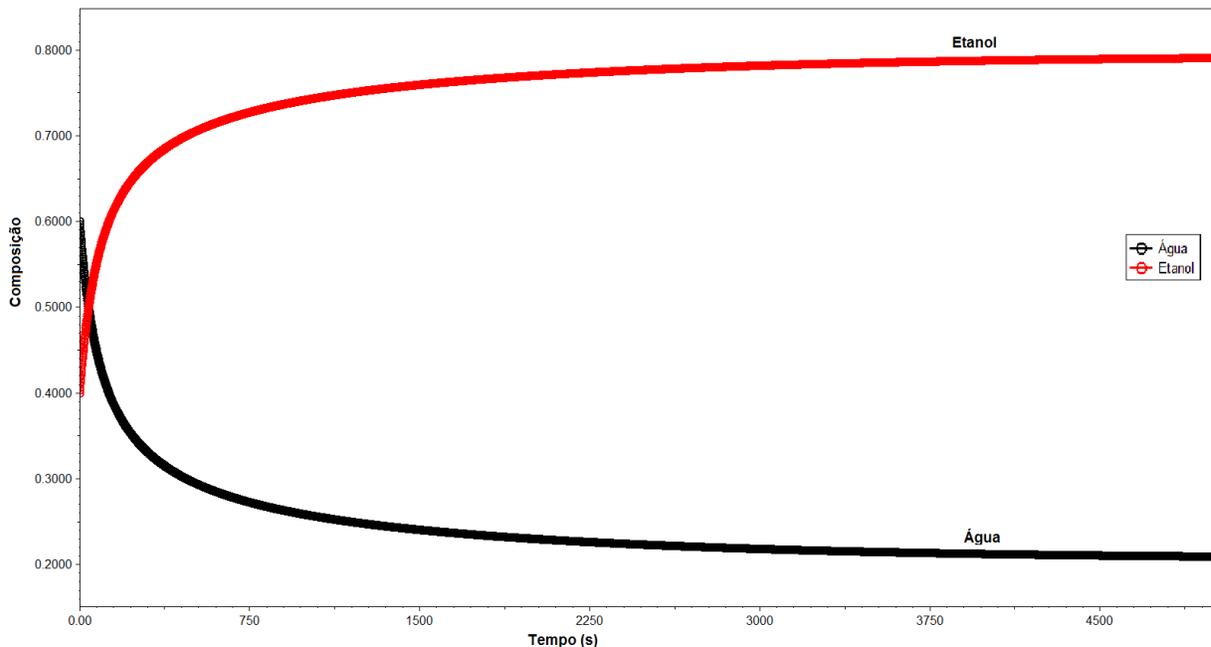
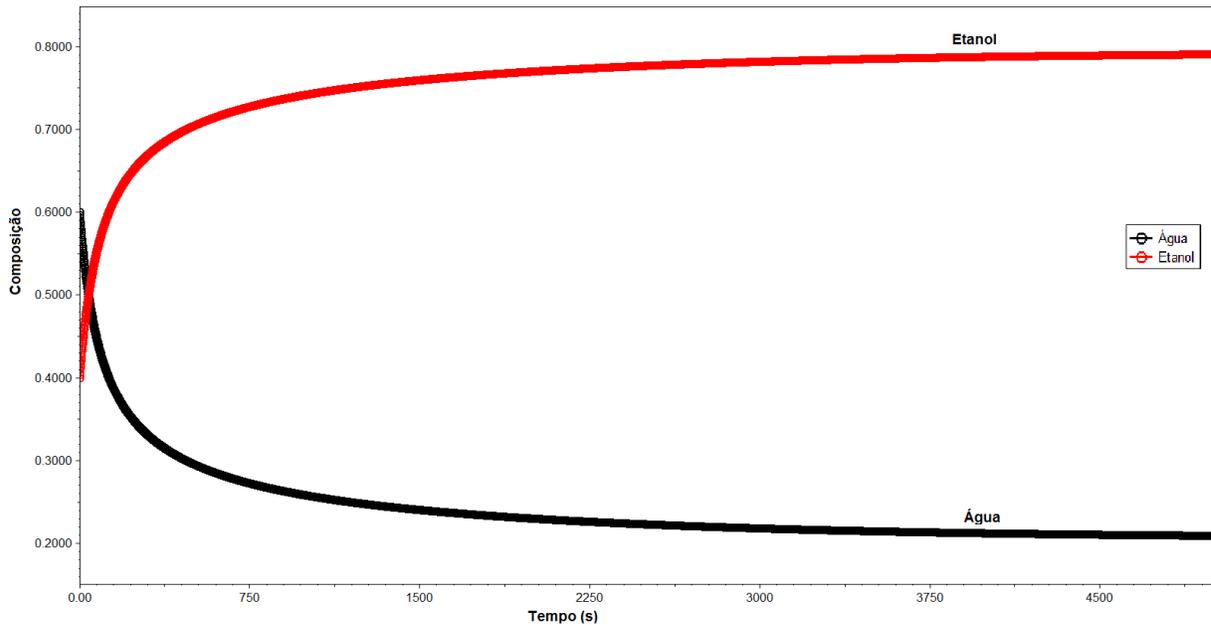


Figura 19: Composição da corrente de topo da coluna convencional, utilizando o método da continuidade Homotópica.



As Figuras 20 e 21 representam a composição da corrente do fundo da coluna em função do tempo; a corrente atinge o estado estacionário próximo do tempo de 600 segundos. É possível observar que os dois modelos atingem o estado estacionário no mesmo instante e também possuem o mesmo comportamento em ambos os modelos.

Figura 20: Composição da corrente de fundo da coluna convencional.

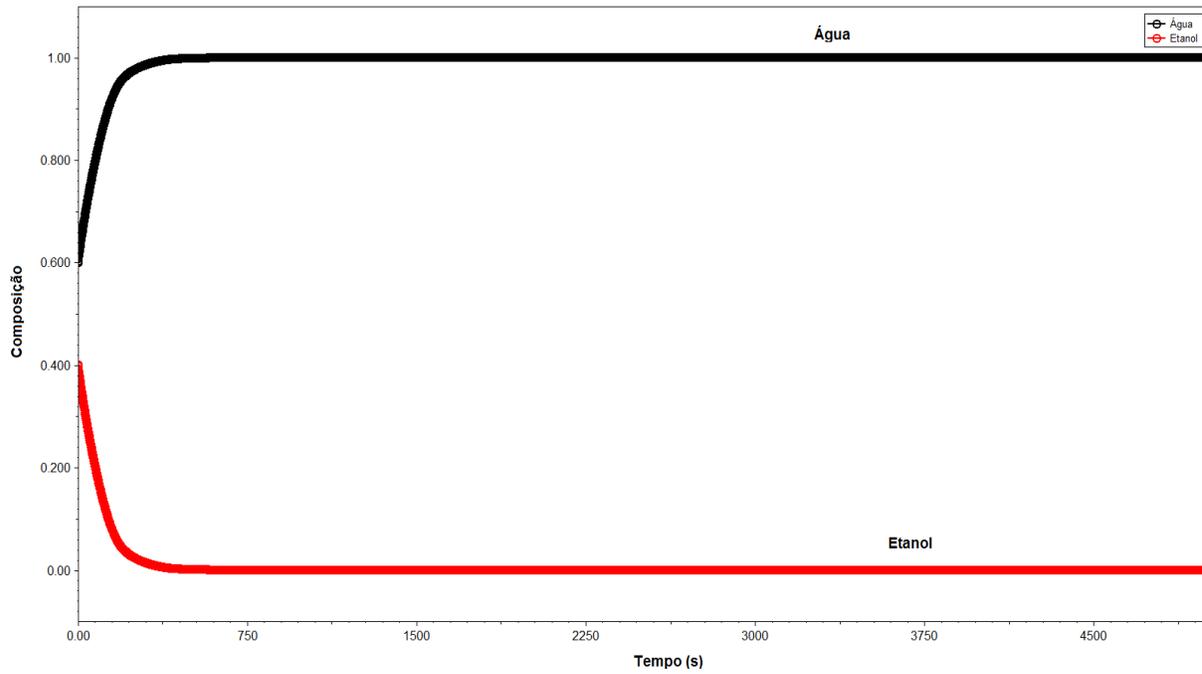
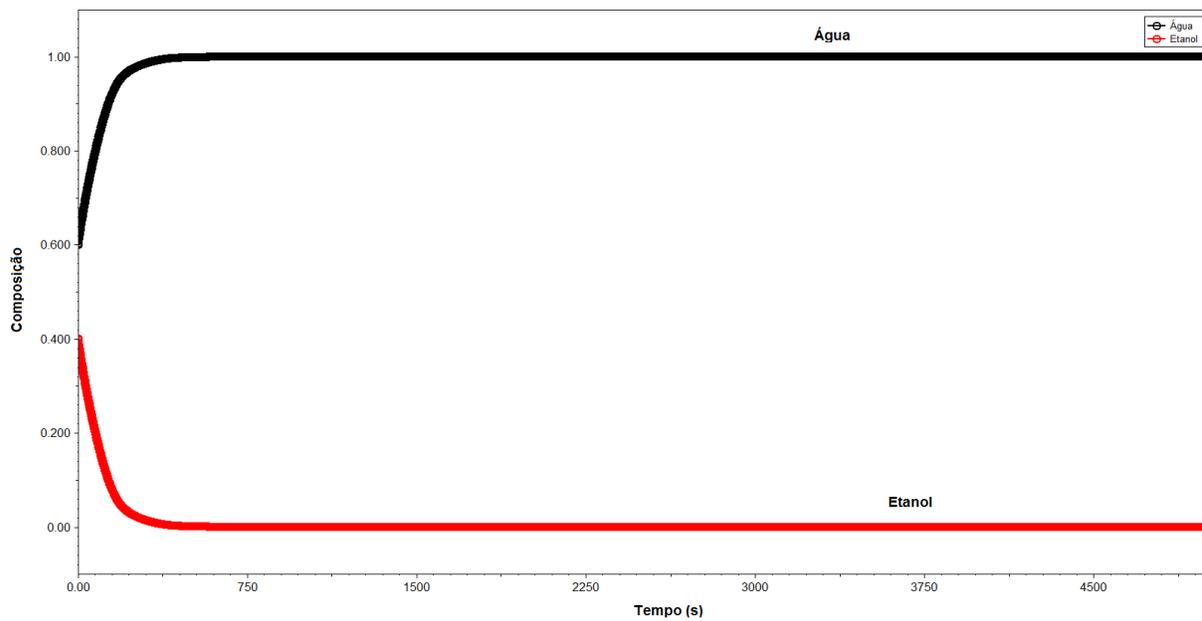


Figura 21: Composição da corrente de fundo da coluna convencional, utilizando o método da continuidade Homotópica.



As Figuras 22 e 23 representa o perfil de calor gasto no condensador; a corrente atinge o estado estacionário próximo do tempo de 5000 segundos. É possível observar que os dois modelos atingem o estado estacionário no mesmo instante e também possuem o mesmo comportamento.

Figura 22: Calor do condensador da coluna convencional.

