



SIMULAÇÃO DA DESTILAÇÃO DE MISTURAS CONTÍNUAS UTILIZANDO O MÉTODO DOS MOMENTOS FECHADO POR QUADRATURA

Ricardo Carvalho Rodrigues

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador(es): Paulo Laranjeira da Cunha Lage

Victor Rolando Ruiz Ahón

Rio de Janeiro
Dezembro de 2010

SIMULAÇÃO DA DESTILAÇÃO DE MISTURAS CONTÍNUAS UTILIZANDO
O MÉTODO DOS MOMENTOS FECHADO POR QUADRATURA

Ricardo Carvalho Rodrigues

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Paulo Laranjeira da Cunha Lage, D.Sc.

Prof. Victor Rolando Ruiz Ahón, D.Sc.

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Prof. Gustavo Mendes Platt, D.Sc.

Prof. Jorge Otávio Trierweiler, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

DEZEMBRO DE 2010

Rodrigues, Ricardo Carvalho

Simulação da destilação de misturas contínuas utilizando o método dos momentos fechado por quadratura/Ricardo Carvalho Rodrigues. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XXI, 131 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Paulo Laranjeira da Cunha Lage

Victor Rolando Ruiz Ahón

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2010.

Referências Bibliográficas: p. 86 – 105.

1. Misturas Contínuas. 2. Destilação. 3. Pseudocomponentes. I. Lage, Paulo Laranjeira da Cunha *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Com muito carinho que dedico
esta tese aos meus pais, minha
esposa e minhas filhas Valentina
e Pietra.*

“A vida é como jogar uma bola na parede:

Se for jogada uma bola azul, ela voltará azul;

Se for jogada uma bola verde, ela voltará verde;

Se a bola for jogada fraca, ela voltará fraca;

Se a bola for jogada com força, ela voltará com força.”

Por isso, nunca “jogue uma bola na vida” de forma que você não esteja pronto a recebê-la. “A vida não dá nem empresta; não se comove nem se apieda. Tudo quanto ela faz é retribuir e transferir aquilo que nós lhe oferecemos”

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer.”

Albert Einstein

Agradecimentos

Agradeço aos meus amigos, minha família pelo carinho e paciência durante todos esses anos. E especialmente aos meus amigos orientadores pela sua dedicação. Às professoras Dras. Lúcia Regina Raddi e Nídia Maria Pastura as quais foram responsáveis pela minha iniciação científica. Aos meus pais e irmão, Sergio, Terezinha e Serginho, pelo total apoio, orientação, dedicação e carinho propiciando condições para a execução deste trabalho. À minha esposa, Bárbara, por seu incentivo, compreensão e auxílio durante as etapas deste trabalho.

Agradeço ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial pela liberação concedida e em especial aos meus chefes Raul Suster, Luiz Gomes Ribeiro Filho e Maria Teresa Rodrigues dos Anjos.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

SIMULAÇÃO DA DESTILAÇÃO DE MISTURAS CONTÍNUAS UTILIZANDO O MÉTODO DOS MOMENTOS FECHADO POR QUADRATURA

Ricardo Carvalho Rodrigues

Dezembro/2010

Orientadores: Paulo Laranjeira da Cunha Lage
Victor Rolando Ruiz Ahón

Programa: Engenharia Química

Uma metodologia anteriormente desenvolvida para a caracterização adaptativa em pseudocomponentes foi aplicada à simulação da destilação de misturas contínuas usando *flashes* sequenciais. O objetivo desta nova abordagem é fornecer um esquema numérico adaptativo para a simulação do processo de destilação de misturas multicomponentes que seja acurado usando poucos pseudocomponentes.

Neste trabalho foi desenvolvido um novo procedimento de cálculo adaptativo para simulação da destilação de misturas complexas usando *flashes* sequenciais baseado em um método de caracterização pseudocomponente chamado método dos momentos fechado por quadratura para termodinâmica contínua. Exemplos de separação de misturas contínuas e discretas de hidrocarbonetos em colunas de destilação foram simulados. O equilíbrio de fases foi calculado pela lei de Raoult ou por equações de estado cúbicas para as avaliações de fugacidade de cada fase. Os resultados simulados foram comparados com os obtidos pelo tradicional método de ponto de bolha, mostrando concordância muito boa. O novo método mostrou ter uma notável acurácia, gerando resultados comparáveis a uma redução no número de pseudocomponentes de quase uma ordem de magnitude. Pode-se concluir que a aplicação do método dos momentos fechado por quadratura para a simulação da separação de misturas contínuas por processos em estágios de equilíbrio pode ser usado para obter resultados acurados para as propriedades termodinâmicas de todas as correntes com poucos pseudocomponentes.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

QUADRATURE METHOD OF MOMENTS FOR COMPLEX MIXTURES
DISTILLATION

Ricardo Carvalho Rodrigues

December/2010

Advisors: Paulo Laranjeira da Cunha Lage

Victor Rolando Ruiz Ahón

Department: Chemical Engineering

A previously developed pseudo-component adaptive characterization method was applied to the simulation of the distillation of continuous mixtures using a sequential *flash* approach. The objective of this new approach is to provide an adaptive scheme for the process simulation of continuous multicomponent mixtures that can be accurate with few pseudo-components. Examples of separation of continuous and discrete mixtures of hydrocarbons in distillation columns were simulated. Phase equilibria were calculated either by Raoult's law or by using cubic equations of state for phase fugacity evaluations. The simulation results were compared to those obtained by the traditional bubble-point method, showing very good agreement. The new method showed a remarkable accuracy, giving comparable results with an almost order of magnitude reduction in the number of pseudo-components. It could be concluded that the application of the quadrature method of moments for continuous thermodynamics to the simulation of equilibrium-stage separation processes of continuous mixtures can be used to obtain accurate results for the thermodynamic properties of all process streams with few pseudo-components.

Sumário

	v
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xv
1 Introdução	1
1.1 Contexto e Motivação	2
1.2 Objetivos	5
1.3 Justificativa e Relevância	6
1.4 Organização do texto	7
2 Revisão Bibliográfica	8
2.1 Misturas Complexas	8
2.1.1 Análise Experimental de Misturas Complexas	9
2.2 Caracterização de Misturas Complexas	11
2.2.1 Modelagem Discreta	11
2.2.2 Modelagem Contínua	13
2.2.3 Modelagem Semicontínua	15
2.3 Metodologia para Caracterização de Misturas Contínuas	15
2.3.1 Metodologia de Caracterização Discreta	16
2.3.2 Metodologia de Caracterização Contínua	21
2.4 Termodinâmica Contínua	22
2.4.1 Aspectos Gerais e Históricos	24

2.4.2	Modelagem de <i>flash</i> usando Termodinâmica Contínua	27
2.4.3	Métodos de Redução de Ordem para Termodinâmica Contínua	29
2.5	Método dos Momentos Fechado por Quadratura	35
2.5.1	Discretização do Equilíbrio Termodinâmico de Misturas Con- tínuas	35
2.5.2	Equilíbrio Termodinâmico de Misturas Contínuas	35
2.5.3	Equilíbrio Termodinâmico utilizando Funções Polinomiais Or- togonais	36
2.5.4	Equilíbrio Termodinâmico Discretizado por Quadratura	37
2.5.5	Determinação de Propriedades e Coeficientes de Fourier usando a Regra de Quadratura	40
2.5.6	Discretização usando a Regra de Quadratura Ótima	41
2.5.7	Quadratura de Gordon	42
3	Metodologia	44
3.1	Modelo Matemático	44
3.1.1	A Misturação de Misturas Contínuas ou com muitos Compo- nentes	45
3.1.2	O <i>flash</i> de Misturas Contínuas ou com muitos Componentes	48
3.2	Aplicação do Método dos Momentos Fechado por Quadratura	50
3.2.1	A Mistura de Correntes	50
3.2.2	O <i>flash</i> da Corrente de Alimentação Combinada	52
3.3	Procedimento Iterativo	53
3.3.1	Laço de Inicialização	54
3.3.2	Próximos Laços	55
4	Resultados e Discussão	57
4.1	Exemplo 1 - Destilação de uma Mistura Contínua	58
4.2	Exemplo 2 - Destilação de misturas com muitos componentes	66
4.3	Adaptação do Número de Pseudocomponentes	75

5	Conclusões e Sugestões	83
5.1	Conclusões	83
5.2	Sugestões	84
	Referências Bibliográficas	86
A	Cálculo da Quadratura de Gordon	106
A.1	Cálculo da Quadratura de Gordon	106
B	Equações de Estado	109
B.1	Equação Cúbica a dois Parâmetros - SRK e PR	109
C	Equilíbrio Termodinâmico	111
D	Cálculo da Entalpia	113
E	Correlações para Estimar Propriedades de Pseudocomponentes	116
F	Sistema de Equações para o Cálculo do Equilíbrio de Fases	119
F.1	Procedimentos de Cálculo	120
F.1.1	Procedimento de Cálculo de <i>flash</i> com T e P Especificados . .	120
F.1.2	Procedimento de Cálculo de <i>flash</i> com Q e P Especificados (<i>flash</i> “adiabático”)	123
F.1.3	Procedimento de Cálculo de <i>flash</i> a β e P Especificados - (<i>flash</i> com Percentual Vaporizado)	124
F.2	Pontos de Bolha e Orvalho	125
F.2.1	Ponto de Bolha - Estimativa Inicial	125
F.2.2	Ponto de Orvalho - Estimativa Inicial	126
F.2.3	Cálculos dos Pontos de Bolha e Orvalho	126

Lista de Figuras

2.1	Frações de hidrocarbonetos presentes no petróleo. (I - Ocorrência em grande quantidade e P - Ocorrência em pequena quantidade.)(FARAH, 2006)	10
2.2	Representação de misturas contínuas por pseudocomponentes com mesmo número de átomos de carbono	12
2.3	Representação contínua de misturas complexas	14
2.4	Representação semicontínua de misturas complexas	15
2.5	Etapas para geração de pseudocomponentes (BRIESEN, 2002)	17
2.6	Obtenção de pseudocomponentes a partir de uma curva PEV.	19
2.7	Representação de um <i>flash</i> estacionário	27
2.8	Representação dos pseudocomponentes discretizados	30
3.1	Metodologia sequencial de <i>flashes</i>	47
4.1	Perfis de temperatura e vazão molar para as simulações do exemplo 1 usando o modelo ideal (Lei de Raoult).	60
4.2	Perfis de temperatura e vazão molar para as simulações do exemplo 1 usando o modelo não ideal (equação de estado SRK).	61
4.3	Aproximações funcionais usando polinômios de Legendre para as distribuições de fração molar das correntes do topo, da alimentação e de fundo.	64
4.4	Distribuições de massa molar das correntes líquidas para as seções de (a) esgotamento e (b) retificação.	65

4.5	Perfis de temperatura e vazão molar para as simulações do exemplo 2 usando o modelo ideal (Lei de Raoult).	67
4.6	Perfis de temperatura e vazão molar para as simulações do exemplo 2 usando o modelo não ideal (equação de estado SRK).	68
4.7	Distribuições discretas das correntes de líquido e vapor do primeiro, oitavo e décimo quarto estágio.	72
F.1	Fluxograma para cálculo da temperatura do ponto de bolha	128
F.2	Fluxograma para cálculo da pressão do ponto de bolha	129
F.3	Fluxograma para cálculo da temperatura do ponto de orvalho	130
F.4	Fluxograma para cálculo da pressão do ponto de orvalho	131

Lista de Tabelas

2.1	Dados analíticos para uma amostra de petróleo	13
2.2	Caracterização de petróleo com pseudocomponentes oriundos de agrupamento	19
4.1	Especificações da coluna - Exemplo 1	59
4.2	Exemplo 1. Erros máximos relativo e absoluto para a temperatura e vazões molares de líquido e vapor dos estágios.	62
4.3	Convergência para diferentes discretizações. Exemplo 1, equilíbrio não ideal.	63
4.4	Convergência para diferentes discretizações. Exemplo 1, Equilíbrio não ideal.	63
4.5	Especificações da coluna. Exemplo 2.	66
4.6	Exemplo 2. Erros máximos absoluto e relativo para temperatura e vazões molares dos estágios.	69
4.7	Convergência para diferentes discretizações. Exemplo 2, equilíbrio não ideal.	70
4.8	Convergência para diferentes discretizações. Exemplo 2, equilíbrio não ideal.	71
4.9	Exemplo 2 com equilíbrio de fases não ideal. Fração molar dos pseudocomponentes na corrente líquida.	73
4.10	Exemplo 2 com equilíbrio de fases não ideal. Massa molar dos pseudocomponentes na corrente líquida.	74
4.11	Pressão de bolha sem recharacterização numérica	77

4.12	Pressão de bolha com recharacterização numérica: critério de $1.d-7$ nas frações molares.	78
4.13	Exemplo 2: equilíbrio de fases não ideal e adaptação do número de pseudocomponentes (critério de 10^{-7} nas frações molares). Frações molares dos pseudocomponentes nas correntes líquidas.	79
4.14	Exemplo 2: equilíbrio de fases não ideal e adaptação do número de pseudocomponentes (critério de 10^{-7} nas frações molares). Massas molares dos pseudocomponentes nas correntes líquidas.	80
4.15	Exemplo 2: equilíbrio de fases não ideal e adaptação do número de pseudocomponentes (critério de 10^{-7} nas frações molares). Frações molares dos pseudocomponentes nas correntes de vapor.	81
4.16	Exemplo 2: equilíbrio de fases não ideal e adaptação do número de pseudocomponentes (critério de 10^{-7} nas frações molares). Massas molares dos pseudocomponentes nas correntes de vapor.	82
B.1	Parâmetros para as equações de estado cúbicas	110
F.1	Especificações para cálculos envolvendo separação <i>flash</i>	120

Nomenclatura

A_e	erro máximo absoluto
a, b	parâmetros da distribuição gama
F	vazão molar da corrente de alimentação
f	função de distribuição de fração molar
\bar{f}	coeficientes de Fourier da expansão de f na base de funções $\{\Phi_i\}_0^\infty$
F'	vazão molar da corrente combinada de alimentação
\mathbf{f}	vetor m -dimensional dos coeficientes de Fourier da expansão de f
G	energia livre de Gibbs (m)
g	coeficientes de Fourier da expansão de μ na base de funções $\{\Phi_i\}_0^\infty$
H	entalpia molar
\bar{H}	função de entalpia molar para misturas discretas
\tilde{H}	funcional da entalpia molar para mistura contínua
I	variável de distribuição, massa molar dos pseudocomponentes
K	constante de equilíbrio líquido-vapor
\bar{K}	função para cálculo da constante de equilíbrio líquido-vapor
\tilde{K}	funcional para cálculo da constante de equilíbrio líquido-vapor

L	vazão molar da corrente líquida
L'	vazão molar da fase líquida do <i>flash</i>
M	massa molar
m	número de abscissas nas regras de quadratura
M_0	massa molar inicial do intervalo considerado
M_f	massa molar final do intervalo considerado
n	função de distribuição da vazão molar
N	número de estágios
n_c	número de carbonos
N_c	número de componentes contínuos
N_d	número de componentes na mistura com muitos componentes
N_{opa}	ordem da aproximação polinomial
NP	número de pseudocomponentes
P	pressão
PB	pressão do ponto de bolha
P_c	pressão crítica
ϕ_i	fração volumétrica do pseudocomponente i
Q	carga térmica
Qb	carga térmica do refeedor
Qd	carga térmica do condensador
R	razão de refluxo

R_e	erro relativo máximo
T	temperatura
T_c	temperatura crítica
V	vazão molar da corrente vapor
V'	vazão molar da fase vapor do <i>flash</i>
w	pesos da quadratura
W	retirada lateral ou função peso no produto interno
x	fração molar da corrente líquida
\mathbf{x}	vetor de frações molares da corrente líquida
y	fração molar da corrente vapor
\mathbf{y}	vetor de frações molares da corrente vapor
z	fração molar da corrente de alimentação
$Z_k^{(1)}, Z_k^{(2)}$	bases funcionais de um espaço k -dimensional
$z_j^{(1)}$	funções de aproximação do método dos resíduos ponderados
$z_j^{(2)}$	funções peso do método dos resíduos ponderados

Letras gregas

β	fração vaporizada no <i>flash</i>
χ	qualquer propriedade molar aditiva
δ	função delta de Kronecker
δ_D	função delta de Dirac
η	coeficientes de Fourier da expansão de $n(I)$ na base de funções $\{\Phi_i\}_0^\infty$

ψ	fração molar da parcela contínua da mistura
ξ	fração molar dos componentes discretos
Γ	função gama
λ_k	momento de ordem k de uma distribuição
μ	potencial químico
ω	fator acêntrico
Φ	base de funções polinomiais ortonormais
φ	variável de massa molar transformada
Ψ	matriz que transforma \mathbf{f} em \mathbf{x}

Subscritos

i	índice dos pseudocomponente
J	índice do estágio
pac	parâmetro para avaliação da convergência

Sobrescritos

F	corrente de alimentação
F'	corrente de alimentação combinada
G	corrente genérica
ig	contribuição de gás ideal
L	corrente líquida
r	contribuição residual
sat	saturação

T transposta

V corrente de vapor

Siglas

ASTM *American Society for Testing and Materials*

PBE Equação de Balanço Populacional

PDA Algoritmo Produto-Diferença

PEV Ponto de Ebulição Verdadeiro

PR Peng-Robinson

SRK Soave-Redlich-Kwong

Capítulo 1

Introdução

A separação de misturas multicomponentes nos seus respectivos constituintes é uma das principais operações unitárias das indústrias química e de petróleo, sendo a destilação o método mais utilizado para alcançar este objetivo (RICHARDSON *et al.*, 2002).

Do ponto de vista das operações unitárias, a destilação pode ser definida como um processo de separação de misturas de líquidos miscíveis baseada na diferença dos pontos de ebulição ou volatilidades dos seus componentes individuais, realizada mediante aquecimento, vaporização e condensação. Sua aplicação industrial, em larga escala, data do início do século XIX, quando se buscava tecnologias para a remoção de hidrocarbonetos aromáticos do querosene. Desde então, esses processos tiveram grande desenvolvimento na indústria, abrangendo os mais diversos setores. No entanto, foi na indústria de refino de petróleo que eles obtiveram maior aplicação. A destilação é um processo tão importante para uma refinaria de petróleo que é utilizada em quase todos os processos de refino que passam o petróleo e seus derivados (PASSOS *et al.*, 2006).

Inicialmente, o projeto de colunas de destilação baseavam-se principalmente na avaliação de gráficos. Como à época não haviam disponíveis técnicas de análises químicas detalhadas para determinação pormenorizada da composição do petróleo a caracterização experimental era realizada por meio de propriedades físicas básicas de fácil medição. Devido ao fato de que nenhuma propriedade física básica, como

a densidade ou temperatura de ebulição, pode ser usada sozinha para estimar a composição e as propriedades relacionadas, foram criados os fatores de caracterização os quais constituem combinações de propriedades de fácil medição. Esses fatores, além de indicar a natureza química das frações de petróleo, podem ser usados em combinação com outros fatores ou propriedades para estimar a sua composição.

As técnicas para obtenção dessas propriedades são largamente padronizadas. Praticamente todas as propriedades físico-químicas do petróleo e derivados, salvo algumas propriedades termodinâmicas como a temperatura e a pressão críticas, são determinadas por métodos analíticos padronizados por instituições como a American Society for Testing and Materials e outras. No entanto, tal como para a composição, apesar de ser possível efetuar estas determinações experimentais, em alguns casos elas não estão disponíveis ou não é usual determiná-las, como ocorre para a massa molar e outras. Nestes casos, empregam-se modelos ou correlações a partir de propriedades facilmente disponíveis, como a densidade, a temperatura de ebulição e a viscosidade. Por meio dessas técnicas são gerados os chamados pseudocomponentes, que podem representar, de forma aproximada, o comportamento da mistura. O uso de caracterização por meio de pseudocomponentes continua sendo a abordagem mais utilizada atualmente. Apesar desse problema vir sendo estudado desde o advento da indústria do petróleo, quando foram propostos os chamados fatores de caracterização, a relevância do refino faz com que ainda hoje sejam intensos os estudos e pesquisas neste sentido. O alto grau de competitividade da indústria do petróleo, aliado à crescente demanda por derivados com alta pureza e processos mais eficientes, tem promovido constantes pesquisas na área de modelagem de processos de destilação e, principalmente, modelos que permitam a aplicação de ferramentas de otimização desses processos que incluem o uso de termodinâmica computacional.

1.1 Contexto e Motivação

A caracterização de misturas complexas desempenha um papel crucial na indústria química, especialmente na simulação da destilação de petróleo. Essas misturas

podem conter enormes quantidades de compostos químicos podendo chegar a 10^6 tornando complicada a solução dos cálculos mais comuns encontrados na engenharia (SPEIGHT, 1999). Uma prática usual encontrada nos cálculos de engenharia é substituir a mistura por até 100 componentes, que é consideravelmente menor que a quantidade total presente nas misturas, isto é, $10^4 - 10^7$ ou mais, dependendo do petróleo. Para a modelagem, simulação e outros cálculos encontrados na engenharia química, especialmente em problemas de campo (TAMIM e HALLETT, 1995; YOUNGCHUL e REITZA, 2009), a grande quantidade de componentes torna o custo computacional proibitivo para misturas complexas resultando na necessidade de se obter novos métodos para a diminuição da complexidade do problema, também chamados de redução de ordem.

Para a redução de ordem da representação composicional dessas misturas, o método prático predominante na indústria é introduzir um conjunto de pseudocomponentes (BRIESEN e MARQUARDT, 2004a). Nesta abordagem, essas misturas são fracionadas até certo ponto e as respectivas frações, com fração mássica ou volumétrica conhecida, são caracterizadas por algumas de suas propriedades como, por exemplo, a massa molar ou o ponto de ebulição normal, como variáveis de distribuição (HUANG e RADOSZ, 1991; LIN *et al.*, 2008; MOORE e ANTHONY, 1989; NEAU e JAUBERT, 1993; PEDERSEN *et al.*, 1985; RABEAU *et al.*, 1997). Apesar de sua ampla utilização, essa abordagem tem algumas deficiências consideráveis. Entre elas estão o grande número de pseudocomponentes necessários para obter resultados precisos, a grande dependência dos resultados sobre a escolha dos pseudocomponentes, o erro introduzido nas propriedades termofísicas, a ausência de adaptação e o controle do erro (MARQUARDT e WATZDORF, 1995; QUANN, 1998; RIAZI *et al.*, 2004). Um novo método de agrupamento foi introduzido por ECKERT e VANĚK (2005), que caracterizam as misturas de petróleo por um sistema de componentes reais, em vez de pseudocomponentes.

Uma abordagem alternativa para a caracterização de misturas contínuas é o conceito da termodinâmica contínua introduzida por ARIS e GAVALAS (1966),

que tem recebido muita atenção nas últimas décadas (CHUNG e RIGGS, 1995; COTTERMAN *et al.*, 1985; KOKAL e SAYEGH, 1989; LIU e WONG, 1997; RADOSZ *et al.*, 1987; RÄTZSCH e KEHLEN, 1983). A idéia básica é assumir um número infinito de componentes na mistura complexa, cada um com uma fração molar infinitesimal sendo descrita por meio de uma função de distribuição de probabilidade, f . Com relação a abordagem contínua, a quadratura de Gauss vem se mostrando como boa alternativa para se obter componentes discretos, também chamado de pseudocomponentes discretizados (LAGE, 2007; LIU e WONG, 1997). Um grande número de problemas de engenharia tem sido estudado usando os conceitos da termodinâmica contínua, como os cálculos *flash* (COTTERMAN *et al.*, 1985; LIU e WONG, 1997; RÄTZSCH *et al.*, 1988), a destilação multicomponente, a avaliação de propriedades do petróleo de reservatório (CHAKRAVARTY e MATTHEWS, 1994; LIRA-GALEANAA *et al.*, 1994), a adsorção química (ANNESINI *et al.*, 1994) e a vaporização *spray* de combustível multicomponente (TAMIM e HALLETT, 1995; YOUNGCHUL e REITZA, 2009).