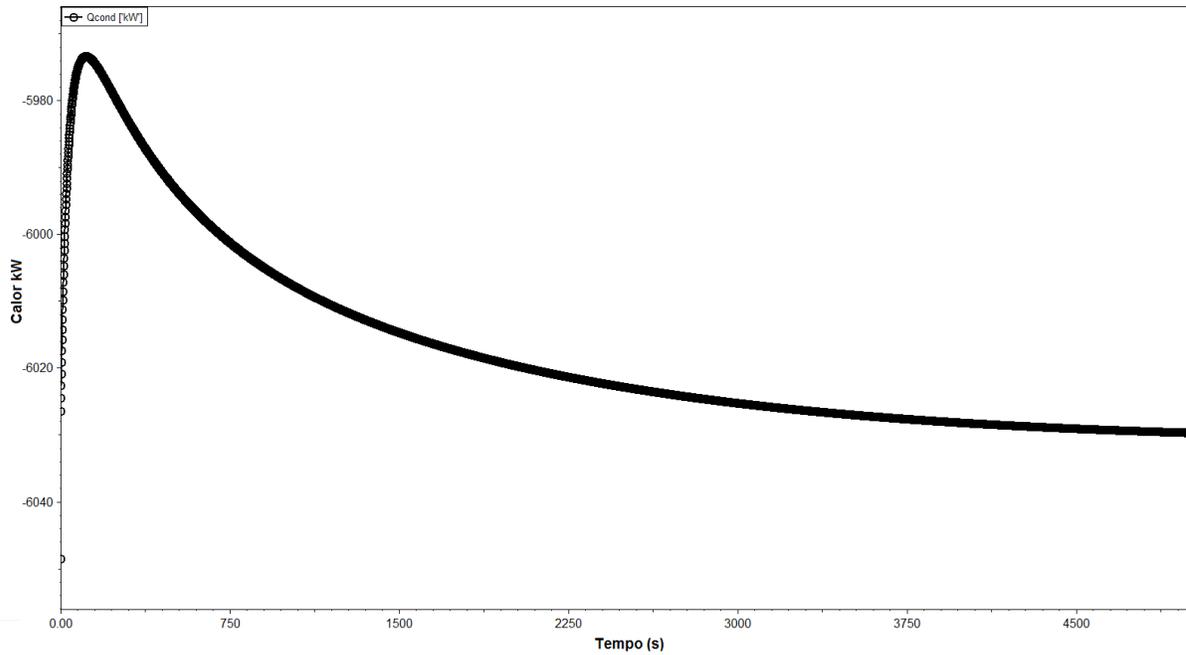
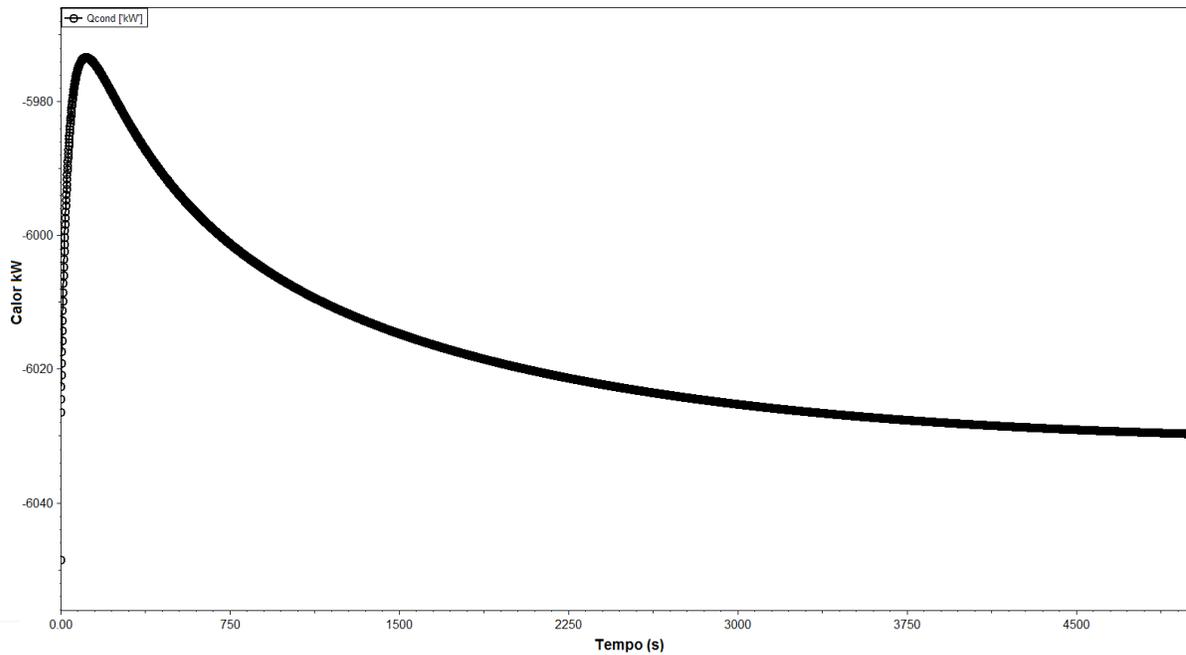


Figura 23: Calor do condensador da coluna convencional, utilizando o método da continuidade Homotópica.



As Figuras 24 e 25 representam o perfil de calor gasto no refeedor; a corrente atinge o estado estacionário próximo do tempo de 5000 segundos. É possível observar que os dois modelos atingem o estado estacionário no mesmo instante e também possuem o mesmo comportamento.

Figura 24: Calor do refeedor da coluna convencional.

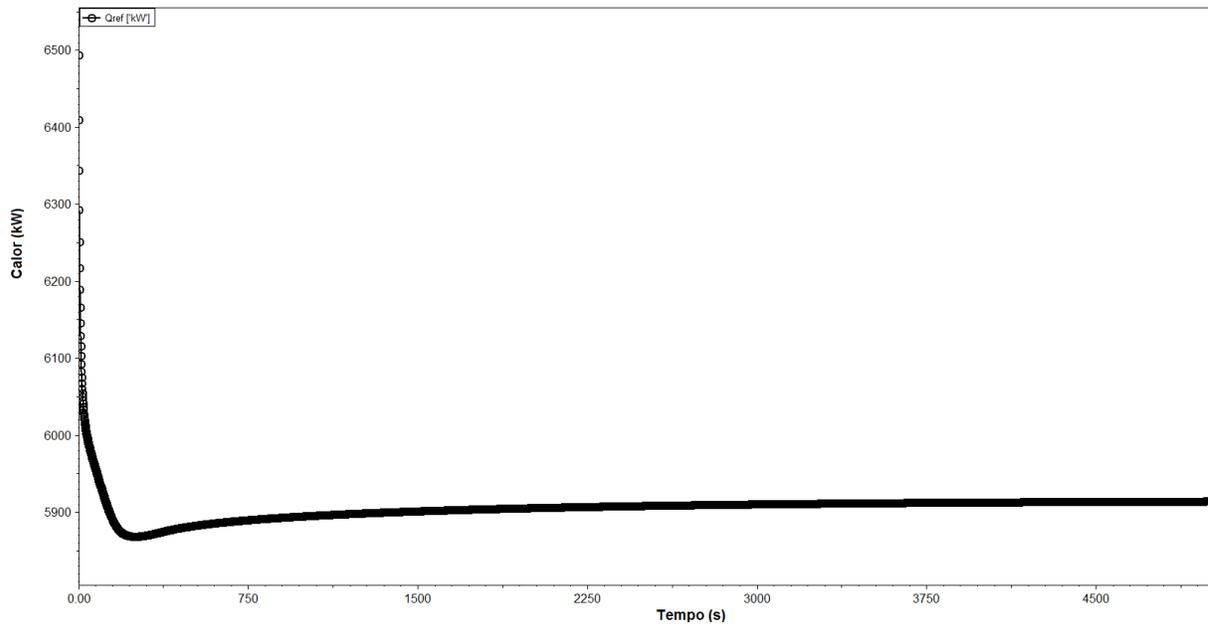
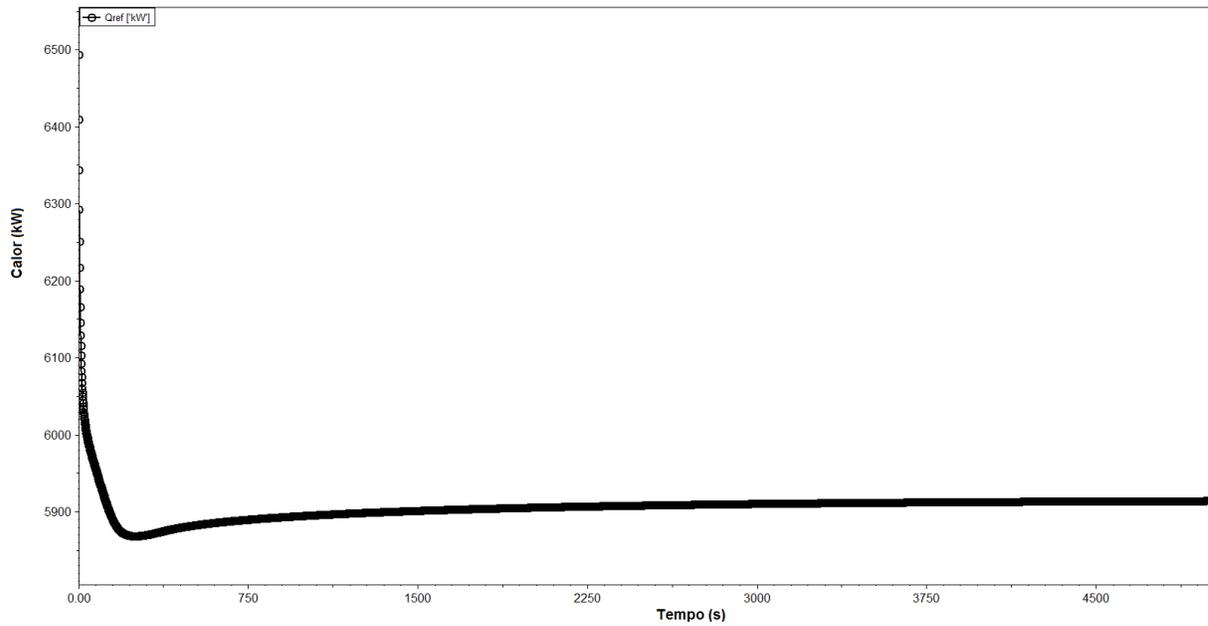


Figura 25: Calor do refeedor da coluna convencional, utilizando o método da continuidade Homotópica.



5.1.2 Simulação no estado estacionário

Para utilizar o EMSO no estado estacionário foi necessário utilizar os resultados do regime dinâmico como chute inicial.

Na Tabela 4, encontram os valores obtidos com as simulações. Quando comparada os resultados entre os dois modelos, a única diferença encontrada é no tempo de máquina gasto em cada modelo, no entanto, esse resultado já era esperando já que o método da continuidade Homotópica requer um maior tempo para conseguir convergir. A corrente que sai do fundo da coluna conseguiu alcançar um ótimo resultado, saindo apenas uma pequena fração de etanol juntamente com água. Na corrente do topo da coluna foi alcançado uma pureza de 0,80 do etanol em base molar. Segundo a ANP para o etanol ser comercializado com etanol hidratado e necessário obter uma pureza de 0,85 em base molar. A simulação pode não ter alcançado o valor exigido por erro no modelo termodinâmico usado pelo EMSO.

Tabela 4: Resultados da simulação da coluna convencional.

	EMSO	EMSO (Homotópica)
Topo água (molar)	0,2	0,2
Topo etanol (molar)	0,80	0,80
Fundo água (molar)	0,9992	0,9992
Fundo etanol (molar)	0,0008	0,0008
Qcond (Kw)	-5654	-5654
Qref (Kw)	5524	5524
Tempo de máquina (s)	12028	30822

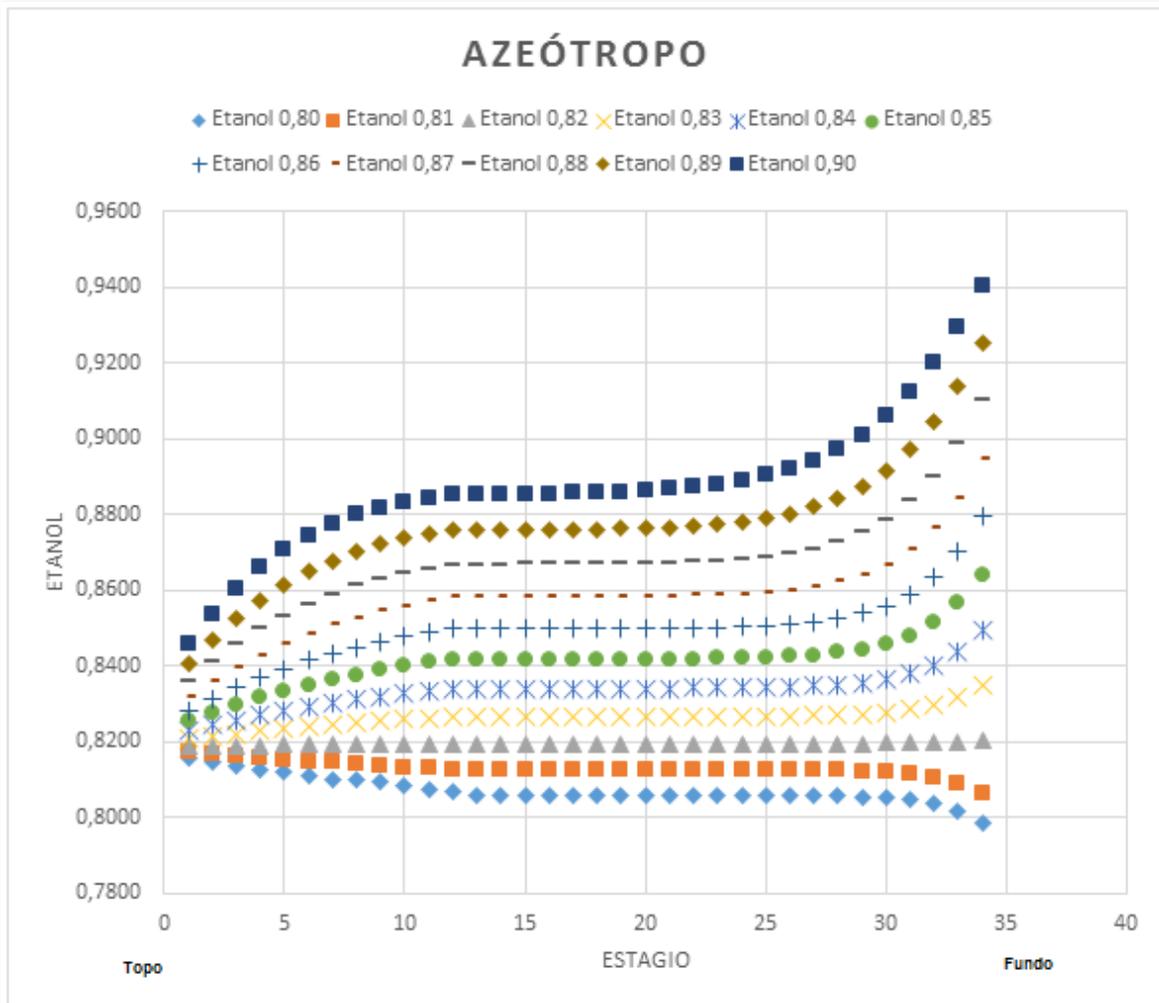
Para verificar o possível erro do modelo termodinâmico foi realizado um mapeamento para identificar o ponto de azeótropo. Para realizar esse mapeamento, foi fixado a alimentação, em seguida foram feitas 11 simulações alterando apenas a composição da corrente de entrada. Na Tabela 5, encontram os valores utilizados para cada simulação.

Tabela 5: Valores utilizados no mapeamento.

	Etanol	Água
Simulação A	0,80	0,20
Simulação B	0,81	0,19
Simulação C	0,82	0,18
Simulação D	0,83	0,17
Simulação E	0,84	0,16
Simulação F	0,85	0,15
Simulação G	0,86	0,14
Simulação H	0,87	0,13
Simulação I	0,88	0,12
Simulação J	0,89	0,11
Simulação K	0,90	0,10

O utilizando os resultados encontrados com os valores da Tabela 5, foi construído o seguinte gráfico (Figura 27).

Figura 26: Mapeamento do ponto de azeótropo.



Analisando-se a Figura 26 é possível perceber que todas as concentrações convergem para uma faixa de 0,82 a 0,84, sendo que, a concentração do etanol 0,82 se manteve constante, sendo assim o ponto de azeótropo se encontra na concentração 0,82.

Para comprovar o método da continuação Homotópica foi realizado uma simulação alterando um pouco os valores das condições iniciais do problema. Os valores utilizados encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6: Valores utilizados na segunda simulação.

	Coluna	
	EMSO (simples)	EMSO (Homotópica)
N° de estágios	25	25
Estágio de alimentação	6	6
RR	1,9	1,9
Corrente da Base	161,73 kmol/h	161,73 kmol/h
P	1 atm	1 atm
Ef. Murphee	1	1
Corrente alimentação (F)	300 kmol/h	300 kmol/h
Pressão alimentação (Pf)	1 atm	1 atm
Temp. alimentação (Tf)	350 K	350 K
Composição (F) / água	0,75	0,75
Composição (F) / Etanol	0,25	0,25
Tempo de simulação	5000 s	5000 s

Utilizando os dados da Tabela 7, foram encontrados os seguintes resultados: O primeiro modelo não conseguiu convergir, já o segundo modelo conseguiu convergir e alcançar ótimos resultados, apesar de estar utilizando uma concentração inicial de etanol abaixo do normal para esse processo. Na corrente de fundo da coluna saiu pequena quantidade de etanol junto com água.

Tabela 7: Resultados da segunda simulação da coluna convencional.

	EMSO	EMSO (Homotópica)
Topo água (molar)	-	0,24
Topo etanol (molar)	-	0,76
Fundo água (molar)	-	0,92
Fundo etanol (molar)	-	0,08
Qcond (Kw)	-	-4304,22
Qref (Kw)	-	4208,17
Tempo de máquina (s)	-	43155

5.2 Destilação extrativa

Foi construído um novo modelo de uma coluna de destilação extrativa, para separar o sistema etanol água utilizando como solvente o etileno glicol. Em seguida, foi aplicado o método da continuação Homotópica. Os valores utilizados para esta simulação encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8: Valores utilizados para simulação da coluna extrativa

	Coluna	
	EMSO (Simples)	EMSO (Homotópica)
Nº de estágios	35	35
Estágio de alimentação (etanol/agua)	6	6
Estagio de alimentação etileno glicol	4	4
RR	0,5	0,5
Corrente da Base	125 kmol/h	125 kmol/h
P	1 atm	1 atm
Ef. Murphee	1	1
Corrente de alimentação etileno glicol	100 kmol/h	100 kmol/h
Corrente alimentação (F)	300 kmol/h	300 kmol/h
Pressão alimentação (Pf)	1 atm	1 atm
Temp. alimentação (Tf)	350 K	350 K
Composição (F) / água	0,15	0,15
Composição (F) / Etanol	0,85	0,85
Tempo de simulação	10000 s	10000 s

5.2.1 Simulação dinâmica

Com a simulação dinâmica foram obtidos os seguintes resultados:

As Figuras 27 e 28 representam a composição da corrente do topo da coluna em função do tempo; a corrente atinge o estado estacionário próximo do tempo de 1200 segundos. É possível observar que os dois modelos atingem o estado estacionário no mesmo instante e também possuem o mesmo comportamento.

Figura 27: Composição da corrente de topo da coluna extrativa.