Apesar de sua ampla utilização, essa técnica apresenta alguns inconvenientes. A caracterização tradicional pela quadratura de Gauss é estática e depende apenas da definição da variável de distribuição, da escolha da base polinomial e do número de pontos da regra de quadratura. Assim, a caracterização por pseudocomponentes discretizados não pode ser calculada durante a separação em processos químicos (BRIESEN e MARQUARDT, 2003), isto é, não é adaptativa.

BRIESEN e MARQUARDT (2004a) desenvolveram um método de simulação de novos modelos de misturas complexas em problemas de termodinâmica contínua usando uma discretização adaptativa wavelet-Galerkin em combinação com uma abordagem *multigrid*. Posteriormente, esse método foi comparado com a abordagem convencional na solução de uma coluna de destilação com nove estágios (BRIESEN e MARQUARDT, 2004b). Esse método resolve as funções de distribuição contínua sem utilizar o conceito de pseudocomponentes, tornando inúteis os procedimentos existentes baseados neles. Apesar de ser poderoso, a implementação desse método é

bastante complexa e os modelos-padrão de operações unitárias devem ser reformulados de modo a incorporar a representação contínua de algumas variáveis do modelo como, por exemplo, o vetor de composição.

Recentemente, LAGE (2007) desenvolveu um método alternativo para a solução de problemas envolvendo termodinâmica contínua com caracterização adaptativa da mistura. Este método obtém pseudocomponentes discretizados, usando a regra de quadratura cuja função peso é a própria função de distribuição molar, que pode ser contínua ou discreta. Além disso, nessa abordagem não é necessário o cálculo de derivadas complexas. Como o método é baseado em pseudocomponentes, os códigos comerciais existentes ou produzidos *in-house* podem ser facilmente adaptados a esta nova metodologia. Portanto, este método supera os inconvenientes encontrados no método de BRIESEN e MARQUARDT (2004a). LAGE (2007) chamou-o de método dos momentos fechados por quadratura para a termodinâmica contínua, QMOM. Posteriormente, o QMOM também foi empregado para a vaporização de gotas multicomponente por LAURENT *et al.* (2010).

1.2 Objetivos

Face às considerações anteriores, propõe-se neste trabalho o desenvolvimento de um método inovador para a simulação de destilação de misturas complexas, na qual a caracterização de todas as correntes é feita de forma adaptativa através da aplicação do método dos momentos fechado por quadratura desenvolvido por LAGE (2007).

O objetivo desta nova abordagem é fornecer um procedimento adaptativo para o processo de simulação de misturas contínuas multicomponentes tornando possível obter resultados de forma acurada por meio de poucos pseudocomponentes. Uma vez que este método é aplicável a misturas discretas multicomponentes, ele pode ser usado como um método de redução de ordem, conforme necessário em análises CFD e otimização de processos que envolvem separação e mistura.

1.3 Justificativa e Relevância

Ao longo do desenvolvimento dos processos de separação por destilação, os modelos de processos de separação têm incorporado diversos conceitos visando o aprimoramento no que diz respeito à representação dos fenômenos físicos do processo. Os atuais modelos para a representação de colunas de destilação baseiam-se no conceito de estágios de equilíbrio e de não equilíbrio, ambos considerando o equilíbrio hidrodinâmico em uma abordagem macroscópica, ou seja, a parâmetros concentrados. Em meados da década de 90, iniciou-se a aplicação de modelos a parâmetros distribuídos para subsidiar a análise e otimização dos processos de refino, dando início a era das simulações de fluidodinâmica computacional (CFD).

Atualmente a aplicação dos modelos fluidodinâmicos (CFD) está condicionada ao aperfeiçoamento da caracterização de misturas complexas que envolvem os processos de separação. A redução em até uma ordem de grandeza no número de pseudocomponentes, a facilidade de implementação e a possibilidade de adaptação das correntes envolvidas nos processos de separação fazem do método dos momentos fechado por quadratura uma alternativa interessante para a caracterização e simulação de torres de destilação.

O método dos momentos fechado por quadratura mostra-se promissor para a simulação de colunas de destilação devido à sua adaptabilidade, simplicidade de implementação e maior acurácia em relação aos métodos convencionais baseados em quadratura de Gauss. Além dessas vantagens, o QMOM promove a redução do tamanho do sistema de equações a ser resolvido.

Além de tornar viável a aplicação de CFD nos cálculos de otimização dos processos de destilação, a nova metodologia proposta poderá também contribuir com as pesquisas envolvendo misturas complexas como, por exemplo, reações de polimerização e craqueamento catalítico de petróleo.

1.4 Organização do texto

A apresentação da tese está dividida em cinco capítulos. Após o presente capítulo inicial de introdução, faz-se, no capítulo 2, uma revisão bibliográfica sobre os métodos de análise experimental de misturas complexas, bem como a modelagem necessária para sua caracterização matemática, as metodologias existentes para caracterização e por fim faz-se uma análise da literatura referente à termodinâmica contínua, destacando-se os seus princípios e os diversos aspectos relacionados à modelagem associada. O capítulo 3 encontra-se voltado para a descrição dos modelos matemáticos usados bem como da metodologia empregada no desenvolvimento do procedimento iterativo de cálculo para a simulação da destilação de misturas complexas. Os resultados obtidos e a discussão dos mesmos, bem como uma comparação entre os modelos estudados são destacados no capítulo 4. Por fim, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Misturas Complexas

Segundo PRAUSNITZ (1983), misturas complexas podem ser classificadas em dois grandes grupos. O primeiro inclui as misturas formadas por componentes que possuem propriedades físicas ou químicas bem distintas como, por exemplo, misturas de álcoois ou misturas de gases leves com hidrocarbonetos pesados. O segundo grupo abrange as misturas complexas que apresentam um número muito grande de componentes com propriedades similares. As frações pesadas de petróleo e soluções poliméricas são exemplos dessas misturas que, devido às suas características, são também conhecidas como misturas “contínuas”.

É incontável o número de espécies químicas que podem estar presentes no petróleo, distribuindo-se, majoritariamente, entre os hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, compreendendo os iso-parafínicos, os alquil-naftênicos, os alquil-aromáticos e os nafteno-aromáticos. Há ainda compostos que não são hidrocarbonetos, em especial as resinas e os asfaltenos, porque contém heteroátomos, mas que são parcelas importantes de alguns derivados do petróleo, como o asfalto e os óleos combustíveis industriais. Ocorrendo em pequenos teores, encontram-se os compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organo-metálicos, que são considerados, de forma geral, como contaminantes dos derivados devido aos seus efeitos indesejáveis.

Sendo o petróleo uma mistura heterogênea, suas características e propriedades fí-

sicas variam de acordo com sua composição. A identificação da composição química do petróleo e de suas frações é importante para prever o comportamento das diversas frações quanto à reatividade, afinidade e incompatibilidade, estabilidade e solubilidade e, principalmente, para tornar viáveis os cálculos de engenharia envolvendo estas frações.

Os processos de separação envolvendo misturas contínuas, como o petróleo, exigem uma modelagem termodinâmica diferenciada, em especial para a predição do equilíbrio líquido-vapor, apresentando dois problemas específicos. O primeiro é a impossibilidade de identificar todos os componentes do petróleo, devido à similaridade das propriedades físico-químicas e enorme número de seus componentes ($\approx 1 \times 10^6$ compostos) (MONTEAGUDO, 1998). O segundo é o grande custo computacional requerido para os cálculos termodinâmicos que surgem quando uma identificação mais detalhada dos componentes é utilizada.

2.1.1 Análise Experimental de Misturas Complexas

A caracterização de misturas complexas pode ser obtida por determinações experimentais de sua composição e de suas propriedades químicas e físico-químicas.

Devido à enorme diversidade de natureza físico-química dos constituintes do petróleo, torna-se impraticável e cara a separação das frações médias, pesadas e, principalmente, das residuais em componentes individuais de forma a obter sua completa identificação. Como pode ser visto na Fig. 2.1 (FARAH, 2006), à medida que há frações mais pesadas, cresce a diversidade de tipos de hidrocarbonetos que podem estar presentes no petróleo.

À medida que a massa molar aumenta, é maior o número de componentes com massas molares próximas ou iguais (isômeros), tornando difícil a identificação de cada componente. Assim, a análise composicional pormenorizada só é viável para as frações mais voláteis, quais sejam os gases ($C_1 - C_2$), GLP ($C_3 - C_4$) e nafta ($C_5 - C_{10}$).

Neste tipo de análise, sempre existe um resíduo que representa o limite máximo

Número de Átomos de Carbono	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	>C20
Temperatura Normal de Ebulição	-161	-89	-42	-1	36	69	98	126	151	174	196	216	235	253	270	287	302	316	328	343	>355
n Parafínicos	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
Parafínicos ramificados				I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
Naftênicos					I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
Di-Naftênicos								P	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
Poli-Naftênicos													P	I	I	I	I	I	I	I	I
Mono-Aromáticos						I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
Di-Aromáticos										I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
Poli-Aromáticos														P	I	I	I	I	I	I	I
Nafteno-Mono-Aromáticos									I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
Nafteno-Di-Aromáticos													I	I	I	I	I	I	I	I	I
Nafteno-Poli-Aromáticos																	I	I	I	I	I
Hetero-Cíclicos - inclui Resinas e Asfaltenos																I	I	I	I	I	I

Figura 2.1: Frações de hidrocarbonetos presentes no petróleo. (I - Ocorrência em grande quantidade e P - Ocorrência em pequena quantidade.)(FARAH, 2006)

do número de carbono que o equipamento pode detectar, contendo hidrocarbonetos com número de carbonos iguais ou maiores a esse limite. Esse resíduo pode ser C_{7+} , C_{10+} , C_{30+} , etc., dependendo da capacidade dos equipamentos empregados nas análises. Estas frações, cujas identificações individuais dos componentes não é possível, são caracterizadas através de propriedades físicas médias (ponto de ebulição, densidade, viscosidade etc.) obtidas por métodos analíticos específicos. Diversos métodos analíticos podem ser empregados como, por exemplo, destilação, cromatografia gasosa, cromatografia líquida, cromatografia por fluido supercrítico, espectrometria de massa, ressonância magnética nuclear e análise elementar. Os métodos analíticos são empregados de acordo com o tipo de fração analisada e com o tipo de informação que se deseja obter.

Entre os métodos analíticos disponíveis para a análise de petróleo, os mais utilizados são a Curva do Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV) - cujo procedimento

encontra-se na norma ASTM D 2892 - e a Destilação Simulada (SimDis), obtida através de análise por cromatografia gasosa, conforme a norma ASTM D 2887 (FARAH, 2006). Segundo BUENO (2004), o procedimento descrito pela norma ASTM D2892 representa, em alguns casos, as condições de uma coluna de destilação real de uma refinaria de petróleo, sendo indicada para utilização na caracterização do petróleo. Maiores detalhes sobre métodos analíticos, fatores de caracterização de petróleo e suas faixas de aplicação, podem ser encontrados em FARAH (2006).

2.2 Caracterização de Misturas Complexas

A caracterização matemática de misturas complexas pode ser definida como uma modelagem composicional, onde as frações com componentes não identificáveis da mistura complexa são correlacionadas por uma ou mais variáveis de caracterização, visando o cálculo de suas propriedades termodinâmicas. A modelagem composicional pode ser dividida em discreta, contínua ou semicontínua.

2.2.1 Modelagem Discreta

A caracterização discreta de uma mistura complexa corresponde à modelagem de cada fração de componentes não identificáveis por um certo número finito de pseudocomponentes. Pseudocomponentes são compostos, hipotéticos ou não, representativos do grupo de substâncias que devem compor a fração não identificada cujas propriedades relevantes, como massa molar ou ponto de ebulição, pertencem a faixa apresentada pela fração. A variável geralmente utilizada na caracterização da distribuição de misturas discretas é a fração molar, onde x_i representa a composição de cada componente i , com $\sum_i x_i = 1$. A Fig. 2.2 representa esquematicamente uma caracterização de uma fração, ou resíduo, de petróleo através de uma abordagem discreta, onde os compostos não identificáveis foram separados em 20 frações contendo compostos com mesmo número de átomos de carbono.

Cada uma destas frações será representada por uma substância hipotética com

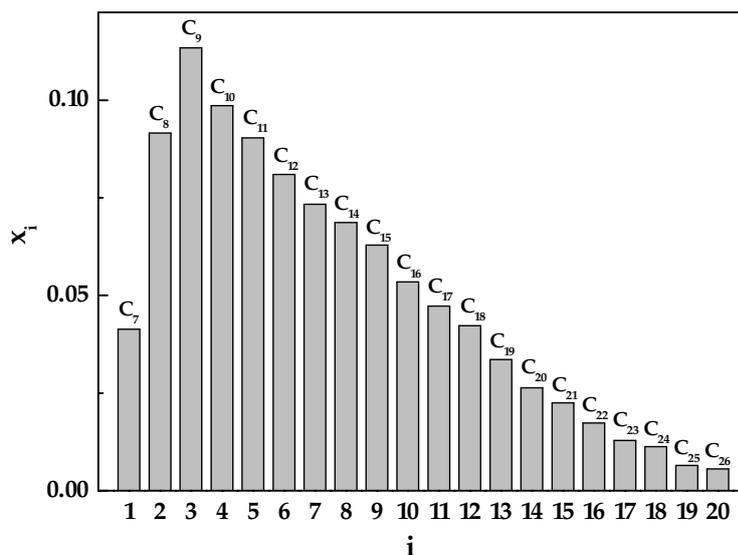


Figura 2.2: Representação de misturas contínuas por pseudocomponentes com mesmo número de átomos de carbono

o mesmo número de carbonos que, em média, tem o mesmo comportamento físico-químico da fração. Assim, a mistura original passa a ser representada por pseudocomponentes, mas cada um deles também representa uma mistura contida na mistura original.

Considerando-se ainda que, para cada tipo de hidrocarboneto, pode-se ter diversos isômeros, pode-se concluir que a prática de associar uma fração do petróleo a uma única substância modelo (não hipotética) é apenas uma forma prática de simplificar a sua caracterização.

Na Tabela 2.1 é apresentado o resultado obtido por PEDERSEN *et al.* (1985) para a caracterização de uma amostra de petróleo onde, na primeira parte, os componentes leves são identificados individualmente (N_2 a C_6). A segunda parte, contendo os compostos pesados, é dividida em frações de hidrocarbonetos com mesmo número de carbonos, caracterizadas por suas respectivas propriedades físicas médias, sendo elas a densidade, a massa molar e, por fim, o resíduo da destilação (C_{26+}).

Tabela 2.1: Dados analíticos para uma amostra de petróleo

Componentes	Mol %	Densidade (15 °C/15°C)	Massa molar média
N ₂	0.34		
CO ₂	0.84		
C ₁	49.23		
C ₂	6.32		
C ₃	4.46		
i-C ₄	0.86		
n-C ₄	2.18		
i-C ₅	0.93		
n-C ₅	1.33		
C ₆	2.06		
C ₇	3.33	0.7397	99
C ₈	4.06	0.7518	106
C ₉	2.76	0.7756	120
C ₁₀	1.33	0.7930	139
C ₁₁	1.79	0.7902	146
C ₁₂	1.70	0.8060	160
C ₁₃	1.81	0.8203	174
C ₁₄	1.46	0.8311	194
C ₁₅	1.49	0.8446	205
C ₁₆	1.08	0.8515	218
C ₁₇	1.13	0.8542	234
C ₁₈	0.99	0.8561	248
C ₁₉	0.88	0.8663	265
C ₂₀₊	7.64	0.9350	465

2.2.2 Modelagem Contínua

Uma outra forma de caracterização de misturas complexas é obtida quando as variáveis de distribuição são consideradas contínuas. Isso corresponde à uma mistura contendo um número muito grande de componentes, cada um com uma fração molar infinitesimal. Nesse caso, a mistura com os componentes não identificáveis é substituída por um simples componente contínuo com a função de distribuição de fração molar, f , dependente da variável de distribuição, I . Para misturas de hidrocarbonetos, especialmente para uma série homóloga, uma única variável é suficiente para caracterizar as propriedades da mistura, sendo a massa molar a escolha mais comum. Para os casos em que a mistura contínua é representada por uma função

contínua monovariável, a condição de normalização é:

$$\int_I f(I)dI = 1 \quad (2.1)$$

Um exemplo de distribuição contínua é representado pela Fig. 2.3, onde os componentes discretos são substituídos por uma função de distribuição molar, f , sendo a massa molar a variável de distribuição contínua, I . A integração da função de distribuição de fração molar f sobre um intervalo ΔI_i fornece a fração molar do conjunto de componentes que compõe esse intervalo:

$$\int_{\Delta I_i} f(I)dI = x_i \quad (2.2)$$

A integração em todo o intervalo de definições de $f(I)$ fornece a fração molar do componente contínuo.

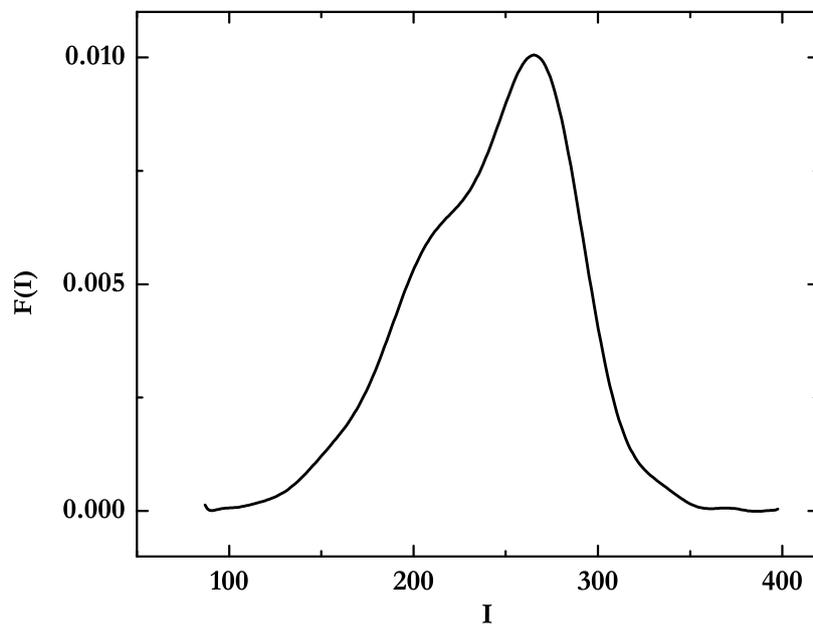


Figura 2.3: Representação contínua de misturas complexas

2.2.3 Modelagem Semicontínua

As misturas complexas podem ainda ser representadas por componentes discretos (identificados) e contínuos, caracterização que é conhecida como *semicontínua*. Neste caso a condição de normalização passa a ser:

$$\sum_{i=1}^{N_d} \xi_i + \sum_{i=1}^{N_c} \psi \int_I f(I) dI = 1 \quad (2.3)$$

onde ξ representa a fração molar dos componentes discretos e ψ a fração molar da parcela contínua da mistura. Um exemplo de representação das misturas semicontínuas pode ser visto na Fig. 2.4 (COTTERMAN *et al.*, 1985). Na seção 2.4 são citados alguns trabalhos que utilizaram a modelagem semicontínua.

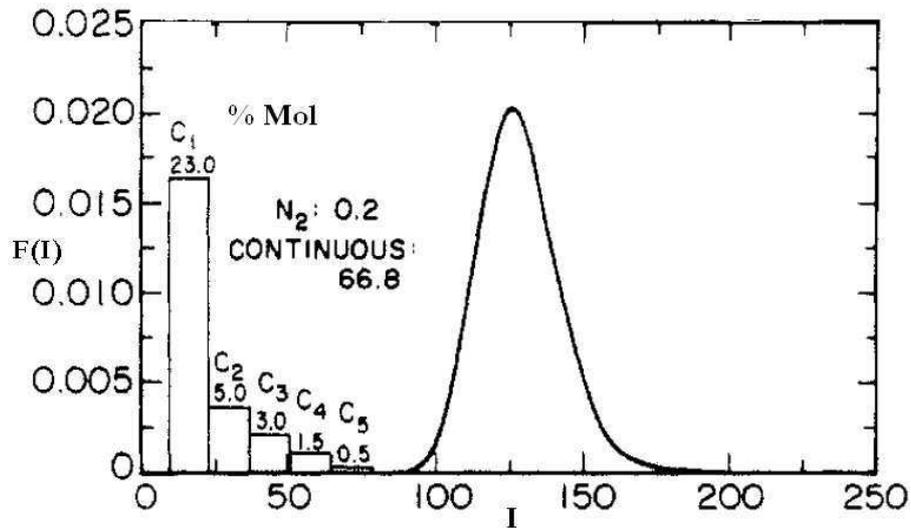


Figura 2.4: Representação semicontínua de misturas complexas

2.3 Metodologia para Caracterização de Misturas Contínuas

Nesta seção serão detalhadas as metodologias para caracterização de misturas complexas encontradas na literatura.

2.3.1 Metodologia de Caracterização Discreta

A caracterização por meio de pseudocomponentes é a técnica mais utilizada em simulações de separação de misturas contínuas como, por exemplo, o petróleo. Os principais simuladores de processo comerciais usados na indústria petroquímica seguem este conceito gerando um conjunto de componentes fictícios por meio de dados analíticos disponíveis.

O conceito de pseudocomponentes é bastante antigo e foi desenvolvido sob o nome de método integral por EDMISTER (1955) e KATZ e BROWN (1933). Entretanto, devido às técnicas rudimentares de cálculo disponíveis na época como, por exemplo, o cálculo de *flash* multicomponente por tentativa e erro, a utilização e aceitação do método ficou muito prejudicada. Todavia, o surgimento dos primeiros computadores digitais mudou de forma significativa a perspectiva de utilização do método dos pseudocomponentes. Os primeiros cálculos de *flash*, utilizando o método dos pseudocomponentes por meio de computadores, foram realizados por HARIU e SAGE (1969) cujo trabalho significou um enorme avanço para o aumento da popularidade e expansão da abordagem pseudocomponente. Nas décadas seguintes, com o aumento na capacidade de cálculos dos computadores, a abordagem pseudocomponente pôde ser mais utilizada e inúmeros trabalhos foram publicados utilizando esta técnica. O grande número de estudos e variações envolvendo a abordagem pseudocomponente não permite uma generalização dessa técnica. Desta forma, com o objetivo de identificar as principais etapas envolvidas durante a geração de pseudocomponentes BRIESEN (2002) construiu um esquema (Fig. 2.5) para refletir o método utilizado nos modernos pacotes de simulação que ainda são baseados no clássico método integral.

Normalmente, a base experimental para a geração de pseudocomponentes é obtida por meio de uma análise de curva de destilação. Como descrito anteriormente, a técnica analítica mais indicada para a geração dos pseudocomponentes é a curva PEV.

Para caracterizar tais misturas por meio de pseudocomponentes são necessá-

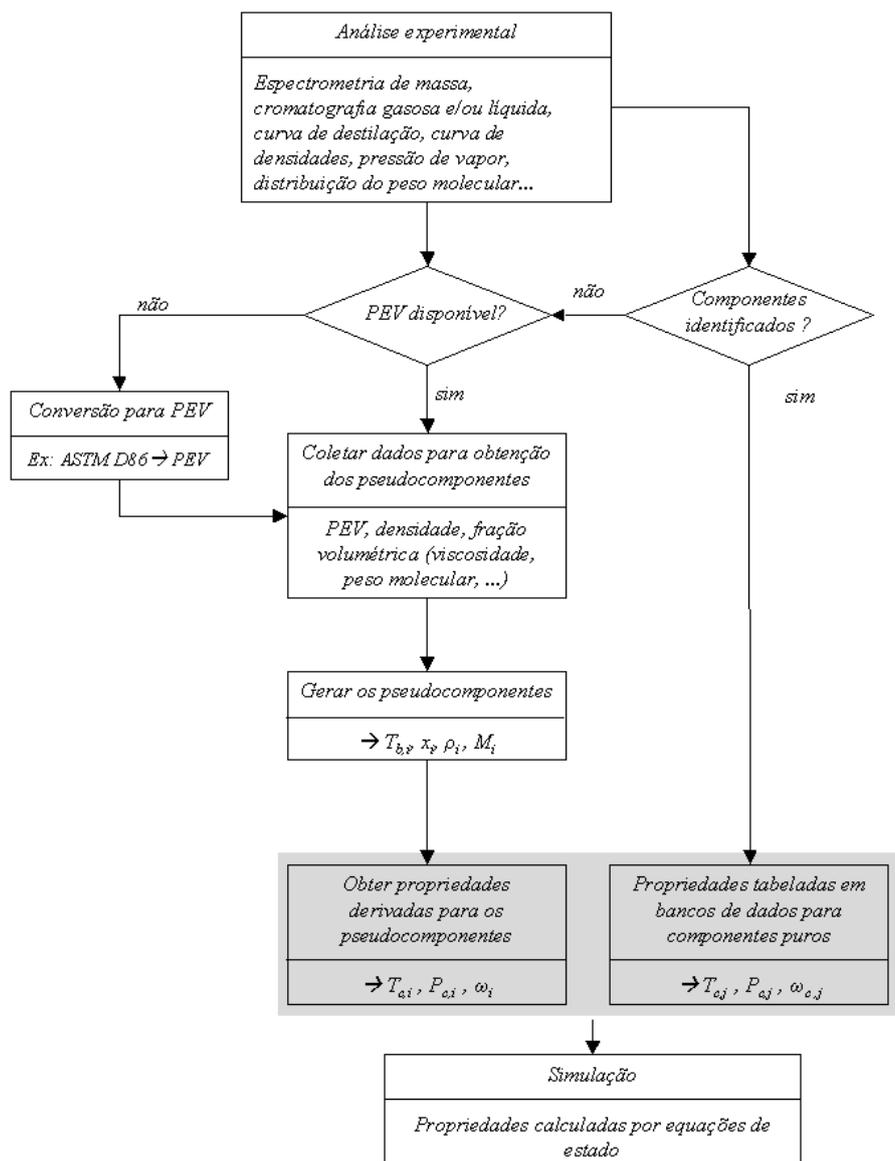


Figura 2.5: Etapas para geração de pseudocomponentes (BRIESEN, 2002)

rias, normalmente, duas etapas. Na primeira, métodos experimentais devem ser empregados na obtenção de curvas de destilação, usualmente de Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV), que são utilizadas diretamente na segunda etapa. A curva PEV representa a relação entre a temperatura medida no topo de uma coluna de destilação operando em batelada e a massa ou volume da fração já destilada.

Na segunda etapa, a curva PEV é dividida continuamente, a fim de não serem obtidos intervalos de temperatura sobrepostos (T_i, T_{i+1}) , para $i = 1, \dots, m$, cobrindo toda a faixa de temperatura. Há diversas possibilidades de escolher o modo como esses intervalos são obtidos e algumas delas podem ser encontradas em PEDERSEN *et al.* (1984a). Cada intervalo de temperatura representa um pseudocomponente com ponto de ebulição normal determinado pela média aritmética ou, mais precisamente, pela integral da temperatura sobre o intervalo correspondente da fração destilada, como esquematizado na Fig. 2.6. As definições das médias aritmética e integral são dadas pelas Eqs. 2.4 e 2.5, respectivamente.

$$T_{bi} = \frac{T_b(I_i^d) + T_b(I_i^e)}{2}, i = 1, \dots, m \quad (2.4)$$

$$T_{bi} = \frac{1}{I_i^d - I_i^e} \int_{I_i^e}^{I_i^d} T_b(I) dI, i = 1, \dots, m \quad (2.5)$$

Como pode ser visto na Fig. 2.6, o intervalo de fração destilada $(I_i^d - I_i^e)$, $i = 1, \dots, m$ determina a fração volumétrica, ϕ_i , de cada pseudocomponente da mistura, o que é utilizado para definir a sua composição.

Além da curva PEV, a densidade e a viscosidade de cada uma das frações são facilmente obtidas experimentalmente. Além disso, para cada fração, a massa molar média pode ser medida por técnicas analíticas. Portanto, quando os pseudocomponentes são utilizados para representar essas frações, dispõem-se, geralmente, de duas a quatro variáveis de caracterização para cada pseudocomponente (ponto de ebulição normal médio, massa molar média, viscosidade e densidade). Usando a massa molar e a densidade, a fração volumétrica é convertida para fração molar x_i

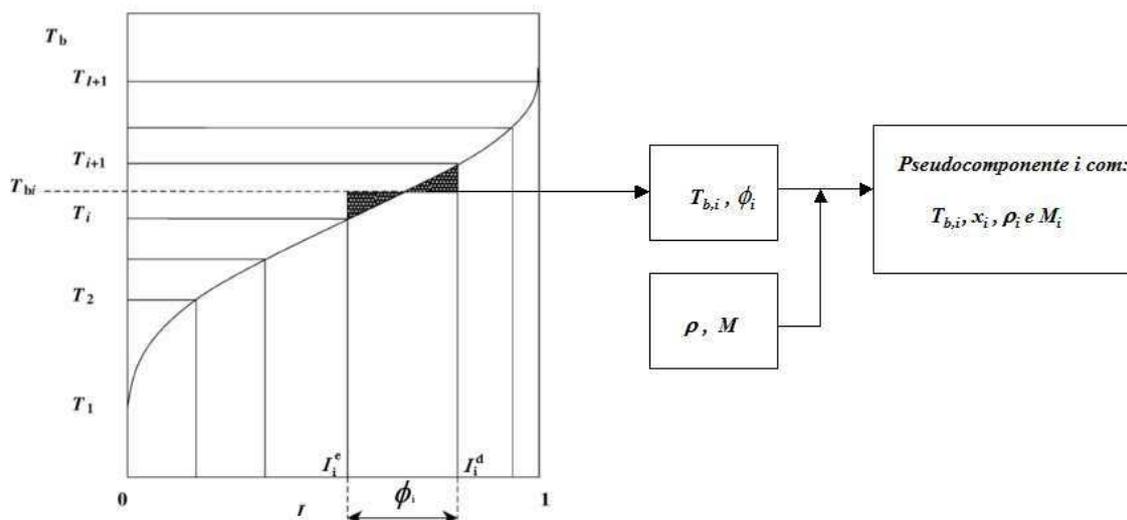


Figura 2.6: Obtenção de pseudocomponentes a partir de uma curva PEV.

do pseudocomponente.

Além de cada fração representar, na verdade, um grupo de hidrocarbonetos e não um composto individual, outro problema é o número excessivo de frações, o qual dificulta os cálculos do equilíbrio termodinâmico. Com objetivo de reduzir e simplificar os cálculos relacionados aos processos que envolvem as misturas contínuas, são empregados, até hoje, diversos esquemas arbitrários de reagrupamento das frações em novos pseudocomponentes. Um exemplo de reagrupamento pode ser visto na Tabela 2.2, onde as frações foram agrupadas em cinco novos grupos e caracterizadas pela massa molar média da fração PEDERSEN *et al.* (1984a).

Tabela 2.2: Caracterização de petróleo com pseudocomponentes oriundos de agrupamento

Componentes	mol %	MM %	T_c , K	P_c , atm	ω
N ₂	0.34	0.10	126.2	33.5	0.040
CO ₂	0.84	0.41	304.2	72.8	0.225
C ₁	49.13	8.69	190.6	45.4	0.008
C ₂ -C ₃	10.76	4.26	338.2	45.0	0.126
C ₄ -C ₆	7.34	5.69	464.6	33.2	0.242
C ₇ -C ₁₅	19.69	29.87	620.3	25.3	0.628
C ₁₆ -C ₂₆	7.80	23.56	759.4	14.9	1.039
C ₂₇ -C ₇₆	4.10	26.31	939.0	9.8	1.488

A grande desvantagem desse procedimento é que os resultados obtidos são sensíveis à escolha arbitrária dos pseudocomponentes. Além disso, esses esquemas arbitrários de seleção de pseudocomponentes geram novos problemas para o cálculo de

equilíbrio termodinâmico, já que a maioria deles não se conserva como componentes íntegros quando se distribuem entre as fases. Como consequência disso, ocorrem maiores erros nos cálculos de ponto de bolha, de orvalho, de equilíbrio líquido-vapor, etc. Um bom exemplo de todos os problemas envolvidos nos cálculos termodinâmicos decorrentes de diferentes esquemas de caracterização pode ser encontrado em PEDERSEN *et al.* (1985).

Outra deficiência encontrada nesses métodos de redução é a escolha de pseudo-componentes fixos, o que resulta em caracterizações não adaptativas. Assim, não é possível representar com suficiente acurácia grandes variações da composição em relação ao tempo e espaço. Para que esse tipo de caracterização não adaptativa represente de forma satisfatória qualquer composição que possa surgir ao longo do processo, é necessária a escolha de um número elevado de pseudocomponentes (BRIESEN e MARQUARDT, 2003).

Nos processos de separação de misturas de hidrocarbonetos geralmente se utilizam equações de estado para realizar os cálculos de equilíbrio de fases. Dentre elas, as equações de estado cúbicas de SOAVE (1972) e PENG e ROBINSON (1976) são as mais empregadas. Para tornar possível o emprego de equações de estado cúbicas, propriedades complementares devem ser estimadas, como a pressão crítica, a temperatura crítica e o fator acêntrico. As estimativas de tais propriedades podem ser feitas por meio de inúmeras correlações empíricas descritas na literatura (KESLER e LEE, 1976; LEE e KESLER, 1975; RIAZI e AL-SAHHAF, 1996; RIAZI e DAUBERT, 1980, 1986; SIM e DAUBERT, 1980; TWU, 1984; VOGEL *et al.*, 1983; WHITSON, 1983; ZHANG *et al.*, 1998). Segundo KOKAL e SAYEGH (1989), as melhores correlações para o cálculo das temperatura e pressão críticas são as de TWU (1984), e para o fator acêntrico, a de KESLER e LEE (1976). Cabe ressaltar que ambas as correlações citadas são atualmente utilizadas pelos principais simuladores de processos comerciais como, por exemplo, o ProII (Sim, 2008) e o HySYS (Hyp, 2003).

Além de equações de estado, outras correlações também podem ser utilizadas na

obtenção de propriedades físicas para os pseudocomponentes. Por exemplo, correlações para cálculo de entalpias do líquido e do vapor baseadas somente nas temperaturas de ebulição e densidade das frações de petróleo foram desenvolvidas por MOHARAM *et al.* (1998). Outra abordagem utilizando correlações e uma equação de estado foi apresentada por CHAO e SEADER (1961) para estimar diretamente as constantes de equilíbrio. Normalmente, a caracterização e, conseqüentemente, a acurácia dos cálculos dependem da acurácia dos dados e das correlações experimentais disponíveis, do número de pseudocomponentes e da metodologia pela qual eles foram obtidos.

2.3.2 Metodologia de Caracterização Contínua

A metodologia de caracterização contínua consiste basicamente de duas etapas. Na primeira, realiza-se as análises experimentais empregando uma variável de caracterização apropriada, normalmente o ponto de bolha, a massa molar ou a densidade. Na segunda etapa, os resultados dessas análises são, através de modelos termodinâmicos, usados para ajustar uma forma funcional para a distribuição de fração molar da mistura complexa.

É muito comum na literatura (COTTERMAN e PRAUSNITZ, 1985; COTTERMAN *et al.*, 1985; LIU e WONG, 1997; PRAUSNITZ, 1983) o uso de funções de distribuição de probabilidade como, por exemplo, a função gama para a representação de frações pesadas de petróleo. Sua grande aceitação deve-se à facilidade de ajuste dos parâmetros que a constituem. Esses parâmetros podem ser facilmente obtidos por meio da média e da variância da distribuição da mistura que se quer representar. A função gama com um variável de distribuição contínua, I , apresenta a seguinte forma (HUANG e RADOSZ, 1991):

$$f(I) = \frac{(I - \gamma)^{\alpha-1}}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)} \exp\left[-\frac{I - \gamma}{\beta}\right] \quad (2.6)$$

O parâmetro $\gamma \in [I, \infty)$ fixa a origem da distribuição onde f é zero. A média θ

e variância σ^2 são dadas por:

$$\theta = \alpha\beta + \gamma \quad (2.7)$$

$$\sigma^2 = \alpha\beta^2 \quad (2.8)$$

Diversas funções de distribuição vem sendo estudadas para a caracterização contínua de misturas complexas, tais como a aproximação por uma função de distribuição Gaussiana (KEHLEN *et al.*, 1985; RÄTZSCH e KEHLEN, 1983), por uma função beta (PARK e KIM, 1993), por uma função lognormal bivariada (WILLMAN e TEJA, 1986), por uma função exponencial (SHIBATA *et al.*, 1987) ou ainda pelo ajuste dos dados experimentais a uma função cúbica (YING *et al.*, 1989).

O uso da modelagem contínua introduz o que chamamos de *Termodinâmica Contínua*, que é a generalização dos conceitos comuns do equilíbrio termodinâmico de misturas contínuas (BOWMAN, 1949; COTTERMAN *et al.*, 1985; EDMISTER, 1955; HOFFMAN, 1968; KEHLEN *et al.*, 1985).

Vários problemas de engenharia química vêm sendo estudados seguindo os conceitos da *Termodinâmica Contínua* como, por exemplo, os cálculos de *flash* (CHOU e PRAUSNITZ, 1986; COTTERMAN e PRAUSNITZ, 1985; RÄTZSCH *et al.*, 1988), a destilação multicomponente (JÁCOME *et al.*, 2005; RÄTZSCH *et al.*, 1989), a simulação de fluidos em reservatórios de petróleo (CHAKRAVARTY e MATTHEWS, 1994; LIRA-GALEANAA *et al.*, 1994) e processos de adsorção (ANNESINI *et al.*, 1994).

2.4 Termodinâmica Contínua

Como foi visto, a composição de uma mistura complexa com muitos componentes é de difícil determinação. Do ponto de vista prático, a termodinâmica clássica (discreta) não apresenta uma formulação capaz de descrever estes sistemas em toda a sua extensão. Aliado a isso, a representação inadequada das misturas, principal-

mente as frações dos componentes mais pesados, pode comprometer a exatidão dos cálculos de equilíbrio líquido-vapor. Com objetivo de contornar a inviabilidade da aplicação da termodinâmica tradicional, surge uma nova forma de tratamento destes sistemas, a termodinâmica contínua.

O cálculo de equilíbrio de fases nesses sistemas é usualmente realizado, através de uma aproximação, por relações termodinâmicas clássicas. A aproximação consiste em agrupar, criteriosamente, os componentes da mistura, sendo o grupo tratado como um componente puro. Este tipo de procedimento é conhecido como agrupamento em *pseudocomponentes*.

Uma outra alternativa consiste em calcular o equilíbrio de fases, não com base em um número finito de pseudocomponentes, mas considerando um número infinito de componentes. A composição deste tipo de mistura não é descrita pelas concentrações discretas convencionais (como as frações molares). Usa-se uma função de distribuição de fração molar f , onde a variável de distribuição é alguma propriedade característica da mistura, como massa molar ou temperatura de ebulição. Nestes casos, as variáveis de distribuição são escolhidas de forma que a função de distribuição de fração molar represente adequadamente o comportamento experimental da mistura real. Para algumas misturas contínuas como, por exemplo, misturas de hidrocarbonetos e mais especificamente para uma série homóloga, uma única variável é suficiente para caracterizar as propriedades de mistura, sendo a massa molar uma opção muito comum na literatura. Portanto, qualquer propriedade de mistura, como pressão de vapor ou viscosidade, é considerada como um funcional da função de distribuição de fração molar em massa molar, $f(M)$ (LAGE, 2007). Para misturas mais complexas, a caracterização monovariada da função de distribuição passa a não ser suficiente para descrever as propriedades da mistura, sendo necessário um número maior de variáveis de caracterização (COTTERMAN e PRAUSNITZ, 1985).

Os conceitos da termodinâmica de misturas contínuas já foram abordados por diversos autores (BRIANO e GLANDT, 1983; COTTERMAN *et al.*, 1985; RADOSZ *et al.*, 1987; RÄTZSCH e KEHLEN, 1983), mas (COTTERMAN *et al.*, 1985; KEH-

LEN *et al.*, 1985) apresentaram uma formulação detalhada destes conceitos e os aplicaram a exemplos práticos. A solução de problemas envolvendo o equilíbrio de fases através da termodinâmica contínua foi descrita para diferentes casos e por diferentes autores: o cálculo de um *flash* isotérmico envolvendo misturas contínuas foi explorado por COTTERMAN e PRAUSNITZ (1985); DU e MANSOORI (1986); LIU e WONG (1997); RÄTZSCH e KEHLEN (1983); RÄTZSCH *et al.* (1988), a solução de problemas de equilíbrio líquido-líquido foi abordada por COTTERMAN (1981); RÄTZSCH e KEHLEN (1983); RÄTZSCH (1989), a solução de problemas de colunas de destilação foi descrita por (KEHLEN e RÄTZSCH, 1983; KEHLEN *et al.*, 1987; RÄTZSCH *et al.*, 1988) e LABADIE e LUKS (2000); RÄTZSCH *et al.* (1989) estudaram o problema da convergência do equilíbrio sólido-líquido de n-parafinas. Diferentes modelos para a predição de propriedades já foram utilizados no cálculo de equilíbrio de fases de misturas contínuas: a equação de estado de Peng-Robinson DU e MANSOORI (1986), a de Soave-Redlich-Kwong (COTTERMAN e PRAUSNITZ, 1985), o modelo UNIFAC (WANG e WHITING, 1987), além de modelos estatísticos (BRIANO e GLANDT, 1983).

Outra abordagem também muito utilizada é a que considera misturas semicontínuas, a qual foi aplicada a diversos tipos de problemas dentre eles a destilação (CHACHAMOVITZ, 1993; KONDRATE e GOLECHEK, 1971), o equilíbrio de fases e cálculos *flash* (BAER *et al.*, 1997; CHOU e PRAUSNITZ, 1986; COTTERMAN e PRAUSNITZ, 1985; ESPÓSITO *et al.*, 2000; HAYNES e MATTHEWS, 1991; MATTHEWS *et al.*, 1995; SHIBATA *et al.*, 1987), o cálculo de propriedades termodinâmicas como pressão e temperatura do ponto de bolha e orvalho (ROCHOCZ *et al.*, 1997; WILLMAN e TEJA, 1986), a condutividade térmica (RAVI e MURAD, 1991) e cálculos de estabilidade (MONTEAGUDO *et al.*, 2001b).

2.4.1 Aspectos Gerais e Históricos

A teoria que envolve o tratamento de misturas contínuas tem sido abordada há décadas, segundo vários pontos de vista. Segundo BRIANO e GLANDT (1983), o

primeiro a estudar o problema foi DEDONDER (1931), que não considerou apenas o caso de uma mistura com número infinito de componentes, mas também o problema envolvendo equilíbrio de fases e reações químicas.

Ao generalizar as equações fundamentais da teoria de destilação para sistemas compostos por um número infinito de componentes, BOWMAN (1949) dá início ao que hoje é denominado de *Termodinâmica Contínua*. Em seu trabalho, BOWMAN (1949) aplicou um método integral onde representou misturas multicomponentes através da substituição das concentrações dos componentes discretos por uma função de distribuição de probabilidade de concentração utilizando a volatilidade relativa como variável de distribuição $f(\alpha)$, obtida da curva de destilação. Para que a nova concepção fosse implementada sem alterações na teoria clássica das relações de equilíbrio e balanços de massa, pseudocomponentes com concentrações finitas foram obtidos aproximando a distribuição usando funções delta de Dirac.

Os princípios deste procedimento foram aplicados por EDMISTER (1955) na resolução numérica e gráfica do equilíbrio, do *flash*, da determinação dos pontos de bolha e de orvalho e da destilação de misturas contínuas. Entretanto, o método de integração utilizado por EDMISTER (1955) é bastante simplificado e parte de pontos arbitrários da curva de destilação.

Esses cálculos também foram realizados por HOFFMAN (1968) para misturas complexas utilizando o conceito de função de distribuição de probabilidade de concentração, porém desenvolvida em termos de funções erro. A função de distribuição de probabilidade foi representada por uma distribuição Gaussiana com a temperatura de ebulição como variável de distribuição e usada para descrever as fases líquida e vapor, admitindo como válida a lei de Raoult.

Uma nova abordagem foi proposta por GALOR *et al.* (1975), onde o grande número de equações presentes na modelagem termodinâmica tradicional de misturas complexas é substituído por um número menor de momentos da função de distribuição. Estas idéias foram aplicadas extensivamente em outra área da engenharia química, como na representação de soluções poliméricas.

Embora as primeiras idéias sobre termodinâmica de misturas contínuas tenham surgido nos trabalhos de BOWMAN (1949); EDMISTER (1955); HOFFMAN (1968), pode-se dizer que os conceitos que formalizaram as bases da termodinâmica contínua foram desenvolvidos na década de 80 por COTTERMAN *et al.* (1985); RÄTZSCH e KEHLEN (1983).

Todas as abordagens até então eram restritas a modelos físico-químicos específicos como: lei de Raoult, volatilidade relativa independente da composição e misturas de gases ideais. Esses trabalhos ainda não se referiam ao conceito geral da termodinâmica contínua, cujos fundamentos são independentes das características físico-químicas do modelo escolhido para representar o potencial químico.

RÄTZSCH e KEHLEN (1983) eliminaram as inconsistências encontradas nas equações termodinâmicas clássicas quando funções de distribuição substituem as frações molares na descrição de misturas complexas.

Depois, KEHLEN *et al.* (1985) empregando uma formulação matemática rigorosa baseada no cálculo variacional, apresentaram o que se pode considerar a base teórica da termodinâmica de misturas contínuas. Em seguida, com uma apresentação mais rigorosa e detalhada, KEHLEN *et al.* (1987) sugerem a utilização da função de distribuição gaussiana para a representação de misturas contínuas.