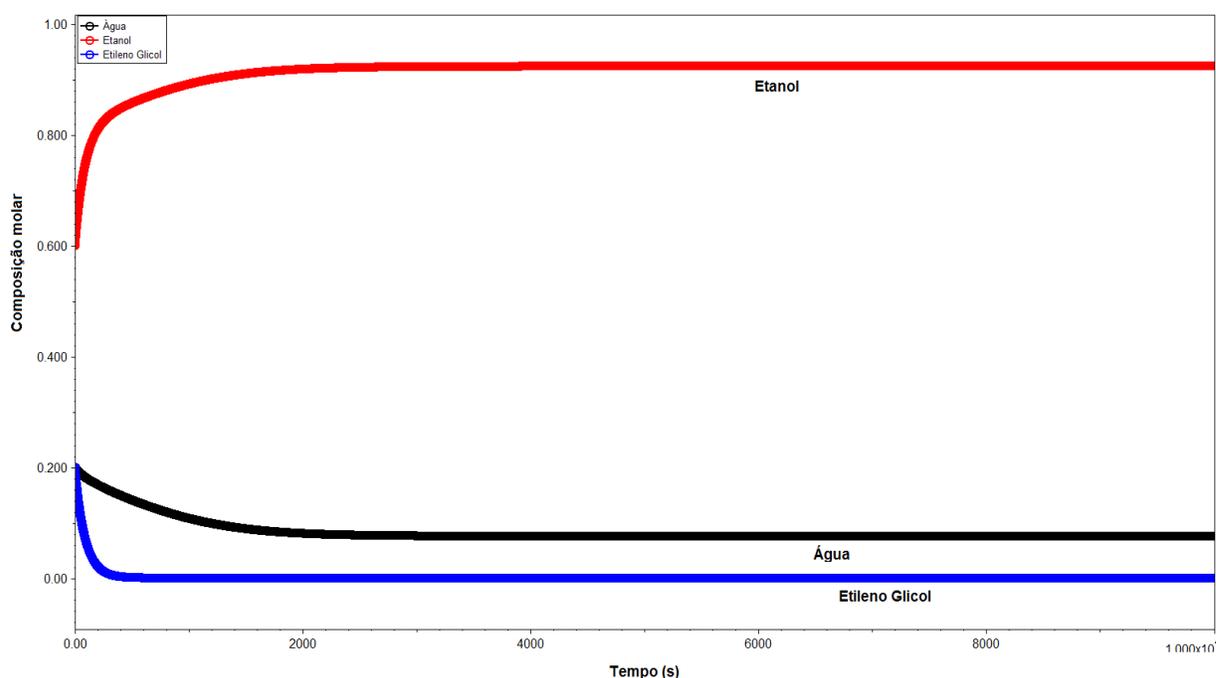
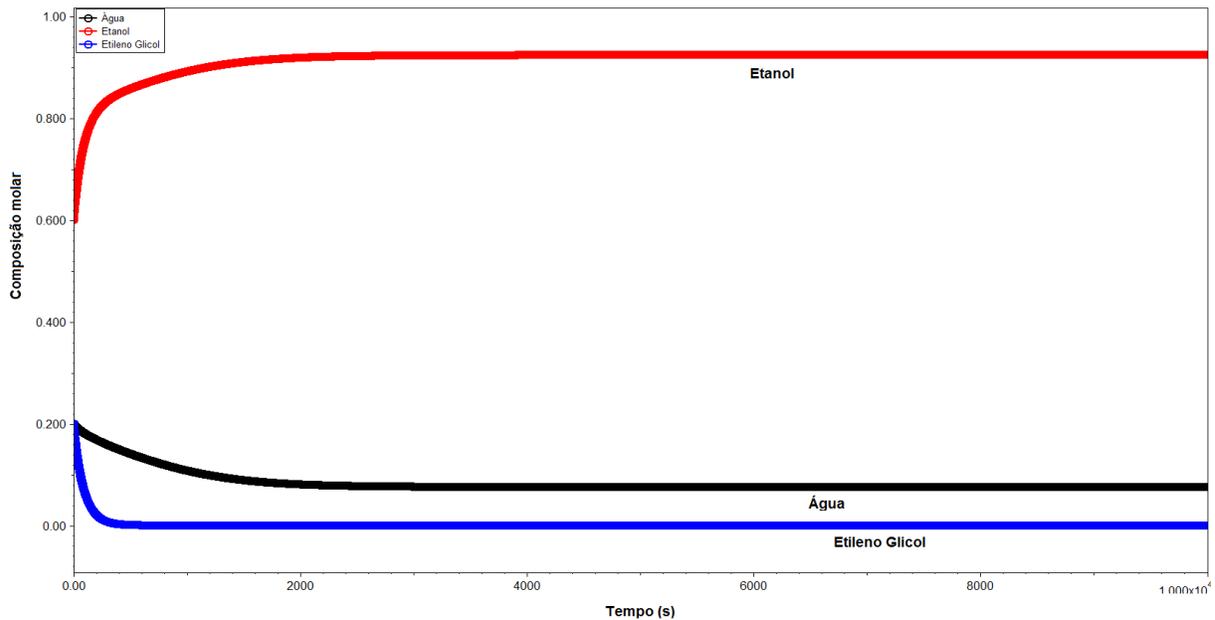


Figura 28: Composição da corrente de topo da coluna extrativa, utilizando o método da continuidade Homotópica.



As Figuras 29 e 30 representam a composição da corrente de fundo da coluna em função do tempo; a corrente atinge o estado estacionário próximo do tempo de 7000 segundos. É possível observar que os dois modelos atingem o estado estacionário no mesmo instante e também possuem o mesmo comportamento.

Figura 29: Composição da corrente de fundo da coluna.

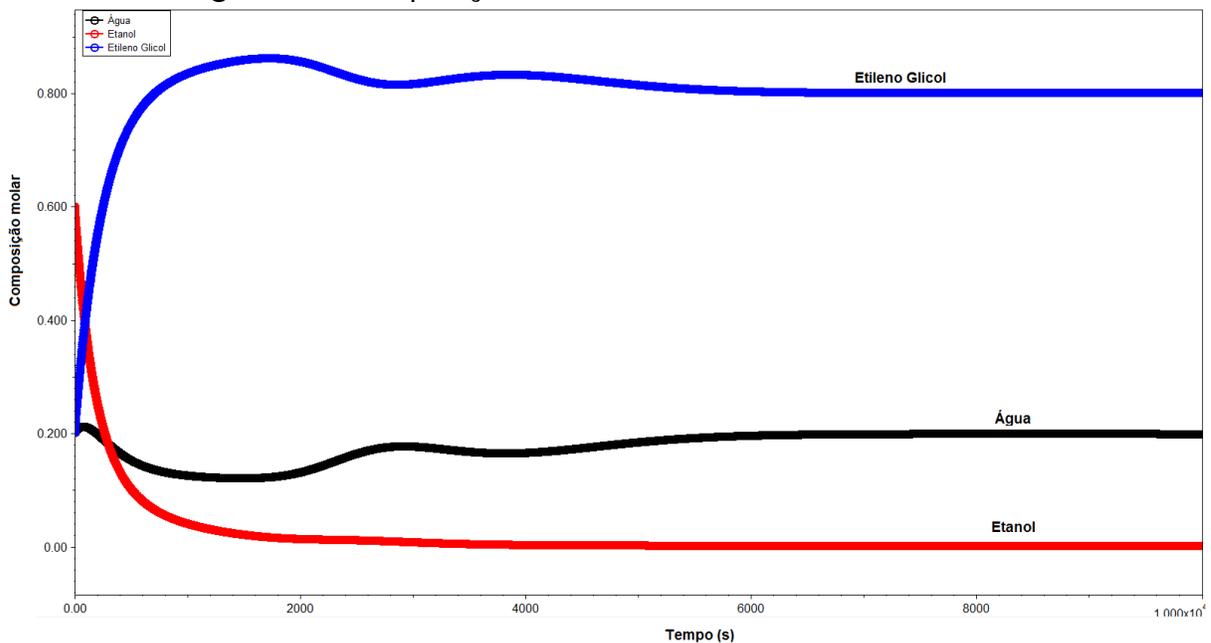
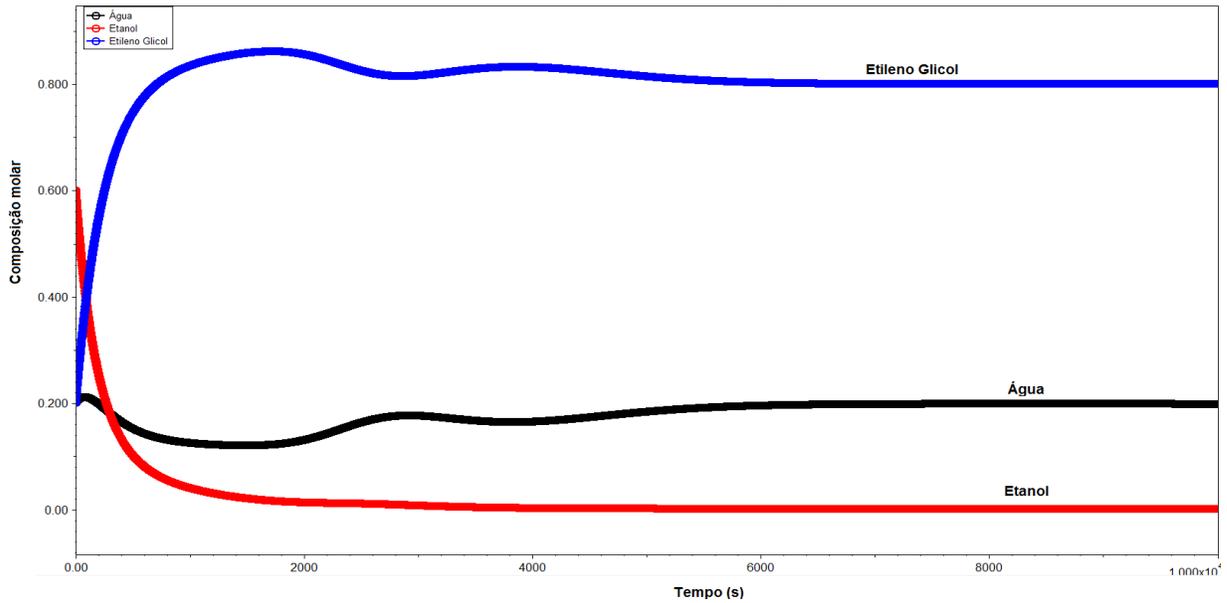


Figura 30: Composição da corrente de fundo da coluna extrativa, utilizando o método da continuidade Homotópica.



As Figuras 31 e 32 representam o perfil de calor gasto no condensador; a corrente atinge o estado estacionário próximo do tempo de 1000 segundos. É possível observar que os dois modelos atingem o estado estacionário no mesmo instante e também possuem o mesmo comportamento.

Figura 31: Calor do condensador.