A consolidação dos conceitos da termodinâmica contínua aplicada à simulação e projeto de processos químicos veio através da publicação dos trabalhos de (COTTERMAN e PRAUSNITZ, 1985; COTTERMAN *et al.*, 1985) onde, dentre as várias contribuições, pode-se destacar as seguintes:

- a) reformulação do método de KEHLEN *et al.* (1987) para a utilização da função de distribuição gama no lugar da função de distribuição gaussiana original;
- b) descrição de misturas complexas formadas simultaneamente por componentes discretos e funções de distribuição contínuas, então denominadas de misturas semicontínuas;
- c) aplicação de equações de estado cúbicas a sistemas semicontínuos;
- d) elaboração de procedimentos de cálculo de pontos de bolha e orvalho partindo

de expressões simplificadas para os parâmetros da equação de estado;

e) viabilização da aplicação da termodinâmica contínua à simulação e projeto de processos químicos através da formulação dos métodos dos momentos e de quadratura;

f) aplicação da termodinâmica contínua em problemas de equilíbrio de fases.

Desde então, diversos trabalhos vêm sendo publicados na literatura baseados nos conceitos da *Termodinâmica Contínua*. Apesar da grande variedade de aplicações, a base da termodinâmica contínua e semicontínua permanece inalterada.

Nas últimas duas décadas, a evolução nessa área ficou restrita ao aparecimento de novos métodos numéricos para a resolução de sistemas de equações funcionais e aplicações de novos modelos termodinâmicos.

2.4.2 Modelagem de *flash* usando Termodinâmica Contínua

A modelagem dos processos de separação com caracterização contínua é similar ao desenvolvimento padrão da modelagem discreta. Um exemplo de *flash* estacionário, representado esquematicamente pela Fig. 2.7 pode ser modelado de acordo com as seguintes equações:

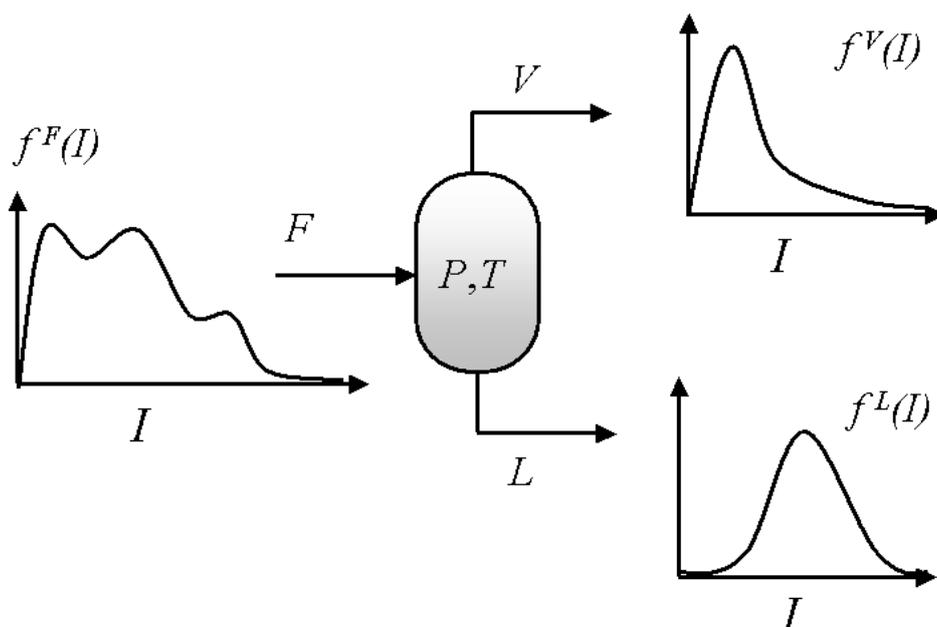


Figura 2.7: Representação de um *flash* estacionário

Balanço de massa:

$$F f^F(I) = V f^V(I) + L f^L(I) \quad (2.9)$$

Equilíbrio de fases:

$$f^V(I) = K(T, P; f^V; f^L) f^L(I) \quad (2.10)$$

Fração vaporizada:

$$\beta = \frac{V}{F} \quad (2.11)$$

Balanço de energia:

$$F H^F(T, P; f^F) + Q = V H^V(T, P; f^V) + L H^L(T, P; f^L) \quad (2.12)$$

Condição de fechamento:

$$\int_I f^V(I) dI - \int_I f^L(I) dI = 0 \quad (2.13)$$

As Eqs. 2.9 e 2.10 representam a composição das fases líquidas (L) e vapor (V) através das funções de distribuição normalizada f^L e f^V , com variável de caracterização I . Pode-se observar que o balanço de massa e o equilíbrio de fases não são mais formulados para cada pseudocomponente. Com a abordagem contínua, tem-se equações que devem ser satisfeitas para cada valor da variável de caracterização I . A constante de equilíbrio de fases K torna-se um funcional das funções de distribuição de fração molar das fases líquida e vapor.

O sistema de equações é essencialmente o mesmo utilizado no caso discreto, embora agora sejam relações entre funções. A maior diferença é a substituição do somatório das frações molares na condição de fechamento, que agora é feito através da integração sobre o domínio da variável de caracterização, I .

2.4.3 Métodos de Redução de Ordem para Termodinâmica Contínua

Na seção 2.4.2 foram descritas as equações que compõem o problema de separação por *flash* baseado na termodinâmica contínua. Como pôde ser visto, as Eqs. 2.9 a 2.13 formam um sistema não linear de equações funcionais. A resolução desse tipo de sistema não consiste apenas em determinar os valores para variáveis discretas, mas em obter a forma das funções de distribuição das fases líquida e vapor. Esta é a principal diferença entre a termodinâmica convencional (discreta) e a termodinâmica contínua.

Na formulação discreta, a complexidade do modelo pode ser medida através do número total de pseudocomponentes, os quais determinam a quantidade de equações a serem resolvidas. Já na formulação contínua, a questão de complexidade só aparece quando são utilizados os métodos de solução numérica do sistema de equações funcionais.

A resolução desses sistemas de equações não é trivial. Apenas alguns casos de modelagem simplificada foram resolvidos analiticamente (COTTERMAN, 1981; LAGE, 2007). Nesses casos, o equilíbrio líquido-vapor foi modelado com a lei de Raoult. COTTERMAN (1981) aplicou o método dos momentos para calcular os parâmetros das funções de distribuição da fase líquida e vapor impondo a mesma forma funcional para ambas as funções de distribuição das fases. Entretanto, a imposição de uma forma funcional para a função de distribuição de fração molar levou a grandes erros no cálculo do balanço de massa para o *flash* e nos cálculos de pontos de saturação (LUKS *et al.*, 1990).

Para os casos mais complexos, envolvendo modelos termodinâmicos não ideais, torna-se necessário o emprego de métodos numéricos para resolver o sistema de equações. O principal objetivo desses métodos é reduzir as equações funcionais a equações algébricas e depois resolvê-las empregando algum método de solução de sistemas de equações não lineares.

A maioria dos procedimentos existentes para cálculo do equilíbrio termodinâmico

utiliza componentes discretos. Portanto, eles podem ser empregados se componentes discretos puderem ser originados a partir do componente contínuo. Estes são também chamados de pseudocomponentes ou, preferencialmente, de pseudocomponentes discretizados, cujo número e características são responsáveis pelo nível de aproximação obtido nos cálculos do equilíbrio termodinâmico discreto.

Os primeiros procedimentos para a discretização da função de distribuição de fração molar do componente contínuo, $f(M)$, utilizaram intervalos arbitrários de massa molar, que poderiam ser uniformes ou determinados através de uma função arbitrária de M (HUANG e RADOSZ, 1991).

Atualmente, o método mais aceito é o que usa a quadratura de Gauss generalizada onde as funções de distribuição de fração molar contínua são discretizadas, transformando o problema contínuo em outro equivalente discreto (COTTERMAN e PRAUSNITZ, 1985; LIU e WONG, 1997).

A Fig. 2.8 representa a distribuição de pseudocomponentes discretizados obtidos através do método de discretização da quadratura de Gauss-Legendre, a partir de uma função de distribuição contínua caracterizada pela massa molar no intervalo $I \in [90, 300]$.

Recentemente, foi verificado que uma forte não-idealidade prejudica a habili-

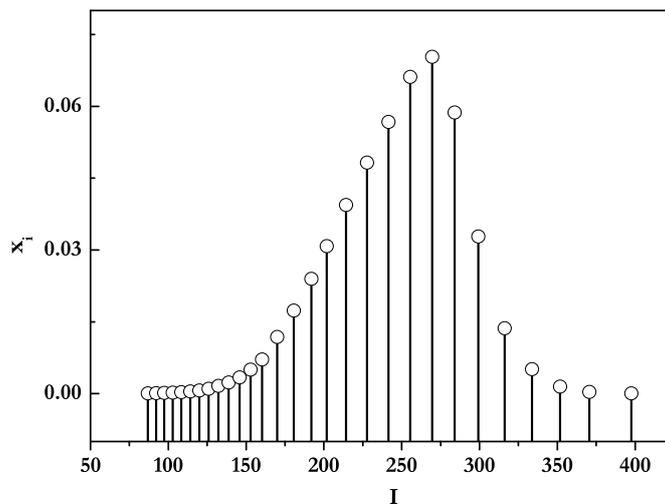


Figura 2.8: Representação dos pseudocomponentes discretizados

dade da discretização por quadratura representar o comportamento de uma mistura (HOLDERMAN e LUKS, 2004). Uma diferença qualitativa de comportamento foi obtida para o cálculo de cristalização diferencial utilizando 94 n – *parafinas* e seus 12 pseudocomponentes gerados por quadratura. Entretanto, acredita-se que o que realmente falhou foi a habilidade de se representar as propriedades da mistura por uma função contínua suave de uma única variável *apud* LAGE (2007).

No método proposto por COTTERMAN e PRAUSNITZ (1985), as integrais são avaliadas numericamente empregando o método de quadratura Gaussiana. Ao se fazer isto, as equações funcionais passam a ser avaliadas apenas nos pontos de quadraturas que são as raízes de polinômios ortogonais no domínio da variável de caracterização I . Como foi salientado por SHIBATA *et al.* (1987), essa abordagem equivale a escolher “pseudocomponentes” nesses pontos de quadratura e depois empregar as rotinas da termodinâmica convencional para resolver os cálculos de equilíbrio de fases.

Um método alternativo foi apresentado por VON WALTZDORF e MARQUARDT (1997), que modela misturas complexas em problemas termodinâmicos usando um esquema de discretização wavelet-Galerkin. Esse método é adaptativo e o nível de representação pode ser variado pela seleção do conjunto de bases funcionais *wavelet* que é usado para representar as funções de distribuição de fração molar através do emprego de estimadores do erro.

Como MARQUARDT e WALTZDORF (1995) indicaram, esse método equivale a resolver o sistema de equações pelo método dos resíduos ponderados, empregando como função peso a função delta de Dirac deslocada, $\delta(I - I_j)$, sendo os pontos de colocação, e I_j as raízes do polinômio ortogonal escolhido.

Pela sua simplicidade, o método proposto por COTTERMAN e PRAUSNITZ (1985) passou a ser empregado em várias aplicações da termodinâmica de misturas semicontínuas (CHACHAMOVITZ, 1993; CHOU e PRAUSNITZ, 1986; JÁCOME *et al.*, 2005; KLEINER *et al.*, 2006; LABADIE e LUKS, 2000; PEIXOTO *et al.*, 2000) onde pode-se observar que a acurácia de diferentes cálculos de equilíbrio ter-

modinâmico (ponto de bolha, ponto de orvalho, equilíbrio líquido-vapor, simulação de colunas de destilação, etc.) é melhor quando comparada a de cálculos feitos empregando pseudocomponentes escolhidos de forma arbitrária, como já foi mencionado no trabalho de PEDERSEN *et al.* (1984a).

O principal problema relacionado a esse método foi observado por LUKS *et al.* (1993), ao notar que no caso de uma coluna de destilação de múltiplos estágios ele não levava em conta a mudança do domínio da variável de distribuição na medida que a mistura passava pelos diferentes estágios da coluna. Ao escolher pseudocomponentes nos pontos de quadratura admite-se que a variável de caracterização das funções de distribuição das fases líquido e vapor tem o mesmo domínio em ambas as fases. Admitindo-se isso como certo num estágio, poderia levar ao acúmulo de erros no caso de operações com múltiplos estágios.

Uma outra observação é que o resultado é obtido apenas nos pontos de quadratura, sendo necessário passar uma função de interpolação para se obter a forma de função de distribuição de cada uma das fases.

MARQUARDT e WATZDORF (1995) propõem o emprego do método wavelet-Galerkin, que é um caso particular do método dos resíduos ponderados, para reduzir a ordem do sistema de equações. O método dos resíduos ponderados é conceitualmente simples, mas matematicamente rigoroso e constitui-se de duas etapas principais. Primeiro, constrói-se uma aproximação $\tilde{f}(I)$ da função de distribuição desconhecida $f(I)$ por meio de uma base de um espaço k -dimensional $Z_k^{(1)}$. A aproximação:

$$\tilde{f}(I, v) = \sum_{j=1}^k v_j z_j^{(1)}(I) \quad (2.14)$$

depende do vetor de coeficientes $v = v_1, \dots, v_k$ a ser determinado. A aproximação é substituída no sistema de equações resultando num resíduo $\mathbf{R}(I, v)$, que é feito nulo no espaço $Z_k^{(2)}$ com funções peso $z_j^{(2)}$ adequadamente escolhidas:

$$\int_D \mathbf{R}(I, v) z_j^{(2)}(I) dI = 0 \quad j = 1, \dots, k \quad (2.15)$$

No caso do método de Galerkin, emprega-se a mesma forma funcional para a base da expansão de (I, v) e para a função peso $z_j^{(2)}(I)$. No caso do método wavelet-Galerkin, a base escolhida são os *wavelets*, que são funções de forma constante localizadas no tempo e na frequência, em contraste com as séries de Fourier que são locais na frequência, mas globais no tempo. Isto representa uma vantagem na hora da solução de sistemas dinâmicos onde se trabalha com termodinâmica de misturas contínuas.

A implementação desse método para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor de misturas com uma família contínua pode ser encontrada no artigo citado anteriormente e em VON WALTZDORF e MARQUARDT (1997). A implementação eficiente do método requer o emprego de modelos locais simplificados para avaliar o coeficiente de equilíbrio *apud* CHIMOWITZ *et al.* (1983).

Esse método é adaptativo e o nível de representação pode ser variado pela seleção do conjunto de bases funcionais *wavelet* para representar as funções de distribuição de fração molar usando estimadores do erro. Esse método foi melhorado através de uma estratégia multigrid (BRIESEN e MARQUARDT, 2003) e favoravelmente comparado à abordagem pseudocomponente na simulação de uma coluna de destilação com 9 estágios (BRIESEN e MARQUARDT, 2004a). Recentemente, foi estendido para problemas de separação dinâmicos através do uso do método de discretização Rothe (BRIESEN e MARQUARDT, 2004b). Esse método resolve funções de distribuição sem usar o conceito de pseudocomponentes, tornando complicado o emprego das metodologias já comumente utilizadas baseadas nesse conceito.

O formalismo do método da discretização pela quadratura Gaussiana foi rigorosamente demonstrado por LIU e WONG (1997), que expandiram as funções de interesse em uma base de polinômios ortonormais.

O procedimento apresentado por LIU e WONG (1997) deixa uma questão sem resposta: qual é a melhor base de funções e, conseqüentemente, a melhor regra de quadratura. Além disso, nesse método, é sempre necessário definir a base ortonormal, mesmo quando são satisfatórios os resultados obtidos usando os pseudocompo-

mentes, isto é, quando as funções de distribuição de fração molar não são necessárias.

Recentemente, LAGE (2007) propôs um método pseudocomponente alternativo para resolver problemas envolvendo termodinâmica contínua no qual a caracterização da mistura também é adaptativa. Esse novo procedimento obtém os pseudocomponentes da mistura através da regra de quadratura de Gauss-Cristoffel, cuja função peso é a própria função de distribuição de fração molar. Desta forma, esta quadratura pode ser considerada ótima para o cálculo das propriedades da mistura. Assim, os resultados obtidos mostram que as propriedades das misturas complexas podem ser calculadas através de um número reduzido de pseudocomponentes, mantendo-se a acurácia dos cálculos termodinâmicos.

A quadratura ótima é obtida a partir dos valores dos momentos da função de distribuição de fração molar, que pode ser contínua ou discreta. Desta forma, LAGE (2007) tornou possível a modificação dos pseudocomponentes obtidos pela quadratura para cada corrente envolvida no processo de separação em estágios de equilíbrio. Isso é feito pelo recálculo da quadratura através dos momentos da distribuição de fração molar discreta de cada corrente obtida, que é, assim, automaticamente adaptada para sua nova composição.

Dentre as vantagens do método desenvolvido por LAGE (2007), pode-se destacar as seguintes:

a) os cálculos das propriedades termodinâmicas (ponto de bolha, ponto de orvalho e viscosidade) têm maior acurácia e utilizam um menor número de pseudocomponentes;

b) o método de caracterização em pseudocomponentes pode ser aplicado a distribuições discretas ou contínuas;

c) permite a evolução da caracterização das correntes de acordo com as variações de suas composições ao longo dos processos de separação, em estágios de equilíbrio ou em processos de misturas de correntes;

d) permite fácil adaptação aos códigos de simulação de processos atuais, uma vez que seu desenvolvimento é baseado na caracterização em pseudocomponentes.

A redução em até uma ordem de grandeza no número de pseudocomponentes, a facilidade de implementação e a possibilidade de adaptação das correntes envolvidas nos processos de separação fazem do método dos momentos fechado por quadratura, QMOM, uma alternativa interessante para a caracterização e simulação de colunas de destilação.

2.5 Método dos Momentos Fechado por Quadratura

Esta seção apresenta os detalhes do método dos momentos fechado por quadratura desenvolvido por LAGE (2007).

2.5.1 Discretização do Equilíbrio Termodinâmico de Misturas Contínuas

O método de discretização pela quadratura Gaussiana será generalizado através dos resultados obtidos por LIU e WONG (1997).

2.5.2 Equilíbrio Termodinâmico de Misturas Contínuas

Considera-se I a variável de distribuição da função de distribuição da fração molar, f , e a função de distribuição de mols, $n(I) = Ff(I)$, sendo o F o número de mols ou vazão molar da mistura contínua. O intervalo I para o qual $f(I) \neq 0$ pertence ao intervalo $[0, \infty)$ ou em um intervalo conveniente $[I_{min}, I_{max}] \subset [0, \infty)$. Esse intervalo de integração deve ser levado em consideração nas integrais a seguir, onde não será explicitamente mostrado.

A função de distribuição de fração molar é normalizada, sendo

$$\int f(I)dI = 1 \quad (2.16)$$

A energia livre de Gibbs da mistura é dada por

$$G(T, P; f) = \int \mu(T, P, I; f)n(I)dI \quad (2.17)$$

onde $\mu(T, P, I; f)$ é o potencial químico do componente da mistura para qual a variável de distribuição assume o valor I , na temperatura T , pressão P e para uma mistura com composição dada por $f(I)$.

As condições de equilíbrio de um *flash* líquido-vapor isotérmico e isobárico para uma corrente de alimentação com vazão molar igual a F são:

$$\mu^V(T, P, I; f^V) = \mu^L(T, P, I; f^L) \quad (\text{Equilíbrio de fases}) \quad (2.18)$$

$$Ff^F(I) = Vf^V(I) + Lf^L(I) \quad (\text{Balanço de massa}). \quad (2.19)$$

2.5.3 Equilíbrio Termodinâmico utilizando Funções Polinomiais Ortogonais

As funções de distribuição da fração molar pertencem à base do espaço Euclidiano formado por uma sequência infinita de funções polinomiais ortonormais $\{\Phi_i\}_0^\infty$. Essas bases funcionais são ortogonais no produto interno:

$$\langle R, S \rangle \equiv \int W(I)R(I)S(I)dI \quad (2.20)$$

onde $W(I)$ é a função peso e $R(I)$ e $S(I)$ são quaisquer funções naquele espaço. Qualquer função pode ser expandida utilizando essa base em somatórios que representam uma única combinação linear de seus elementos:

$$R(I) = \sum_{i=0}^{\infty} r_i \Phi_i(I), \quad r_i \equiv \langle R, \Phi_i \rangle \quad (2.21)$$

onde r_i são os coeficientes de Fourier generalizados de $R(I)$ na base $\{\Phi_i\}_0^\infty$. Consideremos as seguintes expansões nessa base polinomial ortonormal:

$$f(I) = \sum_{i=0}^{\infty} \bar{f}_i \Phi_i(I) \quad (2.22)$$

$$n(I) = \sum_{i=0}^{\infty} n_i \Phi_i(I) = F \sum_{i=0}^{\infty} \bar{f}_i \Phi_i(I) \Rightarrow n_i = F \bar{f}_i \quad (2.23)$$

$$\mu(I; f) = \sum_{i=0}^{\infty} g_i \Phi_i(I) \quad (2.24)$$

Substituindo as Eqs. 2.22 a 2.24 nas Eqs. 2.18 e 2.19 obtém-se:

$$g_i^L = g_i^V, \quad \forall i \quad (2.25)$$

$$n_i^F = n_i^L + n_i^V \quad \text{ou} \quad F \bar{f}_i^F = L \bar{f}_i^L + V \bar{f}_i^V, \quad \forall i \quad (2.26)$$

respectivamente, devido à independência linear da base ortonormal. Portanto, as Eqs. 2.25 e 2.26 são as condições para o *flash* isotérmico e isobárico em termos das expansões em série de Fourier do potencial químico e das funções de distribuição de fração molar.

2.5.4 Equilíbrio Termodinâmico Discretizado por Quadratura

Admitindo inicialmente uma regra de quadratura Gaussiana para o mesmo domínio e a mesma função peso $W(I)$, com m abscissas I_j e pesos correspondentes w_j ,

$j = 1, \dots, m$, pode-se escrever:

$$\begin{aligned} 1 &= \int_0^\infty f(I)dI = \int_0^\infty W(I) \left[\frac{f(I)}{W(I)} \right] dI \cong \sum_{j=1}^m w_j \frac{f(I_j)}{W(I_j)} \\ &= \sum_{j=1}^m w_j \frac{\sum_{i=0}^\infty \bar{f}_i \Phi_i(I_j)}{W(I_j)} = \sum_{j=1}^m \sum_{i=0}^\infty \bar{f}_i \psi_{ji} \end{aligned} \quad (2.27)$$

onde

$$\psi_{ji} = \frac{w_j \Phi_i(I_j)}{W(I_j)} \quad (2.28)$$

que depende somente da escolha da base e regra de quadratura. A partir da Eq. 2.27, chega-se a

$$x_j \equiv \sum_{i=0}^\infty \bar{f}_i \psi_{ji} \quad (2.29)$$

que é a fração molar do pseudocomponente discretizado, I_j , e, então, a Eq. 2.27 garante que:

$$\sum_{j=1}^m x_j = 1 \quad (2.30)$$

Com o objetivo de tornar os cálculos possíveis, realiza-se uma truncagem na expansão funcional em m termos. Desta forma, a solução aproximada pertencerá ao espaço $\{\Phi_i\}_0^{m-1}$. A Eq. 2.29 é então transformada em um produto vetor-matriz, representando uma transformação não-singular entre os vetores de dimensão m , $\mathbf{x} = [x_1, \dots, x_m]^T$ e $\mathbf{f} = [\bar{f}_0, \dots, \bar{f}_{m-1}]^T$:

$$\mathbf{x} = \Psi \mathbf{f}, \quad \Psi = [\psi_{ji}]_{m \times m} \quad (2.31)$$

De outra maneira, se a Eq. 2.26 for multiplicada por Ψ , os balanços de massa discretizados para os pseudocomponentes I_j são obtidos como:

$$F x_j^F = L x_j^L + V x_j^V, \quad j = 1, \dots, m \quad (2.32)$$

Aplicando o somatório na Eq. 2.32, $\forall j$ e utilizando a Eq. 2.30, obtém-se $F = L + V$. Utilizando a Eq. 2.27, $x_j = w_j f(I_j)/W(I_j)$, a Eq. 2.32 pode ser transformada

em:

$$Ff^F(I_j) = Lf^L(I_j) + Vf^V(I_j), \quad j = 1, \dots, m \quad (2.33)$$

definindo a fração vaporizada no *flash* como $\beta = V/F$, a Eq. 2.32 também pode ser escrita como:

$$x_j^F = (1 - \beta)x_j^L + \beta x_j^V, \quad j = 1, \dots, m \quad (2.34)$$

Devido à expansão em série da função de distribuição de fração molar, o potencial químico pode ser considerado como função de I :

$$\mu(I; [f]) = \mu \left(I, \sum_{i=0}^{\infty} \bar{f}_i \Phi_i(I) \right) = \mu(I) \quad (2.35)$$

Como g_i é o coeficiente de Fourier generalizado de μ (Eq. 2.24), e usando a regra de quadratura, pode-se escrever a Eq. (2.25) como:

$$\begin{aligned} 0 &= g_i^L - g_i^V \equiv \langle \mu^L - \mu^V, \Phi_i \rangle \\ &= \int W(I) [\mu^L(I) - \mu^V(I)] \Phi_i(I) dI \\ &\cong \sum_{j=1}^m w_j [\mu^L(I_j) - \mu^V(I_j)] \Phi_i(I_j), \quad \forall i \end{aligned} \quad (2.36)$$

Como as funções $\Phi_i(I_j)$, para i fixo, são linearmente independentes, isto mostra que a Eq. 2.25 é equivalente, em relação à atual discretização, às seguintes condições de equilíbrio para os pseudocomponentes I_j :

$$\mu^L(I_j) = \mu^V(I_j), \quad j = 1, \dots, m \quad (2.37)$$

Portanto, as Eqs. 2.37 e 2.32 são as condições de equilíbrio para o *flash* isotérmico e isobárico em termos dos pseudocomponentes discretizados, sendo a aproximação por colocação ortogonal das Eqs. 2.18 e 2.19, respectivamente.

A partir do exposto acima, uma vez escolhida a regra de quadratura conveniente com m -pontos e uma base ortonormal, a distribuição da fração molar da corrente com composição conhecida pode ser aproximada pela expansão polinomial em m -termos e os coeficientes de Fourier correspondentes podem ser utilizados para calcular as frações molares dos pseudocomponentes pela Eq. 2.31. Assim, o *flash* pode ser calculado utilizando equações discretas. A partir das frações molares calculadas dos pseudocomponentes das outras duas correntes, a Eq. 2.31 pode ser utilizada para determinar seus primeiros m coeficientes de Fourier que, quando utilizados na expansão dada pela Eq. 2.22, fornecem aproximações funcionais para suas funções de distribuição de fração molar dessas correntes.

2.5.5 Determinação de Propriedades e Coeficientes de Fourier usando a Regra de Quadratura

Conforme descrito anteriormente, o primeiro passo é calcular os coeficientes de Fourier da função de distribuição de fração molar, usualmente da corrente de alimentação, que podem ser convenientemente aproximados por uma quadratura Gaussiana. A mesma regra de quadratura com m -pontos utilizada na Eq. 2.27 para definir os pseudocomponentes, baseada na função peso $W(I)$, pode ser utilizada:

$$\bar{f}_i \equiv \langle f, \Phi_i \rangle = \int W(I)f(I)\Phi_i(I)dI \cong \sum_{j=1}^m w_j f(I_j)\Phi_i(I_j), \quad i = 0, \dots, N_{opa} \quad (2.38)$$

onde $m > N_{opa}$ pois $\Phi_m(I_j) = 0, \forall j$, isto é, as abscissas da quadratura Gaussiana são os zeros do polinômio ortogonal de ordem m (FRÖBERG, 1966) usando este produto interno.

Adicionalmente, qualquer propriedade molar aditiva, χ , de uma dada corrente, pode ser calculada utilizando essa regra de quadratura Gaussiana de m ponto por:

$$\begin{aligned} \int \chi(I)f(I)dI &= \int W(I)\chi(I) \left[\frac{f(I)}{W(I)}dI \right] \\ &\cong \sum_{j=1}^m \chi(I_j)w_j \frac{f(I_j)}{W(I_j)} = \sum_{j=1}^m \chi(I_j)x_j \end{aligned} \quad (2.39)$$

indicando que a propriedade também é aditiva em relação aos pseudocomponentes.

2.5.6 Discretização usando a Regra de Quadratura Ótima

Na seção anterior, foi empregada a regra de quadratura Gaussiana baseada na mesma função peso do produto interno da base de funções ortonormais. Entretanto, isso não é necessário e nem é a melhor escolha.

Analizando a Eq. 2.27, pode-se verificar que a melhor regra de quadratura para uma função de distribuição de fração molar, $f(I)$, é aquela obtida fazendo $W(I) = f(I)$, que pode ser facilmente obtida para uma corrente cuja composição seja conhecida. Essa quadratura será descrita na próxima seção. A seguir é feita uma análise das simplificações na discretização da mistura contínua, que o uso dessa regra de quadratura fornece. Usando essa regra de quadratura, a Eq. 2.27 torna-se:

$$1 = \int f(I)dI = \int W(I) \left[\frac{f(I)}{W(I)} \right] dI \cong \sum_{j=1}^m w_j \quad (2.40)$$

e a Eq. 2.29 simplifica para:

$$x_j \equiv \sum_{i=0}^{\infty} \bar{f}_i \psi_{ji} = w_j \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\bar{f}_i \Phi_i(I_j)}{W(I_j)} = w_j \frac{f(I_j)}{W(I_j)} = w_j \quad (2.41)$$

Então, para essa regra de quadratura, os pesos, w_j , são as frações molares dos pseudocomponentes discretizados, I_j , que são as abcissas da quadratura. É importante notar que os coeficientes de Fourier da expansão de $f(I)$ em uma base ortonormal não são necessários para a discretização. Portanto, a caracterização dos pseudocomponentes da mistura não depende da base funcional escolhida e qualquer base ortonormal pode ser utilizada para obter aproximações para a função de dis-

tribuição da fração molar. Entretanto, para uma aproximação polinomial de ordem N_{opa} , os coeficientes de Fourier podem ser calculados aproximadamente pela mesma regra de quadratura com m -pontos:

$$\bar{f}_i \equiv \langle f, \Phi_i \rangle = \int W(I)f(I)\Phi_i(I)dI \cong \sum_{j=1}^m w_j W(I_j)\Phi_i(I_j), \quad i = 0, \dots, N_{opa} \quad (2.42)$$

onde, contrariamente à quadratura Gaussiana tradicional, N_{opa} pode ser igual ou ainda maior que m , enquanto a acurácia na determinação de \bar{f}_i não for comprometida.

Além disso, essa quadratura é extremamente precisa no cálculo de qualquer propriedade aditiva molar da corrente considerada, sendo a Eq. 2.39 reduzida a:

$$\int \chi(I)f(I)dI \cong \sum_{j=1}^m \chi(I_j)w_j = \sum_{j=1}^m \chi(I_j)x_j \quad (2.43)$$

2.5.7 Quadratura de Gordon

GORDON (1968) desenvolveu uma nova metodologia para calcular uma quadratura Gaussiana, cuja função peso é uma função de distribuição arbitrária que pode pertencer ao intervalo $[0, \infty)$. MCGRAW (1997) aplicou essa quadratura para desenvolver o método dos momentos fechado por quadratura (QMOM), na solução numérica da equação de balanço populacional (PBE), que é uma equação integro-diferencial para a evolução de uma função de distribuição. Recentemente, BOVE *et al.* (2005) e MARCHISIO e FOX (2005) desenvolveram outros métodos para resolver a PBE que utilizam a quadratura de Gordon, pelo menos na etapa de inicialização.

Os m -pontos da quadratura de Gordon podem ser obtidos para qualquer distribuição, seja contínua ou discreta, no qual os $2m$ primeiros momentos, λ_k , $k = 0, \dots, 2m - 1$, podem ser calculados e usados no algoritmo produto-diferença (PDA), cujos detalhes encontram-se no Apêndice A.

A partir de uma função de distribuição de fração molar de uma mistura contínua,

$f(I)$, seus momentos são calculados da seguinte forma:

$$\lambda_k = \int I^k f(I) dI \quad (2.44)$$

onde o intervalo de integração é o suporte de f que deve pertencer ao intervalo $[0, \infty)$. As abscissas da quadratura, I_j , e os pesos, w_j , definem a representação discreta de $f(I)$ em termos de funções delta de Dirac:

$$f(I) \approx \sum_{j=1}^m w_j \delta_D(I - I_j) \quad (2.45)$$

que implica na seguinte aproximação de quadratura para os momentos:

$$\lambda_k = \sum_{j=1}^m I_j^k w_j \quad (2.46)$$

Considera-se conhecida a distribuição de fração molar somente por uma representação discreta, como quando uma mistura é representada por suas concentrações, x_j^p , de pseudocomponentes, I_j^p , $j = 1, \dots, NP$. Neste caso, a distribuição discreta é representada por uma equação similar a Eq. 2.45 e os momentos ainda podem ser calculados por uma equação similar a Eq. 2.46:

$$f(I) \approx \sum_{j=1}^{NP} x_j^p \delta_D(I - I_j^p) \Rightarrow \lambda_k = \sum_{j=1}^{NP} x_j^p (I_j^p)^k, \quad \forall k \quad (2.47)$$

Portanto, se a função de distribuição for conhecida como uma aproximação discreta, Eqs. 2.45 ou 2.47, seus momentos ainda podem ser calculados e também a quadratura de Gordon. Isso é extremamente útil quando as correntes discretizadas do processo são aproximadas previamente ou quando a mistura é caracterizada inicialmente por pseudocomponentes.

Os procedimentos envolvidos nas operações de mistura e *flash* usando este tipo de caracterização serão abordados em detalhes no próximo capítulo.

Capítulo 3

Metodologia

3.1 Modelo Matemático

O conceito de estágios de equilíbrio é certamente o mais utilizado na modelagem de colunas de destilação, principalmente devido à sua simplicidade conceitual. Em um estágio de equilíbrio, supõe-se que as correntes de líquido e de vapor que deixam este estágio estão em equilíbrio termodinâmico. Para cada estágio de equilíbrio devem ser levados em conta os balanços materiais, as relações de equilíbrio, as restrições de soma das frações molares e o balanço de energia para cada componente ou pseudocomponente. Essas equações formam um sistema de equações que modelam os processos de separação por destilação, sendo conhecidas como equações MESH (HENLEY e SEADER, 1981).

Se todos os componentes forem os mesmos em todos os estágios e correntes, as equações MESH podem ser facilmente rearranjadas na forma matricial resultando em um sistema de equações que pode ser resolvido por meio de vários métodos, incluindo o método do ponto de bolha de Wang-Henke (HENLEY e SEADER, 1981; WANG e HENKE, 1966).

As equações MESH representam o modelo matemático de um estágio de equilíbrio, sendo equivalente ao modelo de um *flash* com diversas correntes de alimentação. Devido à essa equivalência, algoritmos baseados em cálculos de *flash* podem ser formulados e aplicados à destilação em colunas com múltiplos estágios e com refluxo e

refervedor.

O primeiro procedimento de resolução estágio-a-estágio de sistemas de separação envolvendo múltiplos estágios de equilíbrio que utilizou esta abordagem foi desenvolvido por MCNEIL e MOTARD (1974), sendo conhecido como algoritmo MSEQ. Esse procedimento é simples e mais compacto que as técnicas matriciais. Ainda que a velocidade computacional não seja tão boa quanto a dos métodos tradicionais, isto é compensado pela estabilidade e versatilidade do procedimento de solução sequencial usando cálculos de *flashes*. Essa técnica de cálculos de *flashes* em cascata fornece um procedimento iterativo rigoroso, livre de hipóteses e completamente estável para o cálculo das temperaturas, composições, vazões das correntes e cargas térmicas do condensador e refervedor de uma coluna de destilação (HENLEY e SEADER, 1981). Além disso, esse método pode ser utilizado quando os componentes variam de corrente para corrente, enquanto os métodos matriciais tradicionais não podem. CHUNG e RIGGS (1995) estenderam esta abordagem para simulações dinâmicas, chamando o algoritmo de “dynamic stage-wise adiabatic *flash*” (DSAF). Ainda, os métodos matriciais não podem ser utilizados quando os pseudocomponentes variam de corrente para corrente, enquanto o método em cascata baseado em cálculos de *flash* pode.

De acordo com o exposto acima, este trabalho desenvolveu e implementou um método iterativo otimizado, baseado em cálculos sequenciais de mistura de correntes e *flash* da corrente resultante com caracterização adaptativa do componente contínuo que constitui cada uma das correntes.

3.1.1 A Misturação de Misturas Contínuas ou com muitos Componentes

O conceito básico do algoritmo proposto para uma coluna de destilação com múltiplos estágios operando em estado estacionário consiste em realizar o cálculo do equilíbrio de fases sequencialmente para cada estágio, por meio de operações de mistura e *flash*. A Fig. 3.1 representa um diagrama com a sequência das operações

de mistura e *flash* para cada um dos N -estágios da coluna onde, a cada iteração, os valores de todas as variáveis são atualizadas.

Considerando um estágio genérico J da coluna de destilação ilustrada na Fig. 3.1, cujos estágios são ordenados do refeedor ao condensador, as correntes com vazões molares F_J , L_{J+1} e V_{J-1} são misturadas gerando uma corrente de alimentação combinada F'_J para o cálculo do *flash* do estágio J . A seguir serão descritas as equações que devem ser resolvidas para o procedimento de mistura adiabática dessas três correntes.

Correntes formadas por componentes contínuos

Balço de massa:

$$F'_J f_J^{F'}(I) = F_J f_J^F(I) + V_{J+1} f_{J+1}^V(I) + L_{J-1} f_{J-1}^L(I), \quad \forall I \quad (3.1)$$

Balço de energia:

$$F'_J H_J^{F'} = F_J H_J^F + V_{J+1} H_{J+1}^V + L_{J-1} H_{J-1}^L \quad (3.2)$$

$$F H^F = V H^V + L H^L \quad (3.3)$$

onde $H_k^G = \bar{H}(T_k, P_k; f_k^G)$ é a entalpia molar da corrente G na condição do estágio k , $G = F, V, L$ ou F' e as funções de distribuição de fração molar, f^G , são distribuídas na variável de caracterização I . Neste trabalho, I é a massa molar.

Correntes formadas por misturas com muitos componentes

Balço de massa:

$$F'_J z'_{J,i} = F_J z_{J,i} + V_{J+1} y_{J+1,i} + L_{J-1} x_{J-1,i}, \quad i = 1, \dots, N_d \quad (3.4)$$

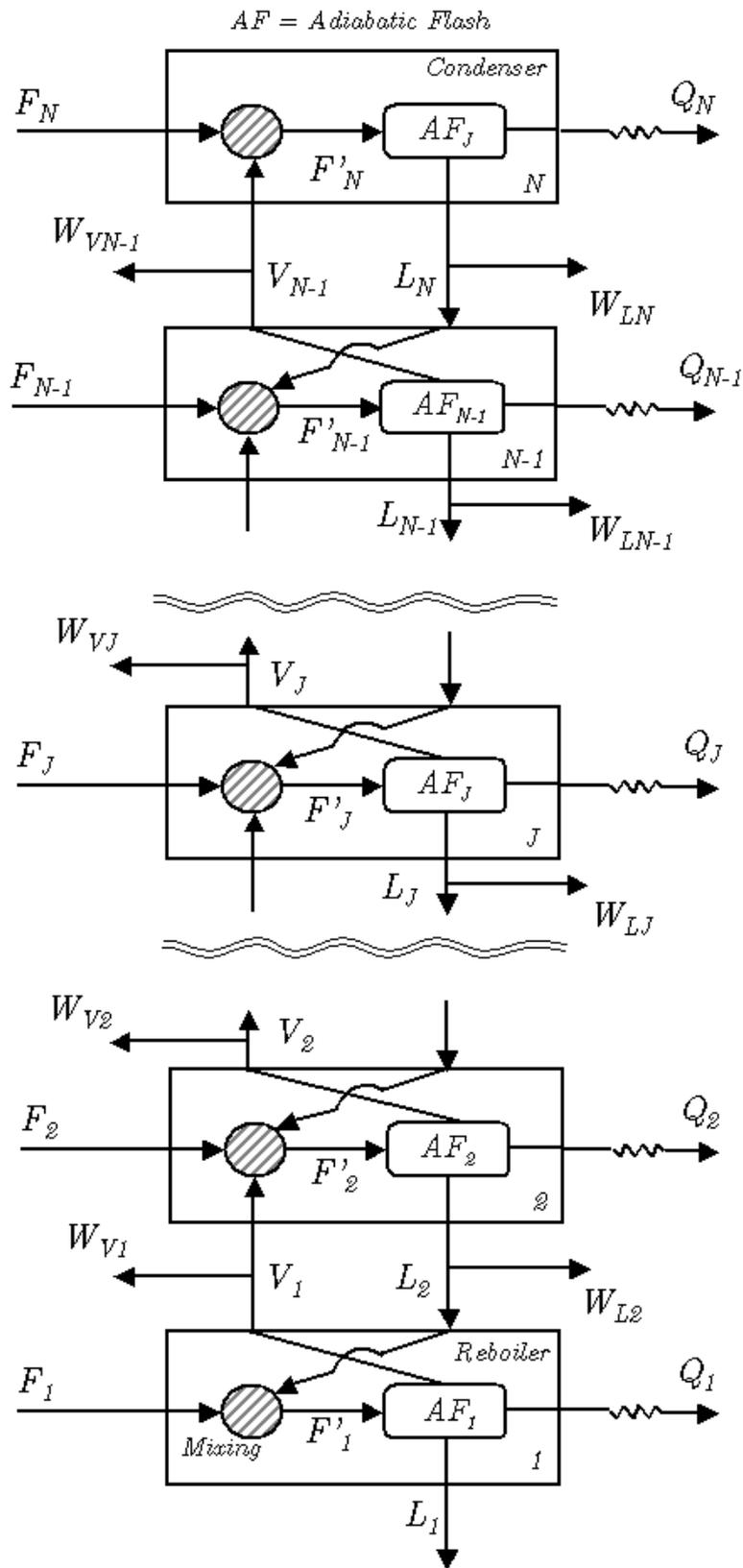


Figura 3.1: Metodologia sequencial de *flashes*

Balanço de energia:

$$F'_J H_J^{F'} = F_J H_J^F + V_{J+1} H_{J+1}^V + L_{J-1} H_{J-1}^L \quad (3.5)$$

onde $H_k^G = \bar{H}(T_k, P_k; \mathbf{x}^G)$ é a entalpia molar da corrente G nas condições do estágio k e \mathbf{x}^G pode ser z, y, x ou z' para $G = F, V, L$ ou F' respectivamente.

3.1.2 O *flash* de Misturas Contínuas ou com muitos Componentes

Considerando mais uma vez o estágio genérico J de uma coluna de destilação ilustrada na Fig. 3.1, com $V'_J = V_J + W_{V,J}$ e $L'_J = L_J + W_{L,J}$, os sistemas de equações para um *flash* líquido-vapor isobárico com corrente de alimentação F'_J serão detalhados para misturas contínuas e para misturas com muitos componentes. Em ambos os casos, para o condensador ($J = N$) e refeedor ($J = 1$), a fração vaporizada, $\beta_J = V'_J/F'_J$, e a pressão, P_J , são as variáveis especificadas nos cálculos de *flash*. Para os outros estágios, o *flash* é calculado com carga térmica, Q_J , e P_J especificadas. Normalmente, $Q_J = 0$ para estes estágios e, portanto, o *flash* é adiabático. Este caso é tão comum que o termo *flash* “adiabático” tornou-se um jargão. Portanto, esse termo foi, por vezes, utilizado neste trabalho para todos os estágios da coluna, embora isso nem sempre esteja correto.

Correntes formadas por Misturas contínuas

Balanço de massa:

$$F'_J f_J^{F'}(I) = V'_J f_J^V(I) + L'_J f_J^L(I) \quad (3.6)$$

Equilíbrio de fases:

$$f_J^V(I) = K_J f_J^L(I) \quad (3.7)$$

Balanco de energia:

$$F'_J H_J^{F'} + Q_J = V'_J H_J^V + L'_J H_J^L \quad (3.8)$$

Normalização:

$$\int_I f_J^V(I) dI - \int_I f_J^L(I) dI = 0 \quad (3.9)$$

onde $K_J = \tilde{K}(T_J, P_J; f_J^V, f_J^L)$ é a constante de equilíbrio e H representa a entalpia molar de cada corrente calculada pelo funcional \tilde{H} , nas condições de cada corrente. Deve-se notar que, devido à normalização de todas as distribuições molares, o momento de ordem zero da Eq. 3.6 leva a $F'_J = V'_J + L'_J$.

Correntes formadas por misturas com muitos componentes

Balanco de massa:

$$F'_J z_{J,i} = V'_J y_{J,i} + L'_J x_{J,i}, \quad i = 1, \dots, N_d \quad (3.10)$$

Equilíbrio de fases:

$$y_{J,i} = K_{J,i} x_{J,i}, \quad i = 1, \dots, N_d \quad (3.11)$$

Balanco de energia:

$$F'_J H_J^{F'} + Q_J = V'_J H_J^V + L'_J H_J^L \quad (3.12)$$

Restrições de soma:

$$\sum_{i=1}^{N_d} y_{J,i} - \sum_{i=1}^{N_d} x_{J,i} = 0 \quad (3.13)$$

onde $K_{J,i} = \bar{K}(i, T_J, P_J, \mathbf{y}_J, \mathbf{x}_J)$ é a constante de equilíbrio para o componente i e H representa a entalpia molar de cada corrente calculada pela função \bar{H} nas condições de cada corrente. O balanço de massa total pode ser obtido pela soma da Eq. 3.10 para todos os componentes, fornecendo $F'_J = V'_J + L'_J$.

3.2 Aplicação do Método dos Momentos Fechado por Quadratura

Esta seção apresenta os resultados da aplicação do método desenvolvido por LAGE (2007) para cálculos de mistura e *flash* de misturas contínuas e para misturas com muitos componentes. Neste método, os $2m$ primeiros momentos das distribuições de fração molar contínua, $f(I)$, ou discreta $\{x_i^o, I_i^o\}_{i=1}^{N_d}$ de cada corrente especificada são calculados por

$$\lambda_k = \int_I I^k f(I) dI \quad \text{ou} \quad \lambda_k = \sum_{i=1}^{N_d} x_i^o (I_i^o)^k, \quad (3.14)$$

respectivamente, os quais são usados para calcular a regra de quadratura de Gauss-Christoffel de m pontos, cuja função peso na integral é a própria função de distribuição. As abscissas, I_i , são as massas molares dos pseudocomponentes discretizados e os pesos, x_i , são as frações molares correspondentes. Esta regra é também chamada de quadratura de Gauss-Gordon devido ao algoritmo desenvolvido por GORDON (1968).