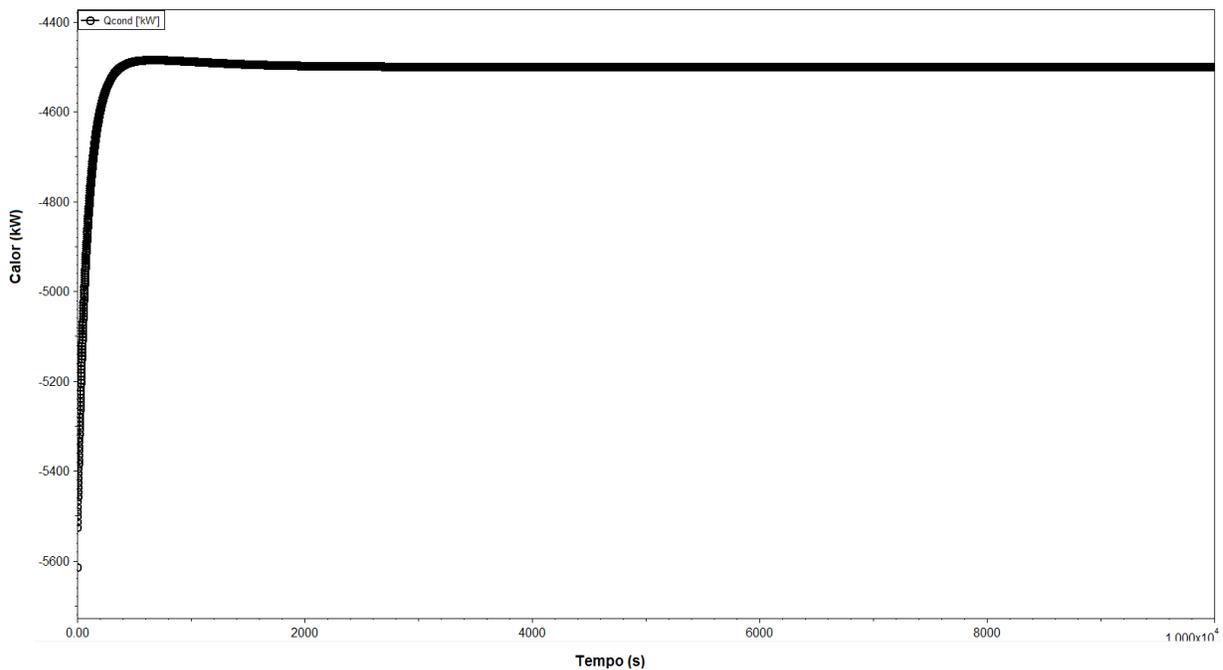
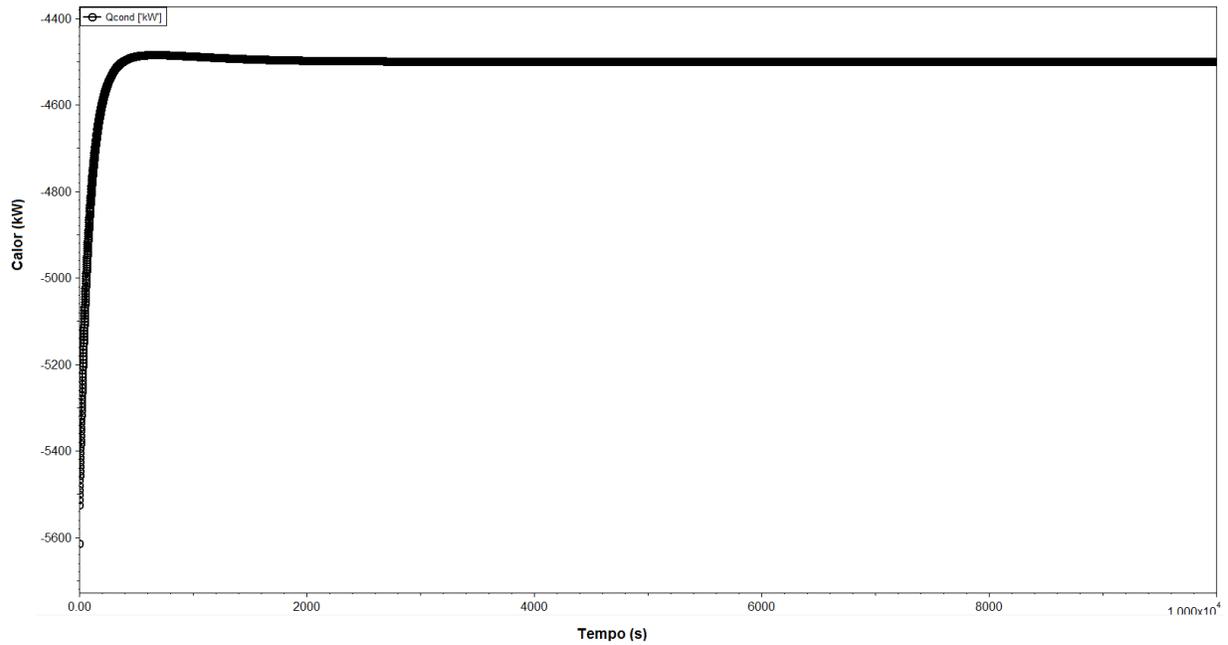


Figura 32: Calor do condensador utilizando o método da continuidade Homotópica.



As Figuras 35 e 36 representam o perfil de calor gasto no refervedor; a corrente atinge o estado estacionário próximo do tempo de 2000 segundos. É possível observar que os dois modelos atingem o estado estacionário no mesmo instante e também possuem o mesmo comportamento.

Figura 33: Calor do refervedor.

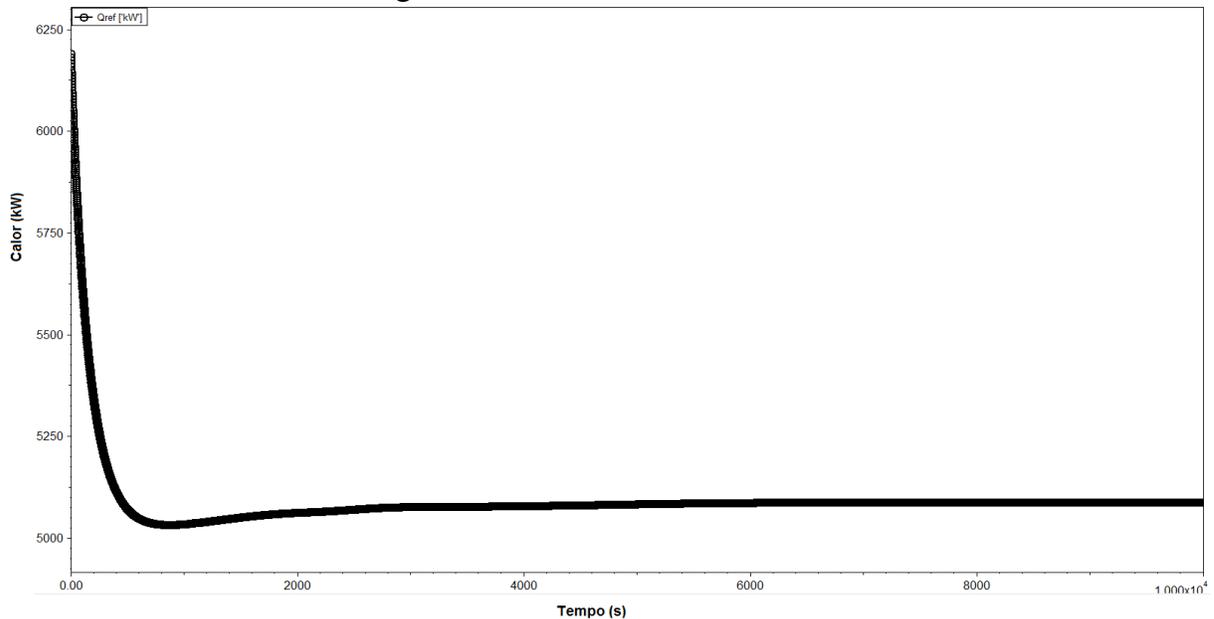
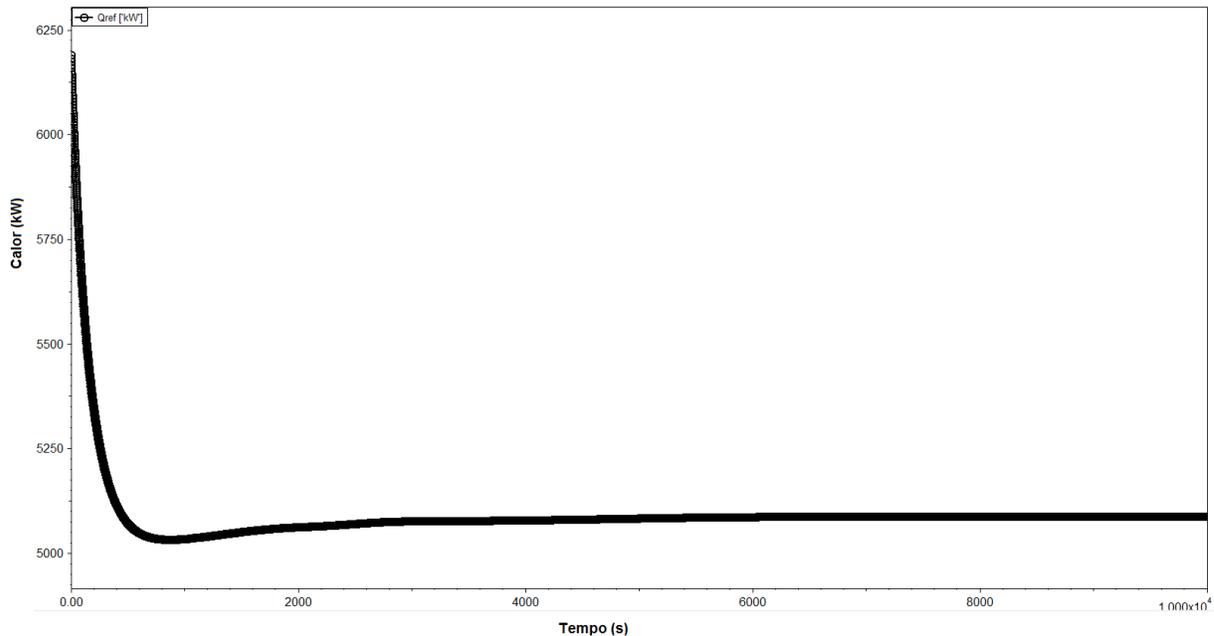


Figura 34: Calor do refeedor utilizando o método da continuidade Homotópica.



5.2.2 Simulação no estado estacionário

Os resultados obtidos nas simulações utilizando os dois modelos de destilação extrativa estão contidos na Tabela 9. Os resultados encontrados em ambos os modelos são idênticos, a única diferença entre os modelos é o tempo de simulação gasto. Os modelos utilizados encontram ótimos resultados, a corrente do topo da coluna consegue atingir 0,925 (porcentagem mássica) atingindo a pureza necessária para o etanol se comercializado com etanol anidro, além disso, na corrente do topo da coluna não saiu etileno glicol, o que é muito bom para o processo economicamente. Na corrente de fundo, saiu uma pequena quantidade de etanol, de aproximadamente 0,005 (porcentagem molar), no entanto, esse tipo de perda é normal para esse tipo de processo.

Tabela 9: Tabela de resultados da simulação extrativa.

	EMSO (Simples)	EMSO (Homotópica)
Topo água	0,07	0,07
Topo etanol	0,93	0,93
Topo etileno glicol	0	0
Fundo água	0,195	0,195
Fundo etanol	0,005	0,005
Fundo etileno glicol	0,8	0,8
Qcond (Kw)	-4500,42	-4500,42
Qref (Kw)	5085,22	5085,22
Tempo de maquina (s)	31176	81736

5.2.3 Validação do modelo

Os resultados encontrados na primeira simulação para coluna extrativa, foram comparados com resultados encontrados utilizando outro simulador. Essa comparação tem o intuito de validar os resultados encontrados no EMSO. A mesma simulação foi feita no simulador de processos Aspen Plus® (versão 7.3) da Aspen Tech, utilizando o módulo RadFrac, que é um modelo rigoroso disponível no Aspen Plus. Os valores utilizados para inicializar a simulação estão representados na Tabela 9, na seção anterior.

Tabela 10: Tabela de resultados da simulação extrativa.

	EMSO	ASPEN
Topo água	0,07	0,0622
Topo etanol	0,93	0,9378
Topo etileno glicol	0	0
Fundo água	0,195	0,2
Fundo etanol	0,005	0,009
Fundo etileno glicol	0,8	0,791
Qcond (Kw)	-4500,42	-4530,92
Qref (Kw)	5085,22	4987,77

Os resultados encontrados entre os dois simuladores são muito próximos, validando o modelo criado no EMSO.

5.3 Estudo de sensibilidade do parâmetro alfa

Foi realizado um estudo de sensibilidade para descobrir qual a influência do parâmetro alfa durante a simulação. Para isso, foram feitos teste variando o valor de alfa de acordo com a Tabela 11.

Tabela 11: Valores de alfa.

Simulação	Valor de alfa
A	10000
B	1000
C	10
D	0,1
E	0,01
F	0,001
G	0,0001
H	0,00001
I	0,000001

Com os resultados das simulações variando o valor de alfa, pode-se perceber que o valor de alfa não influencia nos resultados encontrados. Em todas as simulações foram encontrados os mesmos resultados. O valor de alfa influencia muito pouco no tempo de respostas, durante todas as simulações o tempo de resposta variou em média 1s. Para as simulações neste trabalho foi fixado um valor de 0,001 para todas as simulações.

5.4 Dificuldades encontradas

Durante o desenvolvimento do modelo do processo de destilação no simulador EMSO, foram encontradas algumas dificuldades. A primeira foi a falta de material didático disponível sobre o software, já que se trata de um programa novo, existem

poucos trabalhos publicados, dificultando o aprendizado da linguagem de programação do EMSO, tornando difícil seu uso.

Uma das grandes dificuldades encontradas durante as simulações, foi a grande sensibilidade do EMSO para conseguir convergir dependendo das suas condições iniciais, sendo necessário fazer ajustes em suas condições iniciais. Outro problema foi a falta de Solvers para cálculo de equações diferenciais dentro da biblioteca do programa. O EMSO apenas resolve derivadas baseadas na variável tempo. Vale ressaltar também a maneira de visualização dos resultados no EMSO; só é possível gerar gráficos em função do tempo, além disso, não é possível editar os gráficos no programa ou alterar a variável a ser utilizada no eixo das abscissas. Pode ser dito, ainda que, dentro do software, é impossível analisar o valor em um ponto determinado de um vetor. Dentro do EMSO, existe uma opção de exportar os resultados para o Microsoft Excel, no entanto, os resultados são demonstrados de forma confusa e difícil de entender dificultando muito a geração de gráficos e tabelas para comparações de valores. Outro problema comum no EMSO é quando ele não conseguiu chegar a uma solução, automaticamente ele trava, sendo necessário fechar e abrir novamente o software. Um dos principais problemas durante a simulação foi a limitação do banco de dados termodinâmicos utilizado juntamente ao EMSO o VRATHERM, esse software possui poucos modelos termodinâmicos em sua biblioteca.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi construído um modelo de uma coluna de destilação convencional e extrativa para separação do sistema etanol-água dentro do software EMSO. Em seguida foi implementado o método da continuação Homotópica ao modelo desenvolvido, para aumentar a robustez do processo. As simulações foram feitas em etapas para facilitar a implementação.

A primeira etapa foi a modelagem das equações MESH, para resolução de balanço de massa, energia e equilíbrio em seguida, as equações foram inseridas na linguagem de programação do EMSO. Assim, foi criado o primeiro modelo de coluna de destilação convencional. Para as simulações foram consideradas a pressão constante e a eficiência global igual a 1. Foram feitos testes no modelo da coluna e pode-se perceber que o EMSO é muito sensível às condições iniciais. Após esses testes, foi implementado o método da continuidade Homotópica, para aumentar a convergência global do modelo. Quando comparado os resultados dos modelos, pode-se verificar que o modelo utilizando o método da continuidade Homotópica apresentou uma maior facilidade para encontrar resultados, apesar de precisar de um maior tempo de máquina para encontrar esses resultados. No entanto, o modelo da coluna convencional não conseguiu atingir o ponto de azeótropo descrito na literatura, os valores encontrados foram aproximados, sendo o valor encontrado de 0,80 em base molar o valor descrito na literatura de 0,85. Esse erro ocorreu durante o cálculo do modelo termodinâmico disponível no EMSO. Para identificar esse erro foram feitas simulações variando a composição da corrente de alimentação da coluna, com o etanol variando de 0,80 a 0,90 (base molar). Com os resultados foi criado um mapeamento para identificar o ponto de azeótropo.

Posteriormente, foi criado o segundo modelo para uma coluna de destilação extrativa para separar etanol-água. Em seguida, foi implementando o método da continuidade Homotópica. Foram realizados testes nos dois modelos, utilizando as mesmas condições iniciais. Os modelos da coluna extrativa conseguiram convergir para ótimos resultados, alcançado o valor de pureza mínimo exigido para o etanol

de 0,93 em base molar. O modelo sem o método da continuidade também apresentou uma dificuldade para convergir. Quando comparados os dois modelos de colunas convencional e extrativa, pode-se perceber que o modelo da coluna de destilação extrativa, apesar de ser mais complexo, apresentou uma maior facilidade para atingir o valor exigido.

Para validar o modelo construído no EMSO, foram feitas novas simulações no simulador Aspen Plus® (versão 7.3) da Aspen Tech, utilizando o módulo RadFrac, utilizando as mesmas condições. O EMSO apresentou resultados satisfatórios quando comparados os resultados do Aspen; isso leva a crer que o modelo do processo de destilação pode ser simulado de maneira segura no EMSO.

Algumas dificuldades foram encontradas para conseguir simular o modelo de destilação convencional e extrativa, a principal delas foi a aprendizagem da utilização da linguagem de programação do EMSO, já que este é um software novo e não contém muitos trabalhos na literatura em que possa se basear.

Por fim, o método da continuidade Homotópica mostrou ser eficiente para aumentar a robustez dos modelos dos processos de destilação convencional e destilação extrativa, pois conseguiu convergir mesmo com a utilização de estimativas iniciais grosseiras, no entanto, os modelos que utilizaram o método tiveram um maior esforço computacional para convergir. O algoritmo utilizado se mostrou eficiente, visto que, os resultados obtidos com a implementação computacional estão próximos daqueles disponíveis na literatura, em ambas as simulações.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros

Seguem algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Adicionar variação de pressão ao modelo;
- Adicionar cálculo do coeficiente de eficiência, tendo em vista que nesse trabalho foi considerado igual a 1;
- Escolher outros parâmetros da coluna, para aplicar o método da continuidade Homotópica;
- Fazer a simulação do ciclo da destilação, ou seja, conectar a coluna de destilação convencional juntamente com a coluna extrativa mais a coluna de reciclo;
- Aplicar a otimização nas colunas e no ciclo de destilação, para aumentar a produtividade e a viabilidade econômica do processo;
- Fazer simulações utilizando outros sistemas.

REFERÊNCIAS

ANP – **Agência Nacional do Petróleo, gás natural e biocombustíveis**. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acessado em: 19 de agosto de 2014;

ANDRADE, E. T.; CARVALHO, S. R. G.; SOUZA, L. F. **Programa do Proálcool e o Etanol no Brasil**. ENGEVISTA, V. 11, n. 2, p. 127-136, 2009;

BRITO, R. P. **Processo de Destilação Extrativa: Modelagem Dinâmica, Simulação e Avaliação de Nova Configuração**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). FEQ/UNICAMP. Campinas, SP. 1997;

BNDES – Banco Nacional do Desenvolvimento. **O déficit de produção de etanol no Brasil entre 2012 e 2015: determinantes, consequências e sugestões de política**. BNDES setorial 35 p. 277-302, 2012;

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL-BNDES. CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS-CGEE. **Bioetanol de Cana de Açúcar: Energia para o Desenvolvimento Sustentável**. Organização BNDES e CGEE. Rio de Janeiro; 2008. 326p;

BAUR, R.; HIGLER, A. P.; TAYLOR, R.; KRISHNA, R. **Comparison of equilibrium stage and non equilibrium stage models for reactive distillation**. Chemical Engineering Journal, v. 76, n. 1, p. 33-47, Janeiro, 2000;

CONAB – **Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira: cana-de-açúcar**. Segundo levantamento, 2012. Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/12_08_09_15_07_05_boletim_cana_portugues_agosto_2012_2o_lev.pdf Acessado em: Setembro 2014;

DIAS, M. O. S. **Simulação do processo de produção de etanol a partir do açúcar e do bagaço, visando à integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes do bagaço**. Dissertação de mestrado, Unicamp, Campinas - SP, 2008;

DODIC, J. M. et al. **Kinetic modelling of batch ethanol production from sugar beet raw juice**. *Applied Energy* 99, p. 192–197, 2012;

DIWEKAR, U.M. **Batch distillation: simulation, optimal design and control**. Washington, DC: Taylor & Francis, 1995;

ENSINAS, A. V. **Integração térmica e otimização termoeconômica aplicadas ao processo industrial de produção de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar**. Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas-SP, 2008;

FLETCHER, R.; MORTON, W. **Initialising distillation column models**. *Computers and Chemical Engineering*, v. 23, p. 1811–1824, 2000;

FONSECA, N. A. A. **Simulação do Processo de Adsorção PSA para Separação da Mistura Etanol – Água**. Dissertação – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2011;

GANI, R.; RUIZ, C. A.; CAMERON, I. T. **A generalized model for distillation columns - i - model description and applications**. *Computers and Chemical Engineering*, v. 10, n. 3, p. 181-198, 1986;

GARCIA, J. M., & GARCIA, J. Á. **Biocarburantes líquidos: biodiesel y bioetanol**. CEIM, Madrid. 2006;

GOLDEMBERG, J., NIGRO, F. E. B., COELHO, S. T. **Bioenergia no Estado de São Paulo: Situação atual, Perspectivas, Barreiras e Propostas**. Imprensa Oficial do Estado de São Paulo, 152 p., 2008b;

HAELSSIG, J.B. et al. Membrane Dephlegmation: **A hybrid membrane separation process for efficient ethanol recovery**. *Journal of Membrane Science* 381, p. 226–236, 2011;

IEA – International Energy Agency. **Technology Roadmap – Biofuels for Transport**. 2011;

JHON, Y. H.; LEE, T.-H. **Dynamic simulation for reactive distillation with ETBE synthesis. Separation and Purification Technology**, v. 31, n. 3, p. 301-317. Julho de 2003;

KENNETH S. GRITTON, J.D. SEADER. **Global homotopy continuation procedures for seeking all roots of a nonlinear equation**. Elsevier. Department of Chemical and Fuels Engineering, University of Utah, Salt Lake City 2001;

KELLER, T., GORAK, A. **Modelling of homogeneously catalysed reactive distillation processes in packed columns: Experimental model validation**. Computers and Chemical Engineering 48, p. 74–88, 2013;

KOOIJMAN, H.A. **Dynamic nonequilibrium column simulation**. Tese de doutorado - Clarkson University, 1995;

KRISHNAMURTHY, R., TAYLOR, R. **A Non equilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Process – Part I: Model Description and Method of Solution**. AIChE Journal, 31(3), 449-456, 1985;

LLANO-RESTREPO, M., AGUILAR-ARIAS, J. **Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol**. Computers and Chemical engineering 27, p. 527-549, 2003;

LUYBEN W.L. **Process Modeling, Simulation and Control for Chemical Engineers**, Second Edition. McGraw-Hill, Singapura 1990;

LUZ Jr. L.F.L. **Modelagem e simulação da destilação multicomponente em batelada**. Dissertação de mestrado – UNICAMP, 1993;

MEIRELLES, A. J. A. **Expansão da produção de bioetanol e melhoria tecnológica da destilação alcoólica**. In: Workshop “Produção de etanol”. Escola de Engenharia de Lorena, 2006;

MME - Ministério de Minas e Energia - **Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético**. Plano Decenal de expansão de energia 2021. MME/EPE. Brasília, 2012. Disponível em: http://www.epe.gov.br/PDEE/20120924_1.pdf Acessado em: 30 agosto 2014;