Após esta inicialização, todas as correntes possuem caracterização em termos de N_d pseudocomponentes discretizados, $\{x_i, I_i\}_{i=1}^{N_d}$. Entretanto, o valor de N_d pode variar de corrente para corrente em um algoritmo adaptativo. Portanto, a seguir, este caso geral é usado na descrição de algoritmos de cálculos dos processos de mistura e *flash*.

3.2.1 A Mistura de Correntes

A idéia básica da mistura de correntes é conservar os primeiros momentos da distribuição de massa molar no processo. Essa conservação surge diretamente dos momentos da Eq. 3.15

$$F'_J \lambda_{J,k}^{F'} = F_J \lambda_{J,k}^F + L_{J+1} \lambda_{J+1,k}^L + V_{J-1} \lambda_{J-1,k}^V \quad (3.15)$$

Se as distribuições são discretas e possuem a mesma caracterização composicional, a multiplicação da Equação 3.4 por I_i^k também resulta na Eq. 3.15. Uma simples generalização é usar a Equação 3.15 para os cálculos da mistura mesmo quando as correntes possuírem diferentes caracterizações em pseudocomponentes.

Considerando que as correntes da mistura já foram caracterizadas pelo método dos momentos fechado por quadratura, elas possuem caracterização pseudocomponente própria que é dada pelo seguinte conjunto de massas molares e composições de seus pseudocomponentes: $\{I_{J,i}^F, z_{J,i}\}$ com $i = 1, \dots, m_J^F$, $\{I_{J+1,i}^L, x_{J+1,i}\}$ com $i = 1, \dots, m_{J+1}^L$ e $\{I_{J-1,i}^V, y_{J-1,i}\}$ com $i = 1, \dots, m_{J-1}^V$ para o F_J , L_{J+1} e V_{J-1} correntes, respectivamente. A caracterização da corrente de alimentação combinada, F'_J , em pseudocomponentes é obtida diretamente a partir de seus primeiros $2m_{J'}^{F'}$ momentos que são calculados a partir da Eq. 3.15 para $k = 0, \dots, 2m_{J'}^{F'} - 1$, onde os momentos das correntes da mistura são calculadas por:

$$\lambda_{J,k}^F = \sum_{i=1}^{m_J^F} z_{J,i} (I_{J,i}^F)^k \quad (3.16)$$

$$\lambda_{J+1,k}^L = \sum_{i=1}^{m_{J+1}^L} x_{J+1,i} (I_{J+1,i}^L)^k \quad (3.17)$$

$$\lambda_{J-1,k}^V = \sum_{i=1}^{m_{J-1}^V} y_{J-1,i} (I_{J-1,i}^V)^k \quad (3.18)$$

onde $m_{J'}^{F'} = \max(m^F, m^L, m^V)$. Cabe ressaltar que a vazão molar F'_J é calculada pelo momento de ordem zero.

Então, os primeiros $2m_{J'}^{F'}$ momentos são usados no PDA para calcular o $m_{J'}^{F'}$ pontos da quadratura de Gauss-Christoffel, cujas abscissas e pesos determinam a caracterização da corrente F' : $\{I_{J,i}^{F'}, z'_{J,i}\}$ com $i = 1, \dots, m_{J'}^{F'}$.

Se desejado, é possível calcular os coeficientes de Fourier da aproximação polinomial de ordem N_{opa} da função de distribuição molar da corrente resultante usando uma base polinomial ortonormal dada pela Eq. 2.42, onde N_{opa} pode ser igual ou maior que $m_{J'}^{F'}$. Vale ressaltar que este procedimento é opcional, pois não é necessá-

rio para a conservação dos momentos das distribuições molares em cada operação, e objetiva a representação da distribuição molar de uma mistura por uma aproximação contínua usando polinômios ortogonais.

A entalpia da corrente combinada é calculada por:

$$F'_J H_J^{F'} = F_J H_J^F + L_{J+1} H_{J+1}^L + V_{J-1} H_{J-1}^V \quad (3.19)$$

onde H é calculada a partir da função de entalpia molar nas condições de cada corrente, utilizando sua própria caracterização pseudocomponente.

3.2.2 O *flash* da Corrente de Alimentação Combinada

O cálculo do *flash* de misturas contínuas envolve a solução de um sistema não linear de equações funcionais. A resolução desses sistemas de equações não é trivial e não possui, em geral, solução analítica. Apenas alguns casos, em que são empregadas hipóteses simplificadoras, foram resolvidos de forma semi-analítica (COTTERMAN, 1981; LAGE, 2007). Portanto, os problemas que envolvem este tipo de sistema de equações funcionais são resolvidos por meio de métodos numéricos.

LAGE (2007) demonstrou que a aplicação do método dos momentos fechado por quadratura pode ser utilizado para transformar o sistema de equações do *flash* para misturas contínuas em um sistema de equações algébricas equivalente aquele necessário à resolução do problema envolvendo uma mistura com muitos componentes.

Portanto, se a corrente de alimentação combinada caracterizada por $\{I_{J,i}^{F'}, z'_{J,i}\}$ com $i = 1, \dots, m_J^{F'}$ e com entalpia molar $H_J^{F'}$, o *flash* do estágio J é calculado por meio das Eqs. 3.10, 3.11, 3.12 e 3.13 com $N_d = m_J^{F'}$ e $I_{J,i}^V = I_{J,i}^L = I_{J,i}^{F'}$, isto é, as correntes de líquido, L'_J , e vapor, V'_J , são caracterizadas com os mesmos pseudocomponentes que a corrente de alimentação combinada. Detalhes da solução do *flash* encontram-se no apêndice F.

Nos cálculos deste trabalho, a entalpia molar de cada corrente foi calculada como a soma de duas parcelas: a contribuição de gás-ideal, H^{ig} , e a contribuição residual,

H^r , resultante da existência de forças intermoleculares (CHOU e PRAUSNITZ, 1986). A contribuição de gás-ideal foi estimada usando a correlação desenvolvida por MARANO e HOLDER (1997) para séries homólogas de compostos. As entalpias residuais e os coeficientes de fugacidade para cada componente em ambas as fases, vapor e líquida, que são necessários ao cálculo de $K_{J,i}$, foram calculados usando a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SOAVE, 1972). Neste trabalho assumiu-se que a mistura é composta por n-parafinas, cujas propriedades como temperatura crítica, pressão crítica, densidade e temperatura normal de ebulição foram obtidas por meio das correlações de TWU (1983) e o fator acêntrico, pela correlação de KESLER e LEE (1976) cujos detalhes estão descritos no apêndice E. No caso da hipótese de equilíbrio ideal, usou-se a correlação para a pressão de vapor dada por HUANG e RADOSZ (1991); LAGE (2007).

Após os cálculos de *flash* e utilizando um critério conveniente, as correntes de líquido e vapor podem ser recharacterizadas em um número menor de pseudocomponentes pelo QMOM. Isso torna o método adaptativo também para o número de componentes em cada corrente. Um critério óbvio para a redução do número de pseudocomponentes é a existência de um ou mais pseudocomponentes com fração molar muito pequena.

3.3 Procedimento Iterativo

Neste trabalho, foi desenvolvido um procedimento iterativo, estágio-a-estágio, para a solução de processos de separação com múltiplos estágios de equilíbrio modificando o método MSEQ, descrito por HENLEY e SEADER (1981), de forma a incluir o procedimento de caracterização adaptativa de correntes baseado no método dos momentos fechado por quadratura para a termodinâmica contínua (LAGE, 2007). A partir deste ponto, o método desenvolvido neste trabalho será designado por LAR. Esse novo procedimento será descrito em seguida para um caso simplificado.

Para a descrição deste caso, considera-se uma coluna de destilação com N estágios e com condensador total ($V_N = 0$), uma única corrente de alimentação localizada

no estágio K , F_K , uma corrente líquida como produto de topo, $W_{L,N}$, e uma corrente líquida como produto de fundo, L_1 . Nesse caso, $W_{V,J} = 0$, $V'_J = V_J$, $J = 1, \dots, N-1$ e $W_{L,J} = 0$, $L'_J = L_J$, $J = 2, \dots, N-1$. A razão de refluxo do condensador é especificada como:

$$R = \frac{L_N}{W_{L,N}} = \frac{L'_N - W_{L,N}}{W_{L,N}} \Rightarrow W_{L,N} = \frac{1}{R+1} L'_N \quad (3.20)$$

A vazão molar da corrente líquida do produto de fundo, L_1 , é especificada, bem como a razão de refluxo do condensador, R . A pressão assumida é a mesma em todos os estágios, sendo também especificada. As temperaturas dos pontos de bolha e orvalho são calculadas para a corrente de alimentação e, então, são utilizadas para estabelecer as estimativas iniciais para a temperatura do condensador e refeedor, respectivamente. As temperaturas dos outros estágios são inicializadas por meio de interpolação linear. Os passos do procedimento implementado são detalhados a seguir.

3.3.1 Laço de Inicialização

Estágio 1 (refeedor). Inicialmente as correntes L_K até L_2 são igualadas a corrente de alimentação. Com a corrente L_2 conhecida e a vazão da corrente L_1 especificada, o balanço material fornece $V_1 = L_2 - L_1$ e, então, $\beta_1 = V_1/L_2$. O cálculo de Q_1 , T_1 , \mathbf{y}_1 e \mathbf{x}_1 é feito por meio de um *flash* com a fração vaporizada e a pressão especificadas (β e P), cujo procedimento de cálculo encontra-se descrito no apêndice F.

Estágios 2 até $K-1$. Com as estimativas iniciais disponíveis para as correntes V_1 e L_3 até L_K , os estágios 2 até $K-1$ podem ser determinados sequencialmente pelos cálculos de mistura e *flashes* adiabáticos descritos na seção 2.5.

Estágio K (alimentação). Com a corrente L_{K+1} ainda não determinada, o procedimento de mistura é realizado apenas entre as correntes F_K e V_{K-1} . Um *flash* adiabático é realizado para a corrente combinada resultante F'_K , gerando

novas aproximações para as correntes V_J e L_J . Em seguida, as correntes V_{K+1} até V_{N-1} são igualadas a corrente V_J .

Estágio N (condensador total). A corrente V_{N-1} é condensada totalmente até um líquido saturado na temperatura T_N , obtida por meio do cálculo do ponto de bolha descrito no apêndice F. A carga térmica do condensador Q_N é então calculada pelo balanço de energia. A corrente condensada L'_N é dividida de acordo com a razão de refluxo especificada, Eq. 3.20, fornecendo L_N e $W_{L,N}$.

Estágios $N - 1$ ao 2. Agora os estágios $N - 1$ até o 2 podem ser calculados por meio dos cálculos de mistura e *flashes* adiabáticos descritos na seção 2.5, uma vez que as estimativas iniciais das correntes V_{J-1} e L_{J+1} para o estágios $J = N - 1, \dots, 2$ já são conhecidas.

Neste ponto, todas as variáveis da coluna já foram determinadas pelo menos uma vez por meio do procedimento combinado de mistura-*flash*.

3.3.2 Próximos Laços

Após o laço de inicialização, o procedimento iterativo consiste na realização de uma varredura dos N estágios da coluna seguindo direções alternadas, partindo do refeedor até o condensador e retornando novamente ao estágio 2, calculando as operações de mistura e *flash* das correntes estágio por estágio.

Após a operação do *flash*, opcionalmente, pode-se reduzir o número de componentes em cada corrente de líquido e vapor resultante se as mesmas contiverem um componente com fração molar muito pequena.

A convergência da coluna é avaliada de acordo com os valores da temperatura dos estágios, das vazões molares das correntes e das cargas térmicas do condensador e refeedor. Esses parâmetros são verificados antes de recomeçar um novo laço, que se inicia pelo cálculo do estágio 1 (refeedor).

O laço iterativo é interrompido após atingir os seguintes critérios:

$$T_{pac} = \max(T_k - T_k^{old}) \quad k = 1..N \quad (3.21)$$

$$L_{pac} = \left(\sum_{k=1}^N \frac{L_k - L_k^{old}}{L_k} \right)^{1/2} \quad (3.22)$$

$$V_{pac} = \left(\sum_{k=1}^N \frac{V_k - V_k^{old}}{V_k} \right)^{1/2} \quad (3.23)$$

$$Qd_{pac} = \frac{Qd_k - Qd_k^{old}}{Qd_k} \quad k = 1..N \quad (3.24)$$

$$Qb_{pac} = \frac{Qb_k - Qb_k^{old}}{Qb_k} \quad k = 1..N. \quad (3.25)$$

Capítulo 4

Resultados e Discussão

O desempenho da metodologia desenvolvida para o cálculo de destilação de misturas contínuas com caracterização adaptativa foi avaliado por meio de dois exemplos. Seus resultados serão analisados neste capítulo. O primeiro exemplo considera a destilação de uma mistura contínua, enquanto o segundo simula a destilação de uma mistura com muitos componentes. Ambos os exemplos consideram somente uma corrente de alimentação, a qual consiste em uma mistura de parafinas normais cujas propriedades foram obtidas a partir de suas massas molares, isto é, a variável de distribuição é a massa molar, $I = M$. Com o objetivo de mostrar que o modelo termodinâmico não interfere no método de caracterização adaptativo, ambos os exemplos foram realizados considerando modelos de equilíbrio de fases ideal (Lei de Raoult) e não ideal (usando a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong, SRK). Os modelos de equilíbrio de fases utilizados estão descritos em detalhes no Apêndice B.

Com o objetivo de obter uma solução de referência para avaliação da nova metodologia, os exemplos também foram simulados pelo método tradicional do ponto de bolha de WANG e HENKE (1966), cujos detalhes podem ser encontrados em HENLEY e SEADER (1981). Na simulação do primeiro exemplo, a mistura contínua da corrente de alimentação foi aproximada por um número fixo de pseudocomponentes utilizando o método de LIU e WONG (1997), sendo o mesmo grande o suficiente para garantir a convergência de todas as propriedades das correntes. A mistura de

muitos componentes usada no segundo exemplo também foi gerada usando o método de LIU e WONG (1997). Devido ao uso de truncamento do intervalo de massa molar, estes pseudocomponentes fixos são as abscissas da quadratura de Gauss-Legendre.

4.1 Exemplo 1 - Destilação de uma Mistura Contínua

A representação de misturas contínuas por meio de funções de distribuição de probabilidade é uma prática muito comum na literatura e tem sido investigada por diversos autores (BRIANO e GLANDT, 1983; COTTERMAN *et al.*, 1985; PARK e KIM, 1993). Entre as funções de distribuição, a função gama é uma das mais utilizadas para representar a distribuição de frações de hidrocarbonetos. Neste exemplo, a mistura utilizada como alimentação da coluna foi representada por uma função de distribuição gama, normalizada e truncada, descrita por LAGE (2007). Essa distribuição da alimentação definida no intervalo $[M_o, M_f]$ é representada por:

$$f_K^F(M) = \bar{f}(\varphi) = \frac{1}{b} \frac{g(\varphi)}{\int_0^{\varphi_f} g(\bar{\varphi}) d\bar{\varphi}} \quad (4.1)$$

onde

$$g(\varphi) = \frac{\varphi^{a-1}}{\Gamma(a)} \exp(-\varphi), \quad 0 \leq \varphi < \varphi_f \quad (4.2)$$

e

$$\varphi = \frac{M - M_o}{b}, \quad \varphi_f = \frac{M_f - M_o}{b} \quad (4.3)$$

Os valores dos parâmetros da distribuição escolhidos são: $a = 2.1$, $b = 26.7$, $M_o = 100$ e $M_f = 300$.

Para efeito de comparação, uma solução de referência foi calculada utilizando o método do ponto de bolha de WANG e HENKE (1966) (WH) com 70 pseudocomponentes obtidos pelo método de LIU e WONG (1997), utilizando a quadratura de Gauss-Legendre, truncada no intervalo de massa molar considerada. As simulações

foram realizadas considerando uma coluna de destilação com 21 estágios e alimentação, considerada líquido saturado, localizada no décimo primeiro estágio. A coluna opera com um condensador total e um refeedor parcial. As especificações desse exemplo estão listadas na Tabela 4.1. Uma comparação entre os resultados das si-

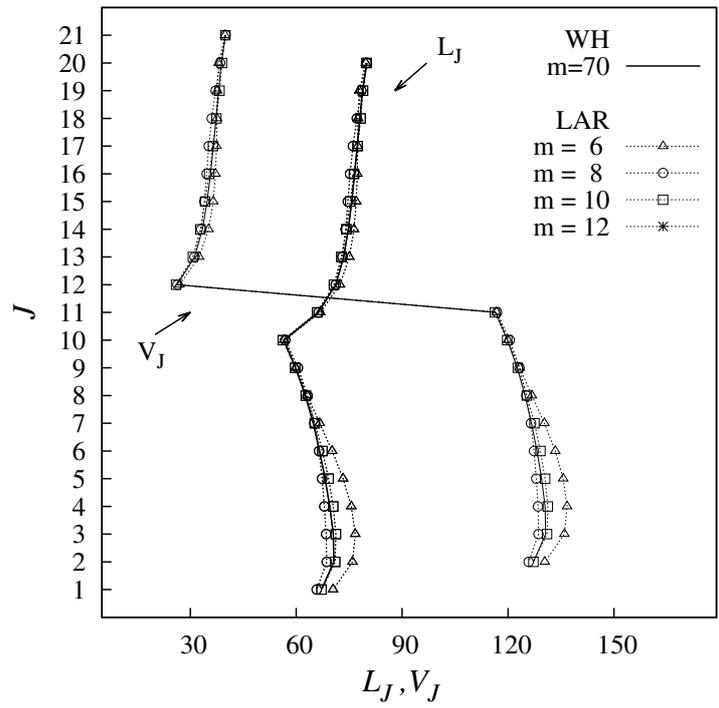
Tabela 4.1: Especificações da coluna - Exemplo 1

Número de estágios	21	
Estágio com alimentação	11	
Vazão molar da alimentação	100	Kmol h ⁻¹
Razão de refluxo	1	
Pressão da coluna	7	bar
Vazão molar do produto de fundo	60	Kmol h ⁻¹

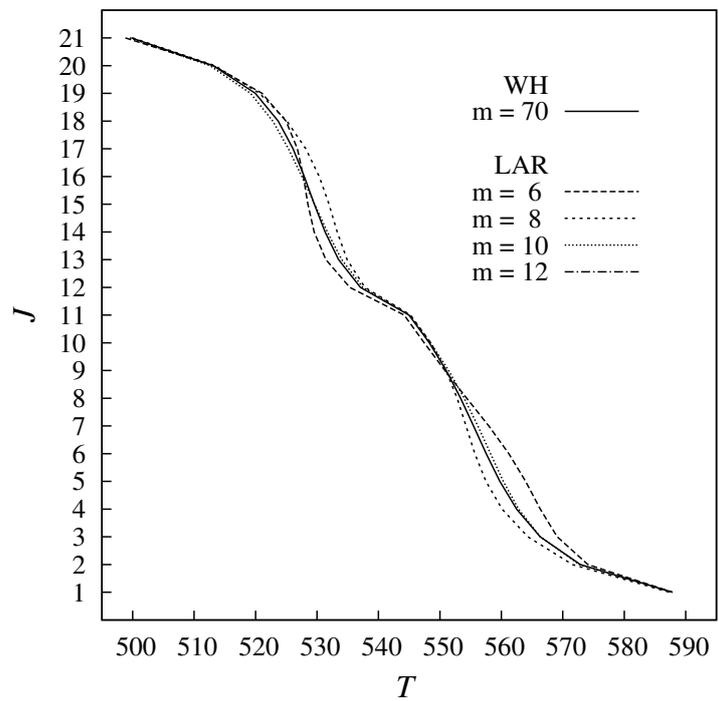
mulações para a temperatura e vazões molares de líquido e de vapor entre os estágios obtidos pelo método LAR, com $m = 6, 8, 10$ e 12 pseudocomponentes, e o método WH está ilustrada nas Figs. 4.1 e 4.2, as quais consideram os modelos de equilíbrio de fases ideal (Lei de Raoult) e não-ideal (SRK), respectivamente. Uma análise das figuras revela que o método LAR possui uma convergência muito boa para ambos os modelos termodinâmicos. Entretanto, a convergência para os resultados do modelo não ideal, representados pela Fig. 4.2, mostrou-se ligeiramente melhor que o mesmo resultado obtido utilizando o modelo de equilíbrio de fases ideal, representado pela Fig. 4.1.

Os valores dos erros máximos absoluto (A_e) e relativo (R_e), entre os métodos LAR e WH para a temperatura e vazões molares de todas as correntes da coluna, estão listados na Tabela 4.2 para os modelos de equilíbrio ideal e não ideal. A partir da análise dos resultados apresentados na Tab. 4.2, comprova-se que o método LAR converge melhor para o modelo de equilíbrio de fases não ideal. Para uma acurácia de 5% nos erros relativos, o método LAR precisa de 6 e 10 pseudocomponentes para as simulações com os modelos de equilíbrio de fases não ideal e ideal, respectivamente.

Nas Tabelas (4.3) e (4.4) podem ser vistos os valores das pressões do ponto de bolha e de orvalho das correntes líquidas e gasosas, respectivamente, calculados nas temperaturas dos estágios correspondentes, usando o modelo de equilíbrio de fases não ideal e o método LAR, com $m = 6, 8, 10, 12$, e o método WH, com $m =$

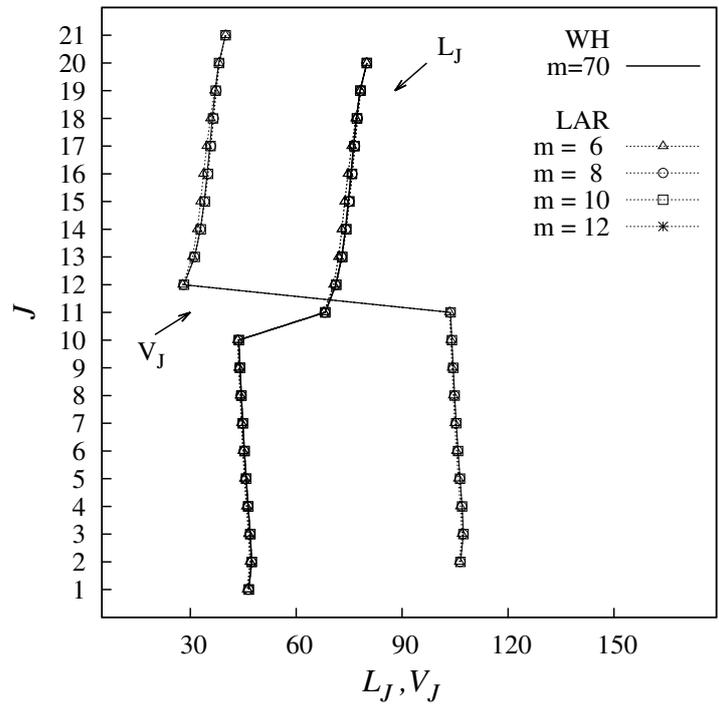


(a)

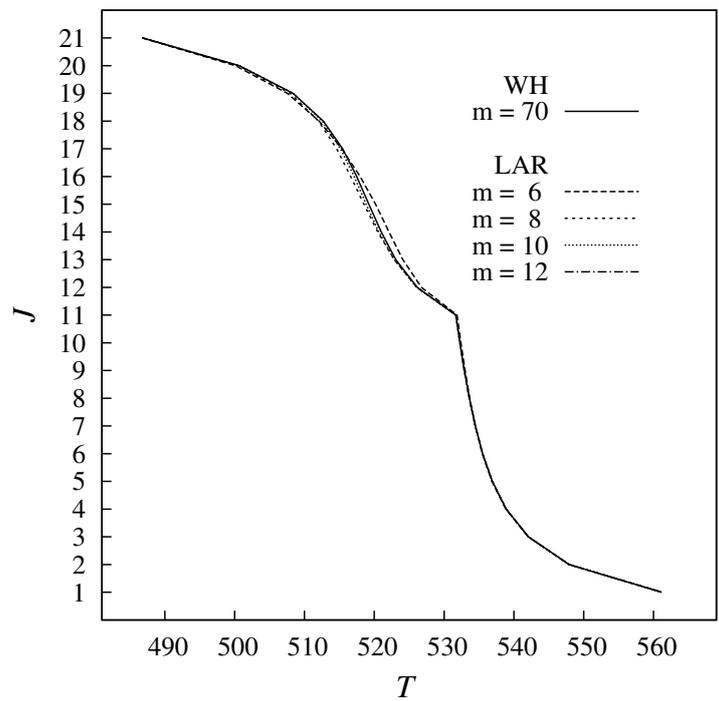


(b)

Figura 4.1: Perfis de temperatura e vazão molar para as simulações do exemplo 1 usando o modelo ideal (Lei de Raoult).