MARQUINI, M. F., MARIANI, D. C., ALMEIDA, A. J., SANTOS, O. A. A., **Simulação e análise de um sistema industrial de colunas de destilação de etanol**. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2007;

MARANGONI, A. C. et al. **APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS COM ESPECTROSCOPIA RAMAN EM SISTEMAS DE ETANOL-METANOL**. Uni-FACEF. 2010;

MAS COLELL, A.; MILLER, J.; NICOLA, J.; WATSON, L.; **Solving Nonlinear Equations by Adaptive Homotopy Continuation**. Elsevier Science Publishing Co., Inc., 655 Avenue of the Americas. New York, 1991;

NIGAN, P.S., SINGH, A. **Production of liquid biofuels from renewable resources**. Progress in Energy and Combustion Science 37, p. 52-68, 2011; Diário de Natal – RN (2006). Disponível em: www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/biodiesel-e-a-alternativa-energetica-20-02-06.htm. Acesso em: 01 setembro 2014;

QI, Z.; KIENLE, A.; STEIN, E.; MOHL, K.-D.; TUCHLENSKI, A.; SUNDMACHER, K. **MTBE Decomposition in a reactive distillation column**. Chemical Engineering Research and Design, v. 82, n. 2, p. 185- 191, fevereiro, 2004;

REN21 – **Renewable Energy Policy Network for the 21st century**. Renewables 2012 – Global Status Report. 2012;

NORILER, D. **Modelagem matemática e simulação numérica do escoamento líquido-vapor num prato de destilação**. Dissertação de Mestrado, Unicamp, Campinas - SP, 2003;

RAHMAN, N. H. A.; IBRAHIM A.; JAYES, M. I., **Newton Homotopy Solution for Nonlinear Equations Using Maple14**. Journal of Science and Technology | ISSN 2229-8460 | Vol. 3 No. 2. December 2011;

RAYLEIGH, L., GIORDANO, R. C. **Termodinâmica do Equilíbrio Aplicada à Destilação Etanol/Água**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). UNICAMP. Campinas, SP. 1985;

SOARES, R. P. (2007). Manual EMSO. Disponível em: <www.enq.ufrgs.br/alsoc>. Acessado em: 05 de outubro de 2014;

SOARES, R. P.; SECCHI A. R.; EMSO: **A New Environment for Modelling, Simulation and Optimisation**. European Symposium on Computer Aided Process Engineering, p.947-952. 2003;

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7. ed. Tradução de Eduardo M. Queiroz e Fernando L. P. Pessoa. Rio de Janeiro: LTC editora, 2007;

TABRIZI, M.H.N., EDWARDS, J.B. **Modelling short packed and tray-type distillation columns for controller design**. Mathematical and Computer Modelling 16, p. 131-146, 1992;

TANSKANEN, J.; POHJOLA, V. J. **A robust method for prediction state in a reactive distillation**. **Computers and Chemical Engineering**, v. 24, n. 1, p. 81-88, abril, 2000;

TRUONG, H.S., ISMAIL, I., RAZALI, R. **Fundamental Modeling and Simulation of a Binary Continuous Distillation Column**. International Conference Intelligent and Advanced Systems (ICIAS), p. 1-5, 2010;

VASCONCELOS, C. J. G. **Simulação, otimização e controle de processos para a separação de misturas não ideais**. Dissertação de Mestrado, Unicamp, Campinas - SP, 1999;

WAYBURN, T. L., & Seader, J. D. **Homotopy continuation methods for computer-aided process design**. Computers in Chemical Engineering, 11 (1), 7. 1987;

WU, T.-M. **A study of convergence on the Newton-homotopy continuation method**. Applied Mathematics and Computation, v. 168, n. 2, p.1169-1174. Setembro 2005;

ZANETTE, A. F. **Estudo da Transesterificação do óleo de pinhão manso empregando catalisadores heterogêneos**. Dissertação de mestrado. Toledo, Paraná, 2010.

APÊNDICE 1

Os códigos dos modelos em linguagem EMSO estão apresentados nesse apêndice utilizando as equações de MESH do modelo dinâmico.

Modelo da coluna de destilação extrativa para separa etanol água, utilizando como componente de arraste o etilenoglicol.

```

1  using "types";
2
3  Model Destilacao_convencional
4  ATTRIBUTES
5
6
7
8  PARAMETERS
9
10     outer PP      as Plugin          (Brief = " Propriedades fisicas externas", Type = "PP");
11     outer NC      as Integer        (Brief = " Numero de componestes", Lower = 1);
12
13     NS            as Integer        (Brief = " Numero de estagiso teoricos", Lower = 1);
14     F(NS)        as flow_mol       (Brief = " Corrente da alimentaçao", Default = 0);
15
16     Tf(NS)       as temperature     (Brief = " Temperatura da alimentaçao", Default = 358 );
17     Pf(NS)       as pressure        (Brief = " Pressao da alimentaçao", Default = 1);
18     dP           as pressure        (Brief = " Acrecimento de pressao", Default = 0 );
19     M            as kmol            (Brief = " Moles of holdup", Default=10);
20
21     z(NS,NC)    as fraction         (Brief = " Valor de de zi projetado");
22
23  VARIABLES
24
25     D            as flow_mol        (Brief = " Corrente de destilado");
26     B            as flow_mol        (Brief = " Corrente de fundo");
27     RR           as positive        (Brief = " Razao de refluxo");
28     L(NS)       as flow_mol        (Brief = " Corrente liquido");
29     V(NS)       as flow_mol        (Brief = " Corrente vapor");
30     Qcond       as power            (Brief = " Calor do condesador");
31     Qref        as power            (Brief = " Calor do Refervedor");
32     P(NS)       as pressure         (Brief = " Pressao de cada estagio");
33     K(NS,NC)   as positive         (Brief = " Razao de equilibrio");
34     y(NS,NC)   as fraction         (Brief = " Fração de vapor de cada fase");
35     x(NS,NC)   as fraction         (Brief = " Fração de liquido de cada fase");
36     hf(NS)     as enth_mol         (Brief = " Entalpia da Alimentaçao");
37     hv(NS)     as enth_mol         (Brief = " Entalpia do Liquido");
38     hl(NS)     as enth_mol         (Brief = " Entalpia do Vapor");
39     xtop(NC)   as fraction         (Brief = " Composição do produto do topo");
40     xbot(NC)   as fraction         (Brief = " Composição do produto de fundo");
41     T(NS)      as temperature      (Brief = " Temperatura de cada estagio");
42
43  EQUATIONS
44
45  "Razão de Refluxo"
46  L(1) = RR*D;
47
48  "Queda de presao"
49  P(2:NS) = P(1:NS-1) + dP;
50
51
52  for i in [1:NS] do
53
54  "Razão de equilibrio"
55  K(i,:) = PP.LiquidFugacityCoefficient(T(i),P(i),x(i,:))/
56  PP.VapourFugacityCoefficient(T(i),P(i),y(i,:));
57
58  "Equilibrio de fases"
59  y(i,:) = K(i,:)*x(i,:);
60
61  "Entalpias/vapor/liquido/alimentaçao"
62  hl(i) = PP.LiquidEnthalpy(T(i),P(i),x(i,:));
63  hv(i) = PP.VapourEnthalpy(T(i),P(i),y(i,:));
64  hf(i) = PP.LiquidEnthalpy(Tf(i), Pf(i), z(i,:));
65
66  "Somatorio da frações"
67  1 = sum(y(i,:));
68
69  end
70
71  #Equações para o condesador total#
72  "Balanco Material por Componente no Condensador"
73  M*diff(x(1,:)) = F(1)*z(1,:) + V(2)*y(2,:) - L(1)*x(1,:) - D*x(1,:);
74
75  "Balanco de Energia no Condensador"
76  0 * 'kJ/h' = F(1)*hf(1) + V(2)*hv(2) - L(1)*hl(1) - D*hl(1) + Qcond;
77
78  "Balanco Material Global no Condensador"
79  0 * 'kmol/h' = F(1) + V(2) - L(1) - D(1);
80
81  #Todos os estagios#
82  for j in [2:NS-1] do
83
84  "Balanco Material por Componente para cada estágio de equilibrio"
85  M*diff(x(j,:)) = L(j-1)*x(j-1,:) + V(j+1)*y(j+1,:) + F(j)*z(j,:) - L(j)*x(j,:) - V(j)*y(j,:);
86
87  "Balanco de Energia para cada estágio de equilibrio"
88  0 * 'kJ/h' = L(j-1)*hl(j-1) + V(j+1)*hv(j+1) + F(j)*hf(j) - L(j)*hl(j) - V(j)*hv(j);
89
90  "Balanco Material Global para cada estágio de equilibrio"
91  0 * 'kmol/h' = F(j) + L(j-1) + V(j+1) - L(j) - V(j);
92
93  end

```

```

94
95 #Equações para o refeedor parcial#
96
97 "Balanço Material por Componente no Refeedor"
98 M*diff(x(NS,:)) = F(NS)*z(NS,:) + L(NS-1)*x(NS-1,:) - V(NS)*y(NS,:) - B*x(NS,:);
99
100 "Balanço de Energia no Refeedor"
101 0 * 'kJ/h' = F(NS)*hf(NS) + L(NS-1)*h1(NS-1) - V(NS)*hv(NS) - B*h1(NS) + Qref;
102
103 "Balanço material global"
104 sum (F) = D + B;
105
106 "Produto do fundo"
107 xbot = x(NS,:);
108
109 "Produto do topo"
110 xtop = x(1,:);
111
112 V(1) = V(NS);
113 L(NS) = 0 * 'kmol/h';
114 end
115
116
117
118 FlowSheet Distillation
119 DEVICES
120 Coluna as Destilacao_convencional;
121 PARAMETERS
122 PP as Plugin(Brief="Physical Properties",
123 Type="PP",
124 Components = ["WATER", "ETHANOL", "ETHYLENE GLYCOL"],
125 LiquidModel = "UNIFAC",
126 VapourModel = "RK"
127 );
128 NC as Integer;
129
130
131 SET
132 NC = PP.NumberOfComponents;
133 Coluna.NS = 36;
134
135 Coluna.F = 0 * 'mol/h';
136 Coluna.M = 10 * 'kmol';
137 Coluna.Tf= 351 * 'K';
138 Coluna.Pf= 101.3 * 'kPa';
139

```

```

140 ##Solvente
141 Coluna.F(4) = 100.0 * 'kmol/h';
142 Coluna.z(4) = [0.0, 0.0, 1.0];
143 Coluna.Tf(4) = 330* 'K';
144
145 Coluna.F(6) = 300 * 'kmol/h';
146 Coluna.Tf(6) = 350 * 'K';
147 Coluna.Pf(6) = 1 * 'atm';
148 Coluna.z(6) = [0.15,0.85,0.0];
149
150 SPECIFY
151 Coluna.RR = 0.5;
152 Coluna.B = 125.0 * 'kmol/h';
153 Coluna.P(1) = 1.0 * 'atm';
154
155 INITIAL
156 Coluna.x(:,1) = 0.2;
157 Coluna.x(:,2) = 0.6;
158 Coluna.x(:,3) = 0.2;
159 Coluna.T(:) = 350 * 'K';
160
161 GUESS
162 Coluna.T = 400 * 'K';
163 Coluna.P = 1 * 'atm';
164
165 Coluna.x(2,1) = 0.5;
166 Coluna.x(35,2) = 0.1;
167 Coluna.x(35,3)= 0.5;
168
169 Coluna.y(2,1) = 0.1;
170 Coluna.y(35,2) = 0.1;
171 Coluna.y(35,3) = 0.5;
172
173
174 OPTIONS
175
176 TimeStep = 1.0;
177 TimeEnd = 10000;
178 TimeUnit = 's';
179 Dynamic = false;
180 GuessFile = "Distillation.rlt";
181 end
182

```

APÊNDICE 2

Os códigos dos modelos em linguagem EMSO estão apresentados nesse apêndice utilizando as equações de MESH do modelo dinâmico com o método da continuação.