(a)



(b)

Figura 4.2: Perfis de temperatura e vazão molar para as simulações do exemplo 1 usando o modelo não ideal (equação de estado SRK).

Tabela 4.2: Exemplo 1. Erros máximos relativo e absoluto para a temperatura e vazões molares de líquido e vapor dos estágios.

m	T (K)		V (kmol h ⁻¹)		L (kmol h ⁻¹)	
	$A_e\%$	$R_e\%$	$A_e\%$	$R_e\%$	$A_e\%$	$R_e\%$
Equilíbrio ideal						
6	8.180	7.430	7.430	1.489	10.764	12.069
8	6.200	7.010	7.010	1.112	10.086	5.919
10	2.440	2.030	2.040	0.462	2.873	3.503
12	1.240	0.990	0.980	0.223	1.452	1.764
Equilíbrio não ideal						
6	3.680	1.500	1.500	0.714	2.247	4.138
8	1.130	1.020	1.020	0.217	1.379	3.004
10	0.860	0.370	0.380	0.166	0.485	1.048
12	0.370	0.210	0.220	0.071	0.278	0.619

70 pseudocomponentes. Os erros relativos máximos das propriedades de mistura também estão listados nessas tabelas. A partir desses resultados fica claro que a simulação LAR com $m = 8$ reproduz os resultados obtidos pelo método WH, com uma tolerância relativa máxima de 3.5% no valor destas propriedades. Isso representa uma redução de quase 10 vezes no número de pseudocomponentes, sem perda apreciável de acurácia no cálculo das propriedades das misturas.

Ao contrário do método descrito por LIU e WONG (1997), LAGE (2007) mostrou que os resultados do método QMOM podem ser utilizados para obter aproximações funcionais de distribuição de fração molar usando qualquer base polinomial e de qualquer ordem, desde que a precisão no cálculo dos coeficientes da série não seja comprometida. No método de LIU e WONG (1997), a ordem da aproximação polinomial, N_{opa} , não pode ser maior que $m - 1$. Com o objetivo de ilustrar esta característica, são mostrados na Fig. 4.3 os resultados obtidos para a aproximação polinomial de Legendre para as distribuições de fração molar das correntes de alimentação e dos produtos líquidos de topo e fundo, com $N_{opa} = 5, 8, 11$ e 14 calculados utilizando quadratura de Gordon, com $m = 12$. Fica claro que as distribuições são bem representadas pelas aproximações polinomiais com $N_{opa} = 11$ e 14 .

A Fig. 4.4 ilustra as aproximações polinomiais de Legendre de 14^a ordem obtidas com os resultados do método LAR, com $m = 12$, para todas as distribuições de fração molar das correntes de líquido e vapor da coluna. Nas Figs. 4.4(a) e

Tabela 4.3: Convergência para diferentes discretizações. Exemplo 1, equilíbrio não ideal.

Estágio	Pressão de bolha (bar)				
	m				WH
	6	8	10	12	70
20	8.9016	8.7298	8.7826	8.8033	8.8016
19	9.1971	8.8666	8.8873	8.9291	8.9383
18	9.4368	9.0468	8.9961	9.0496	9.0733
17	9.5972	9.2544	9.1238	9.1762	9.2122
16	9.6970	9.4604	9.2713	9.3110	9.3531
15	9.7688	9.6508	9.4434	9.4634	9.5036
14	9.8494	9.8334	9.6496	9.6498	9.6815
13	9.9952	10.0466	9.9168	9.9038	9.9237
12	10.3250	10.3933	10.3288	10.3125	10.3218
11	11.1318	11.1623	11.1451	11.1399	11.1416
10	11.0249	11.0664	11.0541	11.0464	11.0480
9	10.9047	10.9712	10.9604	10.9511	10.9522
8	10.7731	10.8761	10.8623	10.8524	10.8529
7	10.6335	10.7796	10.7580	10.7490	10.7486
6	10.4913	10.6790	10.6459	10.6389	10.6377
5	10.3539	10.5707	10.5252	10.5210	10.5191
4	10.2322	10.4531	10.3981	10.3966	10.3946
3	10.1440	10.3359	10.2784	10.2785	10.2766
2	10.1378	10.2749	10.2248	10.2248	10.2231
1	10.4364	10.5208	10.4877	10.4889	10.4853
$R_{e,max}\%$	4.1791	1.5688	0.9598	0.4500	-

Tabela 4.4: Convergência para diferentes discretizações. Exemplo 1, Equilíbrio não ideal.

Estágio	Pressão de orvalho (bar)				
	m				WH
	6	8	10	12	70
21	5.2922	5.4342	5.3925	5.3753	5.3764
20	5.0279	5.3539	5.3659	5.3225	5.3082
19	4.9522	5.2735	5.3779	5.3280	5.2978
18	4.9350	5.1389	5.3231	5.2828	5.2427
17	4.9335	4.9967	5.2182	5.1979	5.1567
16	4.9224	4.8697	5.0785	5.0811	5.0471
15	4.8778	4.7490	4.9071	4.9276	4.9061
14	4.7567	4.5964	4.6869	4.7147	4.7060
13	4.4632	4.3228	4.3509	4.3749	4.3749
12	3.7997	3.7210	3.7210	3.7283	3.7327
11	2.6409	2.5532	2.6283	2.5816	2.5987
10	2.6871	2.5880	2.6638	2.6185	2.6348
9	2.7384	2.6249	2.7030	2.6591	2.6742
8	2.7946	2.6658	2.7472	2.7035	2.7185
7	2.8555	2.7133	2.7990	2.7545	2.7699
6	2.9221	2.7721	2.8616	2.8166	2.8321
5	2.9982	2.8491	2.9410	2.8956	2.9112
4	3.0933	2.9554	3.0467	3.0015	3.0171
3	3.2248	3.1063	3.1926	3.1488	3.1641
2	3.3938	3.2992	3.3736	3.3342	3.3479
1	3.4242	3.3423	3.4172	3.3714	3.3865
$R_{e,max}\%$	6.5229	3.5157	1.5339	0.7988	-

4.4(b) estão representadas as distribuições dos estágios pertencentes às seções de esgotamento e retificação, respectivamente. Como pode ser visto na Fig. 4.4(a), a quantidade de componentes pesados aumenta, enquanto na seção de retificação estão, preferencialmente, as espécies mais leves, conforme esperado.

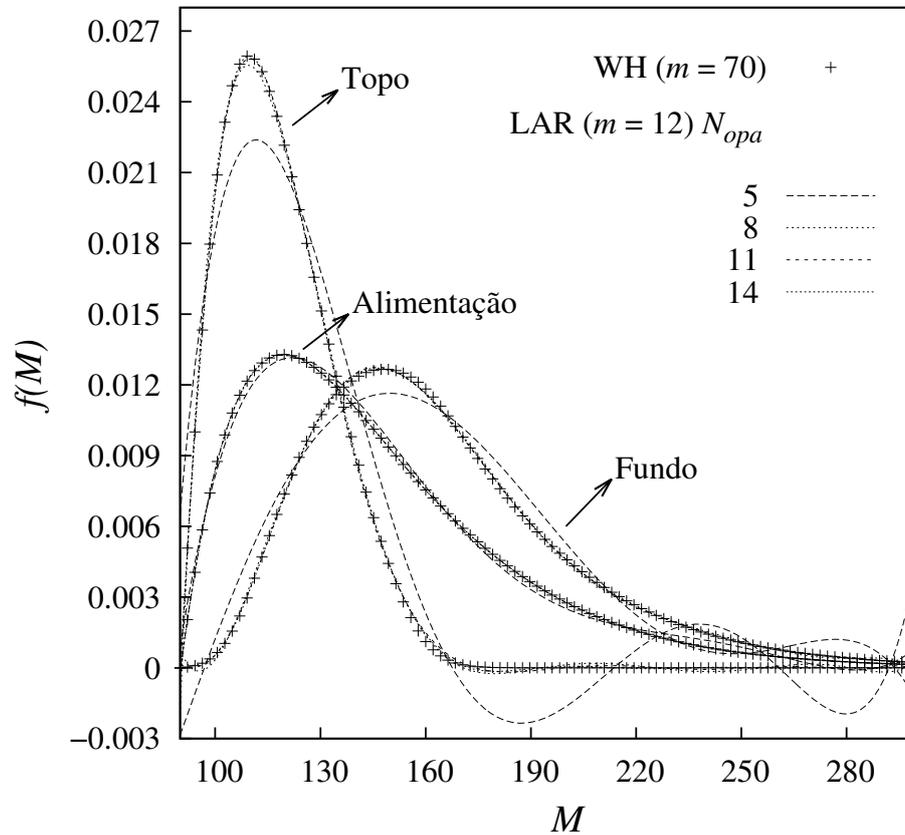
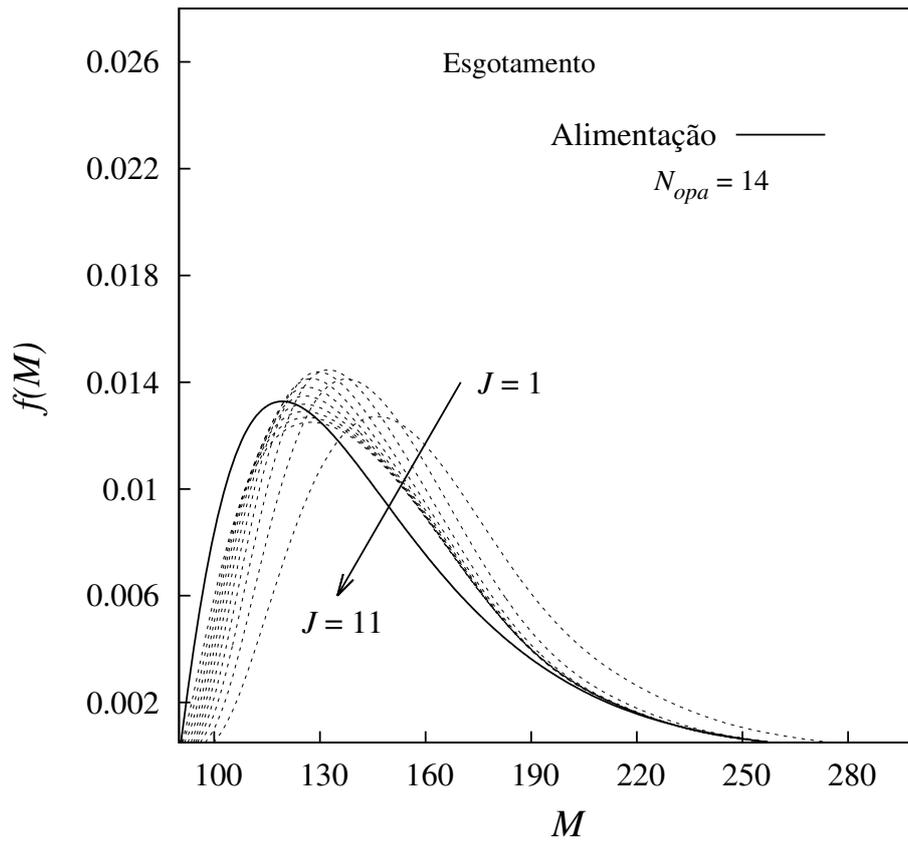
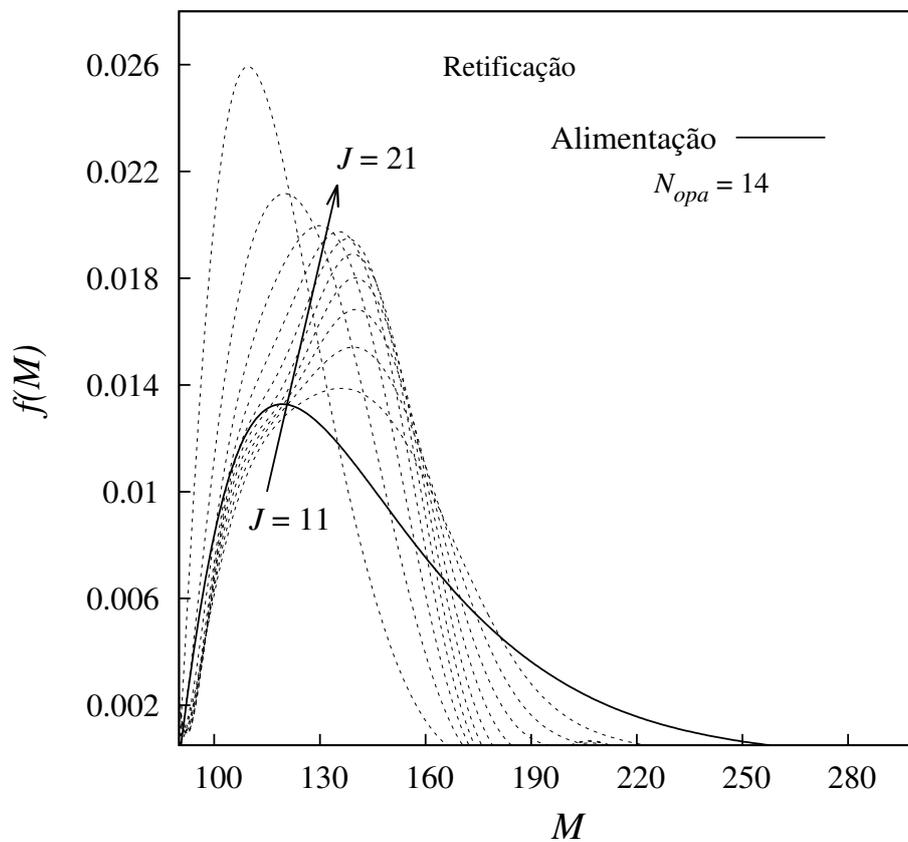


Figura 4.3: Aproximações funcionais usando polinômios de Legendre para as distribuições de fração molar das correntes do topo, da alimentação e de fundo.



(a)



(b)

Figura 4.4: Distribuições de massa molar das correntes líquidas para as seções de (a) esgotamento e (b) retificação.

4.2 Exemplo 2 - Destilação de misturas com muitos componentes

Considerando uma mistura complexa que já tenha sido caracterizada por meio de um grande número de pseudocomponentes, isto é, uma mistura com distribuição discreta, o QMOM pode ser usado como um método de redução de ordem para caracterizar misturas com um número consideravelmente menor de pseudocomponentes.

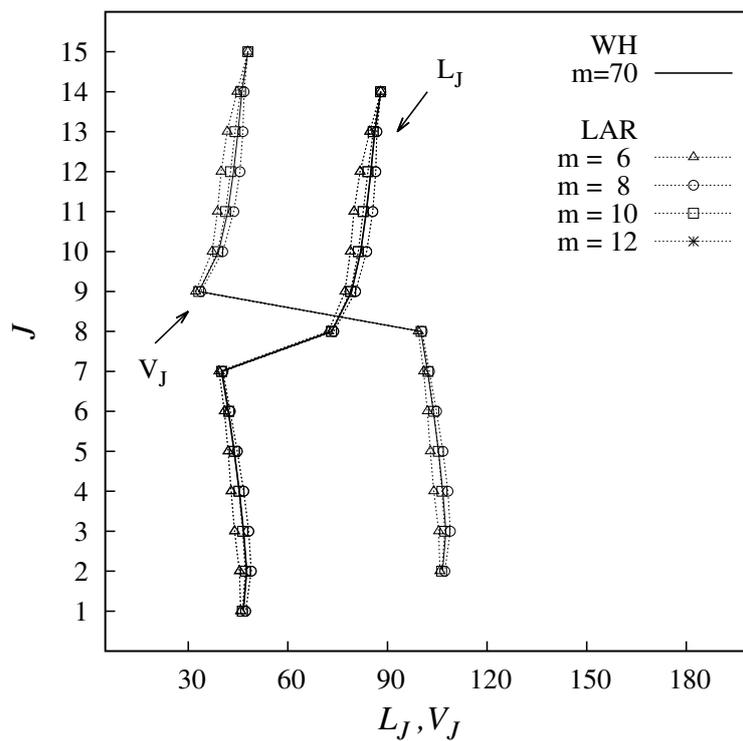
Este segundo exemplo foi idealizado com o objetivo de ilustrar a flexibilidade do método LAR. Nesse exemplo, a corrente de alimentação foi representada por uma distribuição discreta contendo 100 pseudocomponentes com $M \in [100, 400]$. Esses pseudocomponentes foram obtidos com a metodologia de LIU e WONG (1997), usando a quadratura Gauss-Legendre. Os momentos da distribuição discreta são determinados a partir da Eq. 3.15 e usados no PDA para obter a nova caracterização da corrente de alimentação.

As simulações foram realizadas considerando uma coluna de destilação com 15 estágios, com alimentação localizada no sétimo estágio. A coluna opera com um condensador total e um refeedor parcial e a alimentação é considerada líquido saturado. As especificações da coluna estão listadas na Tabela 4.5. O método LAR foi utilizado com $m = 6, 8, 10$ e 12 e uma solução de referência usando o método WH foi calculada usando os 100 pseudocomponentes.

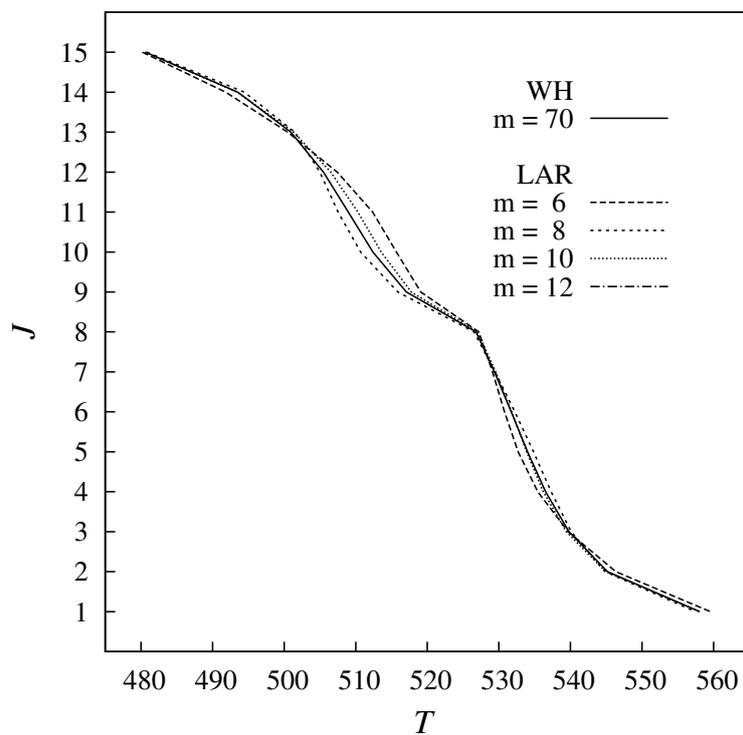
Tabela 4.5: Especificações da coluna. Exemplo 2.

Número de estágios	15	
Estágio com alimentação	11	
Vazão da alimentação	100	Kmol h ⁻¹
Razão de refluxo	1.2	
Pressão da coluna	3	bar
Vazão do produto de fundo	60	Kmol h ⁻¹

Uma comparação entre os resultados para os perfis de temperatura e vazão molar das correntes de líquido e vapor dos estágios obtidos por meio dos métodos LAR e WH é ilustrada nas Figs. 4.5 e 4.6. Os resultados apresentados nessa figura mos-

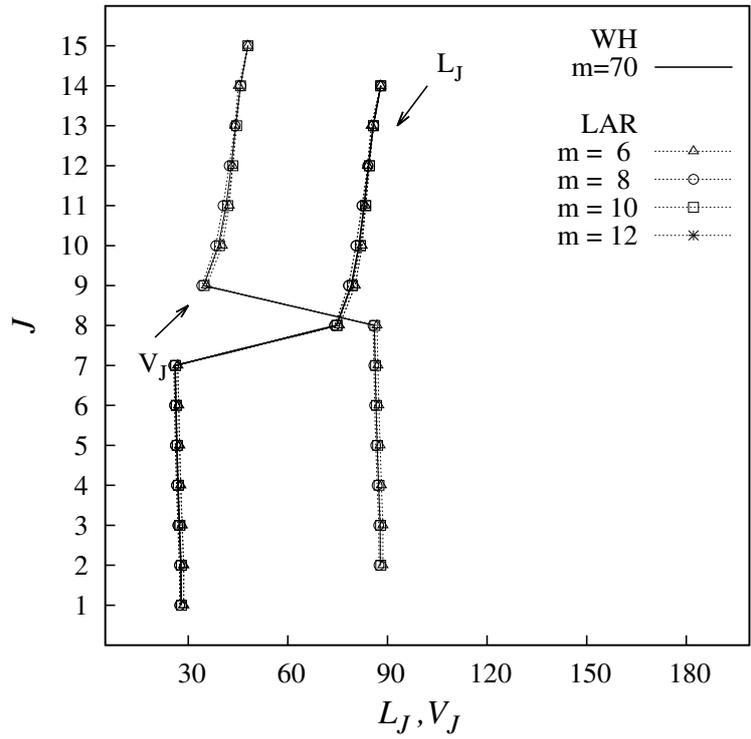


(a)

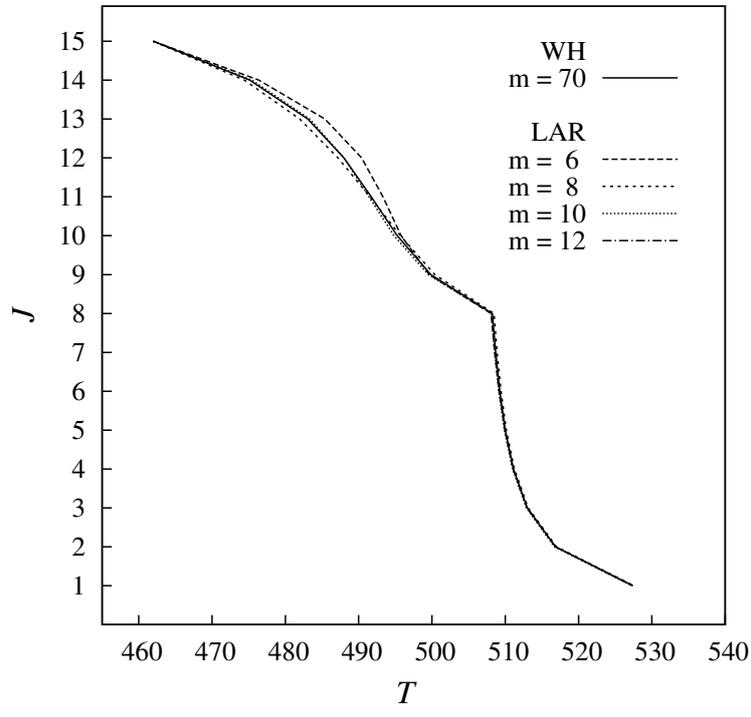


(b)

Figura 4.5: Perfis de temperatura e vazão molar para as simulações do exemplo 2 usando o modelo ideal (Lei de Raoult).