Modelo da coluna de destilação extrativa usado o método da continuação Homotópica para separa etanol água, utilizando como componente de arraste o etilenoglicol.

```

1  using "types";
2
3  Model Destilacao_convencional
4  ATTRIBUTES
5
6      PARAMETERS
7
8      .....
9      outer PP      as Plugin          (Brief = " Propriedades fisicas externas", Type = "PP");
10     outer NC      as Integer        (Brief = " Numero de componestes", Lower = 1);
11
12     NS            as Integer        (Brief = " Numero de estagiso teoricos", Lower = 1);
13     F(NS)        as flow_mol       (Brief = " Corrente da alimentaçao", Default = 0);
14
15     Tf(NS)       as temperature    (Brief = " Temperatura da alimentaçao", Default = 350);
16     Pf(NS)       as pressure       (Brief = " Pressao da alimentaçao", Default = 1);
17     dP           as pressure       (Brief = " Acrescimo de pressao", Default = 0 );
18     M            as kmol           (Brief = " Moles of holdup", Default= 10);
19     alfa         as Real            (Brief = " Constate de alfa", Default = 0.02);
20     zi(NS,NC)   as fraction        (Brief = " Valor de de zi projetado");
21
22  VARIABLES
23
24     D            as flow_mol       (Brief = " Corrente de destilado");
25     B            as flow_mol       (Brief = " Corrente de fundo");
26     RR           as positive        (Brief = " Razao de refluxo");
27     L(NS)       as flow_mol       (Brief = " Corrente liquido");
28     V(NS)       as flow_mol       (Brief = " Corrente vapor");
29     Qcond       as power           (Brief = " Calor do condensador");
30     Qref        as power           (Brief = " Calor do Refervedor");
31     P(NS)       as pressure        (Brief = " Pressao de cada estagio");
32     K(NS,NC)   as positive        (Brief = " Razao de equilibrio");
33     y(NS,NC)   as fraction        (Brief = " Fração de vapor de cada fase");
34     x(NS,NC)   as fraction        (Brief = " Fração de liquido de cada fase");
35     hf(NS)     as enth_mol        (Brief = " Entalpia da Alimentaçao");
36     hv(NS)     as enth_mol        (Brief = " Entalpia do Líquido");
37     hl(NS)     as enth_mol        (Brief = " Entalpia do Vapor");
38     xtop(NC)   as fraction        (Brief = " Composição do produto do topo");
39     xbot(NC)   as fraction        (Brief = " Composição do produto de fundo");
40     T(NS)      as temperature     (Brief = " Temperatura de cada estagio");
41     z(NS,NC)   as fraction        (Brief = " Fração molar");

```

```

42
43
44
45
46 z(1) = [0.0,0.0,0.0];
47 z(2) = [0.0,0.0,0.0];
48 z(3) = [0.0,0.0,0.0];
49 z(4) = [0.0,0.0,1.0];
50 z(5) = [0.0,0.0,0.0];
51 z(7) = [0.0,0.0,0.0];
52 z(8) = [0.0,0.0,0.0];
53 z(9) = [0.0,0.0,0.0];
54 z(10) = [0.0,0.0,0.0];
55 z(11) = [0.0,0.0,0.0];
56 z(12) = [0.0,0.0,0.0];
57 z(13) = [0.0,0.0,0.0];
58 z(14) = [0.0,0.0,0.0];
59 z(15) = [0.0,0.0,0.0];
60 z(16) = [0.0,0.0,0.0];
61 z(17) = [0.0,0.0,0.0];
62 z(18) = [0.0,0.0,0.0];
63 z(19) = [0.0,0.0,0.0];
64 z(20) = [0.0,0.0,0.0];
65 z(21) = [0.0,0.0,0.0];
66 z(22) = [0.0,0.0,0.0];
67 z(23) = [0.0,0.0,0.0];
68 z(24) = [0.0,0.0,0.0];
69 z(25) = [0.0,0.0,0.0];
70 z(26) = [0.0,0.0,0.0];
71 z(27) = [0.0,0.0,0.0];
72 z(28) = [0.0,0.0,0.0];
73 z(29) = [0.0,0.0,0.0];
74 z(30) = [0.0,0.0,0.0];
75 z(31) = [0.0,0.0,0.0];
76 z(32) = [0.0,0.0,0.0];
77 z(33) = [0.0,0.0,0.0];
78 z(34) = [0.0,0.0,0.0];
79 z(35) = [0.0,0.0,0.0];
80 z(36) = [0.0,0.0,0.0];
81
82
83 "Razão de Refluxo"
84 L(1) = RR*D;
85
86 "Queda de pressão"
87 P(2:NS) = P(1:NS-1) + dP;
88
89

```

```

89
90 "Método da Continuação do modelo dinâmico"
91
92 's'*diff (z(6,:)) = alfa*(zi(6,:)-z(6,:));
93
94
95 for i in [1:NS] do
96
97     "Razão de equilíbrio"
98     K(i,:) = PP.LiquidFugacityCoefficient(T(i),P(i),x(i,:))/
99     PP.VapourFugacityCoefficient(T(i),P(i),y(i,:));
100
101     "Equilíbrio de fases"
102     y(i,:) = K(i,:)*x(i,:);
103
104     "Entalpias/vapor/liquido/alimentação"
105     hl(i) = PP.LiquidEnthalpy(T(i),P(i),x(i,:));
106     hv(i) = PP.VapourEnthalpy(T(i),P(i),y(i,:));
107     hf(i) = PP.LiquidEnthalpy(Tf(i), Pf(i), z(i,:));
108
109     "Somatório da frações"
110     l = sum(y(i,:));
111
112 end
113
114 #Equações para o condesador total#
115 "Balanco Material por Componente no Condesador"
116 M*diff(x(1,:)) = F(1)*z(1,:) + V(2)*y(2,:) - L(1)*x(1,:) - D*x(1,:);
117
118 "Balanco de Energia no Condesador"
119 0 * 'kJ/h' = F(1)*hf(1) + V(2)*hv(2) - L(1)*hl(1) - D*hl(1) + Qcond;
120
121 "Balanco Material Global no Condesador"
122 0 * 'kmol/h' = F(1) + V(2) - L(1) - D(1);
123
124 #Todos os estagios#
125 for j in [2:NS-1] do
126
127     "Balanco Material por Componente para cada estágio de equilíbrio"
128     M*diff(x(j,:)) = L(j-1)*x(j-1,:) + V(j+1)*y(j+1,:) + F(j)*z(j,:) - L(j)*x(j,:) - V(j)*y(j,:);
129
130     "Balanco de Energia para cada estágio de equilíbrio"
131     0 * 'kJ/h' = L(j-1)*hl(j-1) + V(j+1)*hv(j+1) + F(j)*hf(j) - L(j)*hl(j) - V(j)*hv(j);
132
133     "Balanco Material Global para cada estágio de equilíbrio"
134     0 * 'kmol/h' = F(j) + L(j-1) + V(j+1) - L(j) - V(j);
135
136 end
137
138 #Equações para o refervedor parcial#
139
140 "Balanco Material por Componente no Refervedor"
141 M*diff(x(NS,:)) = F(NS)*z(NS,:) + L(NS-1)*x(NS-1,:) - V(NS)*y(NS,:) - B*x(NS,:);
142
143 "Balanco de Energia no Refervedor"
144 0 * 'kJ/h' = F(NS)*hf(NS) + L(NS-1)*hl(NS-1) - V(NS)*hv(NS) - B*hl(NS) + Qref;
145
146 "Balanco material global"
147 sum (F) = D + B;
148
149 "Produto do fundo"
150 xbot = x(NS,:);
151
152 "Produto do topo"
153 xtop = x(1,:);
154
155 V(1) = V(NS);
156 L(NS) = 0 * 'kmol/h';
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183

```

```

FlowSheet Distillation
DEVICES
163 Coluna as Destilacao_convencional;
PARAMETERS
164 PP as Plugin(Brief="Physical Properties",
165 Type="PP",
166 Components = ["WATER", "ETHANOL", "ETHYLENE GLYCOL"],
167 LiquidModel = "UNIFAC",
168 VapourModel = "RK"
169 );
170 NC as Integer;
171
172
173
174
175 SET
176 NC = PP.NumberOfComponents;
177 Coluna.NS = 36;##
178
179 Coluna.F = 0* 'mol/h';
180 Coluna.M = 10* 'kmol';
181 Coluna.Tf= 351 * 'K';
182 Coluna.Pf= 101.3 * 'kPa';
183

```

```

183
184 ##Solvente Etilenoglicol puro
185 Coluna.F(4) = 100.0 * 'kmol/h';
186 Coluna.zi(4) = [0.0, 0.0, 1.0];
187 Coluna.Tf(4) = 330* 'K';
188
189 ##Definir o valores da corrente de entra
190 Coluna.F(6) = 300 * 'kmol/h';
191 Coluna.Tf(6) = 350 * 'K';
192 Coluna.Pf(6) = 1 * 'atm';
193 Coluna.zi(6) = [0.15,0.85,0.0];
194
195 SPECIFY
196 Coluna.RR = 0.5;
197 Coluna.B = 125.0 * 'kmol/h';
198 Coluna.P(1) = 1.0 * 'atm';
199
200 INITIAL
201 Coluna.x(:,1) = 0.2;
202 Coluna.x(:,2) = 0.6;
203 Coluna.x(:,3) = 0.2;
204 Coluna.T(:) = 350 * 'K';
205 Coluna.z(6) = [0.15,0.85,0.0];
206
207 GUESS
208 Coluna.T = 400 * 'K';
209 Coluna.P = 1 * 'atm';
210
211 Coluna.x(2,1) = 0.1;
212 Coluna.x(35,2) = 0.1;
213 Coluna.x(35,3) = 0.5;
214
215 Coluna.y(2,1) = 0.1;
216 Coluna.y(35,2) = 0.1;
217 Coluna.y(35,3) = 0.5;
218
219
220 OPTIONS
221
222 TimeStep = 1.0;
223 TimeEnd = 10000;
224 TimeUnit = 's';
225 Dynamic = false;
226 GuessFile = "Distillation.rlt";
227 end
228

```