(a)



(b)

Figura 4.6: Perfis de temperatura e vazão molar para as simulações do exemplo 2 usando o modelo não ideal (equação de estado SRK).

tram uma boa convergência do método LAR. Os erros nestas variáveis são listados na Tab. 4.6 e mostram que esta mistura com muitos componentes pôde ser bem representada no método LAR com apenas 10 pseudocomponentes, apresentando um erro relativo máximo nessas variáveis de 4.4%. Isto representa redução de uma ordem de grandeza no número de pseudocomponentes. Nas Tabelas (4.7) e (4.8) estão

Tabela 4.6: Exemplo 2. Erros máximos absoluto e relativo para temperatura e vazões molares dos estágios.

m	T (K)		V (kmol h ⁻¹)		L (kmolh ⁻¹)	
	$A_e\%$	$R_e\%$	$A_e\%$	$R_e\%$	$A_e\%$	$R_e\%$
Equilíbrio de fases ideal						
6	5.270	6.440	6.450	1.060	11.268	15.386
8	3.410	3.750	3.750	0.670	5.764	8.591
10	1.710	1.940	1.940	0.334	3.343	4.444
12	1.350	0.960	0.930	0.265	1.148	2.131
Equilíbrio de fases não ideal						
6	6.470	2.990	2.990	1.316	3.555	6.864
8	2.420	1.200	1.200	0.496	3.238	3.071
10	1.080	0.890	0.890	0.224	1.611	2.150
12	0.450	0.470	0.470	0.091	0.577	1.135

listados os resultados para pressão de bolha e de orvalho para as correntes líquidas calculadas na temperatura do estágio utilizando os métodos LAR e WH, ambos considerando o modelo de equilíbrio de fases não ideal. Essas tabelas também incluem os erros máximos relativos entre as metodologias LAR e WH para essas variáveis. Uma análise dessas tabelas indica que os resultados preditos com o método LAR com 10 pseudocomponentes podem aproximar as propriedades destas misturas com um erro máximo relativo de 3%.

Um inconveniente intrínseco à quadratura Gaussiana tradicional é que seus pseudocomponentes são sempre fixos ao longo de todos os estágios. Desta maneira, quando a separação é realizada, alguns pseudocomponentes pesados também são calculados nos últimos estágios da coluna, ainda que eles não estejam mais presentes na corrente de topo, o que pode acarretar erros de arredondamento ao longo das iterações de cálculo da coluna (BRIESEN e MARQUARDT, 2004b).

Por outro lado, o método LAR permite que cada estágio tenha seus próprios pseudocomponentes adaptados de forma a reproduzir o comportamento específico

das fases para o estágio de forma otimizada. Durante os cálculos de mistura e/ou *flash* é possível determinar a melhor caracterização para cada corrente, de acordo com as variações na composição. Consequentemente, a composição não é representada com os mesmos pseudocomponentes para cada estágio da coluna.

Com o objetivo de ilustrar estes aspectos, foram representados na Fig. 4.7 os pseudocomponentes das correntes de líquido e vapor que deixam os estágios 1, 8 e 14. Pode-se observar que há um aumento dos pseudocomponentes leves refinados no topo da coluna e dos pseudocomponentes pesados na parte inferior da mesma. Uma análise da Fig. 4.7 revela que as massas molares dos pseudocomponentes foram adaptadas ao longo dos estágios da coluna. Nas Tabs. 4.9 e 4.10 estão listadas as distribuições de massa molar e fração molar de líquido e vapor para todos os estágios da coluna. Pode ser visto que cada estágio possui sua própria caracterização obtida de forma ótima por meio do novo método desenvolvido.

Tabela 4.7: Convergência para diferentes discretizações. Exemplo 2, equilíbrio não ideal.

Estágio	Pressão de bolha (bar)				
	m				WH
	6	8	10	12	70
14	3.8085	3.9907	3.8478	3.9135	3.8963
13	3.7193	4.1072	3.9213	3.9793	3.9727
12	3.7258	4.1718	4.0517	4.0542	4.0690
11	3.8496	4.2322	4.2229	4.1627	4.1947
10	4.1249	4.3417	4.4221	4.3319	4.3672
9	4.5738	4.5995	4.7046	4.6312	4.6547
8	5.3237	5.2820	5.3366	5.3053	5.3159
7	5.2903	5.2209	5.2863	5.2534	5.2640
6	5.2416	5.1540	5.2308	5.1952	5.2061
5	5.1727	5.0821	5.1677	5.1289	5.1400
4	5.0800	5.0057	5.0937	5.0521	5.0637
3	4.9703	4.9254	5.0082	4.9656	4.9772
2	4.8885	4.8557	4.9303	4.8898	4.9007
1	5.0383	4.9535	5.0148	4.9857	4.9939
$R_{e,max}$ %	8.4354	3.3863	1.2940	0.8092	—

Tabela 4.8: Convergência para diferentes discretizações. Exemplo 2, equilíbrio não ideal.

Estágio	Pressão de orvalho (bar)				
	m				WH
	6	8	10	12	70
15	2.3018	2.1683	2.2709	2.2235	2.2357
14	2.4692	2.1204	2.2449	2.2172	2.2145
13	2.5107	2.1734	2.1941	2.2336	2.2089
12	2.3950	2.1966	2.1072	2.1971	2.1618
11	2.1425	2.1477	2.0071	2.0981	2.0690
10	1.8239	1.9745	1.8591	1.9101	1.8982
9	1.4441	1.5667	1.5273	1.5355	1.5343
8	0.8429	0.8816	0.8901	0.8938	0.8684
7	0.8530	0.8949	0.9010	0.9052	0.8799
6	0.8674	0.9106	0.9148	0.9200	0.8943
5	0.8877	0.9304	0.9333	0.9395	0.9134
4	0.9160	0.9582	0.9606	0.9679	0.9410
3	0.9568	1.0023	1.0044	1.0115	0.9848
2	1.0209	1.0754	1.0782	1.0845	1.0579
1	1.0660	1.1141	1.1271	1.1291	1.1020
$R_{e,max} \%$	13.6647	4.2497	2.9907	2.9220	—

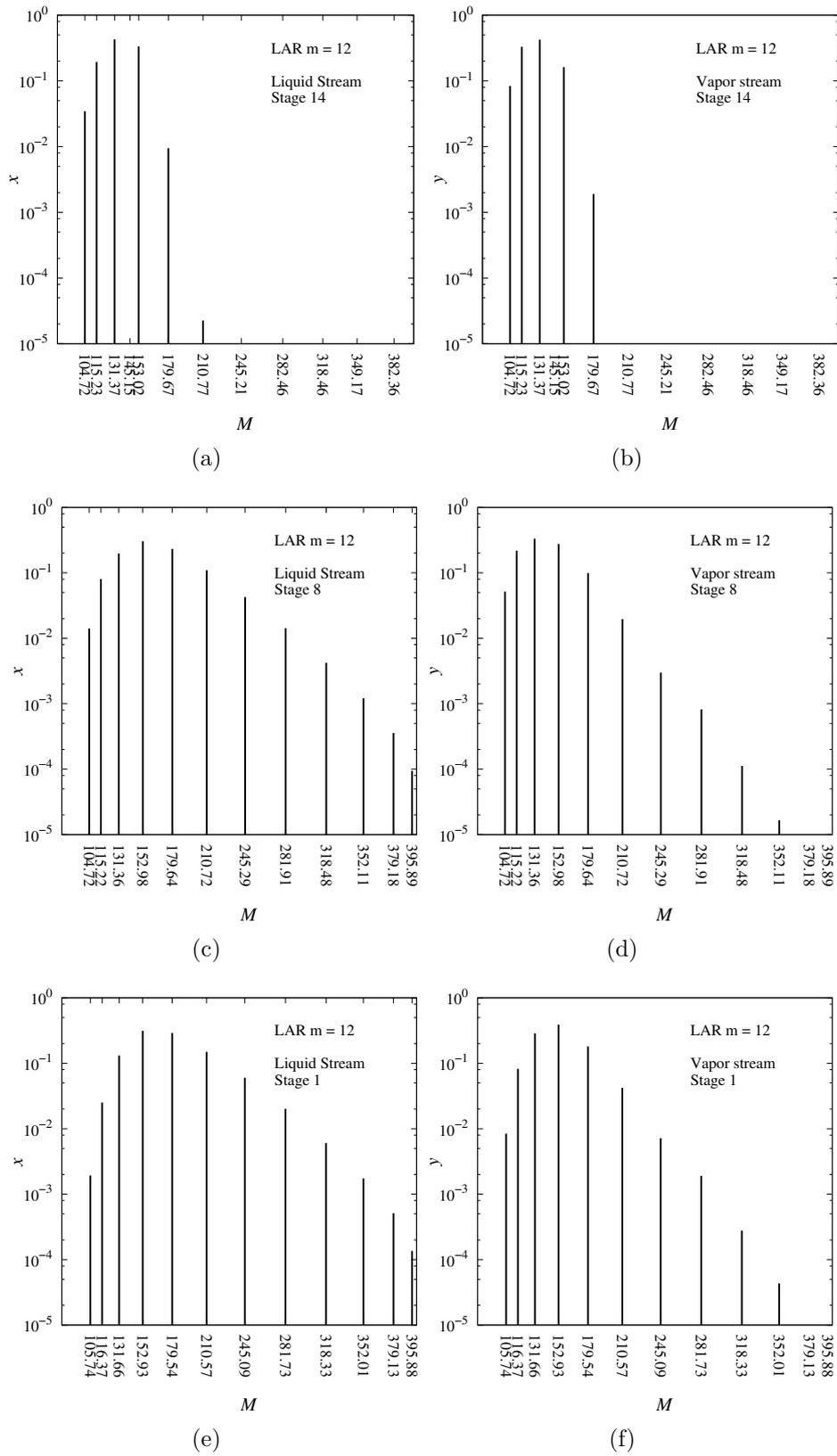


Figura 4.7: Distribuições discretas das correntes de líquido e vapor do primeiro, oitavo e décimo quarto estágio.

Tabela 4.9: Exemplo 2 com equilíbrio de fases não ideal. Fração molar dos pseudocomponentes na corrente líquida.

N	Pseudocomponentes											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
15	8.36×10^{-2}	3.30×10^{-1}	4.23×10^{-1}	2.68×10^{-6}	1.62×10^{-1}	1.91×10^{-3}	1.67×10^{-6}	6.00×10^{-10}	5.99×10^{-11}	6.93×10^{-14}	5.69×10^{-16}	1.71×10^{-18}
14	3.45×10^{-2}	1.94×10^{-1}	4.27×10^{-1}	3.56×10^{-6}	3.35×10^{-1}	9.45×10^{-3}	2.25×10^{-5}	2.36×10^{-8}	2.66×10^{-9}	6.49×10^{-12}	4.39×10^{-14}	3.78×10^{-16}
13	2.13×10^{-2}	1.34×10^{-1}	3.74×10^{-1}	4.46×10^{-1}	1.19×10^{-5}	2.42×10^{-2}	1.37×10^{-4}	3.89×10^{-7}	5.05×10^{-8}	2.67×10^{-10}	1.95×10^{-12}	2.25×10^{-14}
12	1.77×10^{-2}	1.10×10^{-1}	3.22×10^{-1}	4.99×10^{-1}	5.00×10^{-2}	6.85×10^{-4}	5.34×10^{-6}	9.00×10^{-7}	1.03×10^{-8}	2.24×10^{-9}	8.67×10^{-11}	2.15×10^{-12}
11	1.64×10^{-2}	1.00×10^{-1}	2.85×10^{-1}	5.05×10^{-1}	9.09×10^{-2}	3.06×10^{-3}	6.51×10^{-5}	1.28×10^{-5}	3.49×10^{-7}	1.31×10^{-8}	8.42×10^{-10}	9.20×10^{-11}
10	1.57×10^{-2}	9.38×10^{-2}	2.56×10^{-1}	4.73×10^{-1}	1.48×10^{-1}	1.23×10^{-2}	7.02×10^{-4}	1.63×10^{-4}	9.99×10^{-6}	7.49×10^{-7}	8.06×10^{-8}	1.19×10^{-8}
9	1.50×10^{-2}	8.82×10^{-2}	2.29×10^{-1}	4.07×10^{-1}	2.10×10^{-1}	4.21×10^{-2}	6.39×10^{-3}	1.76×10^{-3}	2.40×10^{-4}	3.56×10^{-5}	6.37×10^{-6}	1.26×10^{-6}
8	1.41×10^{-2}	8.05×10^{-2}	1.97×10^{-1}	3.04×10^{-1}	2.32×10^{-1}	1.10×10^{-1}	4.25×10^{-2}	1.42×10^{-2}	4.21×10^{-3}	1.21×10^{-3}	3.56×10^{-4}	9.44×10^{-5}
7	1.23×10^{-2}	7.82×10^{-2}	1.99×10^{-1}	3.05×10^{-1}	2.33×10^{-1}	1.10×10^{-1}	4.25×10^{-2}	1.42×10^{-2}	4.21×10^{-3}	1.21×10^{-3}	3.56×10^{-4}	9.42×10^{-5}
6	1.06×10^{-2}	7.46×10^{-2}	2.02×10^{-1}	3.07×10^{-1}	2.33×10^{-1}	1.10×10^{-1}	4.26×10^{-2}	1.42×10^{-2}	4.22×10^{-3}	1.21×10^{-3}	3.56×10^{-4}	9.41×10^{-5}
5	9.11×10^{-3}	7.04×10^{-2}	2.04×10^{-1}	3.11×10^{-1}	2.34×10^{-1}	1.10×10^{-1}	4.25×10^{-2}	1.42×10^{-2}	4.20×10^{-3}	1.21×10^{-3}	3.54×10^{-4}	9.37×10^{-5}
4	7.49×10^{-3}	6.41×10^{-2}	2.04×10^{-1}	3.17×10^{-1}	2.35×10^{-1}	1.10×10^{-1}	4.25×10^{-2}	1.42×10^{-2}	4.20×10^{-3}	1.21×10^{-3}	3.53×10^{-4}	9.34×10^{-5}
3	5.85×10^{-3}	5.57×10^{-2}	1.99×10^{-1}	3.27×10^{-1}	2.40×10^{-1}	1.10×10^{-1}	4.24×10^{-2}	1.41×10^{-2}	4.18×10^{-3}	1.20×10^{-3}	3.52×10^{-4}	9.29×10^{-5}
2	4.00×10^{-3}	4.33×10^{-2}	1.81×10^{-1}	3.37×10^{-1}	2.56×10^{-1}	1.15×10^{-1}	4.33×10^{-2}	1.43×10^{-2}	4.21×10^{-3}	1.20×10^{-3}	3.52×10^{-4}	9.30×10^{-5}
1	1.93×10^{-3}	2.51×10^{-2}	1.32×10^{-1}	3.13×10^{-1}	2.90×10^{-1}	1.49×10^{-1}	6.01×10^{-2}	2.01×10^{-2}	6.04×10^{-3}	1.74×10^{-3}	5.12×10^{-4}	1.36×10^{-4}

Tabela 4.10: Exemplo 2 com equilíbrio de fases não ideal. Massa molar dos pseudocomponentes na corrente líquida.

N	Pseudocomponentes											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
15	104.72	115.23	131.37	141.84	153.02	179.67	210.77	245.15	282.40	317.13	343.06	379.32
14	104.72	115.23	131.37	145.15	153.02	179.67	210.77	245.21	282.46	318.46	349.17	382.36
13	104.72	115.23	131.37	153.02	155.67	179.67	210.77	245.28	282.52	319.41	355.55	388.31
12	104.72	115.23	131.37	153.01	179.67	210.77	245.28	281.89	314.02	328.16	360.73	390.87
11	104.72	115.23	131.37	153.01	179.67	210.77	245.35	281.97	318.53	352.11	379.08	395.83
10	104.72	115.23	131.37	153.01	179.68	210.78	245.35	281.97	318.53	352.13	379.16	395.88
9	104.72	115.23	131.38	153.01	179.68	210.78	245.35	281.97	318.53	352.15	379.19	395.89
8	104.72	115.22	131.36	152.98	179.64	210.72	245.29	281.91	318.48	352.11	379.18	395.89
7	104.84	115.31	131.32	152.94	179.59	210.65	245.21	281.84	318.42	352.07	379.16	395.88
6	104.97	115.40	131.26	152.85	179.48	210.51	245.06	281.70	318.31	352.00	379.12	395.88
5	105.17	115.62	131.32	152.86	179.48	210.52	245.06	281.70	318.31	352.00	379.12	395.88
4	105.35	115.82	131.35	152.81	179.41	210.41	244.94	281.59	318.22	351.94	379.09	395.87
3	105.57	116.11	131.50	152.86	179.46	210.45	244.97	281.63	318.25	351.96	379.10	395.87
2	105.74	116.37	131.66	152.93	179.54	210.57	245.09	281.73	318.33	352.01	379.13	395.88
1	105.74	116.37	131.66	152.93	179.54	210.57	245.09	281.73	318.33	352.01	379.13	395.88

4.3 Adaptação do Número de Pseudocomponentes

É importante ressaltar que, embora as correntes tenham sido recharacterizadas, os números de pseudocomponentes foram mantidos constantes para todas as correntes da coluna. Entretanto, o método LAR é capaz de recharacterizar uma mistura com um número menor de pseudocomponentes. Esta funcionalidade pode ser utilizada para eliminar pseudocomponentes que possuam fração molar muito pequena e que são potenciais causadores de erros numéricos de truncamento.

Essa recharacterização pode ocorrer após os cálculos de *flash*. A presença de pseudocomponentes nas correntes de líquido e vapor com fração molar menor que um critério pré-estabelecido pode ser facilmente verificada. Desta forma, existindo este tipo de componente em uma das correntes, a mesma é recharacterizada. Isto consiste em calcular os $2m$ primeiros momentos da caracterização atual pela Eq. 3.15 e, então, usá-los no PDA para calcular os novos $m - 1$ pseudocomponentes.

Utilizando o exemplo 2, com $m = 12$, três simulações foram realizadas usando 10^{-6} , 10^{-7} , 10^{-8} como valores limites para o critério de recharacterização. Os resultados apresentados indicam que esta recharacterização pode ser utilizada com sucesso na redução do número de pseudocomponentes das correntes. Ainda que a recharacterização resulte em uma redução do número de pseudocomponentes, os valores obtidos para as propriedades integradas como, por exemplo, a pressão do ponto de bolha, não resulta em perda apreciável de acurácia. Isto pode ser visto nas Tabelas 4.11 e 4.12 onde estão listados os números de pseudocomponentes, a pressão de bolha das correntes de vapor e o erro máximo relativo para esta propriedade em cada simulação, com e sem adaptação do número de pseudocomponentes usando um limite de fração molar de 10^{-7} .

Uma análise dos resultados listados na Tab. 4.12 mostrou uma redução acentuada, de até 50%, no número de pseudocomponentes e uma redução de aproximadamente 12% no erro relativo máximo da pressão do ponto de bolha. Esses resultados

mostram que a recharacterização numérica pode realmente reduzir os erros de arredondamento numérico, oriundos dos pseudocomponentes com fração molar muito pequena.

Dois aspectos importantes em relação à recharacterização podem ser vistos nas Tabelas 4.13 a 4.16. O primeiro é a adaptação das massas molares dos pseudocomponentes ao longo dos estágios, e o segundo é a grande redução no número de pseudocomponentes.

Tabela 4.11: Pressão de bolha sem recharacterização numérica

Estágio	Pressão de bolha (bar)												WH 70			
	m_0			6			8			10				12		
	m_f	PB	R_e	m_f	PB	R_e	m_f	PB	R_e	m_f	PB	R_e		m_f	PB	R_e
14	6	3.8085	2.252	8	3.9907	2.422	10	3.8478	1.244	12	3.9135	0.442	3.8963			
13	6	3.7193	6.379	8	4.1072	3.386	10	3.9213	1.294	12	3.9793	0.167	3.9727			
12	6	3.7258	8.435	8	4.1718	2.527	10	4.0517	0.426	12	4.0542	0.364	4.0690			
11	6	3.8496	8.227	8	4.2322	0.895	10	4.2229	0.673	12	4.1627	0.762	4.1947			
10	6	4.1249	5.548	8	4.3417	0.585	10	4.4221	1.257	12	4.3319	0.809	4.3672			
9	6	4.5738	1.738	8	4.5995	1.186	10	4.7046	1.072	12	4.6312	0.505	4.6547			
8	6	5.3237	0.147	8	5.2820	0.638	10	5.3366	0.388	12	5.3053	0.199	5.3159			
7	6	5.2903	0.499	8	5.2209	0.819	10	5.2863	0.424	12	5.2534	0.202	5.2640			
6	6	5.2416	0.682	8	5.1540	1.001	10	5.2308	0.475	12	5.1952	0.208	5.2061			
5	6	5.1727	0.636	8	5.0821	1.126	10	5.1677	0.539	12	5.1289	0.217	5.1400			
4	6	5.0800	0.323	8	5.0057	1.145	10	5.0937	0.593	12	5.0521	0.230	5.0637			
3	6	4.9703	0.139	8	4.9254	1.041	10	5.0082	0.623	12	4.9656	0.234	4.9772			
2	6	4.8885	0.248	8	4.8557	0.919	10	4.9303	0.605	12	4.8898	0.223	4.9007			
1	6	5.0383	0.889	8	4.9535	0.809	10	5.0148	0.419	12	4.9857	0.164	4.9939			
$R_{e,max}$ %			8.435			3.386			1.294			0.809	-			

Tabela 4.12: Pressão de bolha com recharacterização numérica: critério de $1.d-7$ nas frações molares.

Estágio	Pressão de bolha (bar)												WH 70
	m_0												
	6			8			10			12			
	m_f	PB	R_e	m_f	PB	R_e	m_f	PB	R_e	m_f	PB	R_e	70
14	3	3.8095	2.229	4	3.9919	2.453	5	3.8439	1.344	6	3.9191	0.586	3.8963
13	3	3.7195	6.372	4	4.1108	3.475	5	3.8983	1.874	7	3.9914	0.471	3.9727
12	4	3.7249	8.456	4	4.1762	2.635	6	4.0129	1.378	8	4.0679	0.027	4.0690
11	4	3.8474	8.279	5	4.2360	0.984	7	4.1832	0.275	9	4.1729	0.519	4.1947
10	5	4.1220	5.615	6	4.3439	0.534	8	4.3956	0.650	10	4.3361	0.713	4.3672
9	5	4.5717	1.783	7	4.6002	1.171	9	4.6942	0.849	11	4.6306	0.518	4.6547
8	6	5.3231	0.135	8	5.2819	0.640	10	5.3349	0.358	12	5.3040	0.223	5.3159
7	6	5.2896	0.486	8	5.2207	0.822	10	5.2850	0.400	12	5.2519	0.230	5.2640
6	6	5.2410	0.670	8	5.1538	1.005	10	5.2300	0.459	12	5.1934	0.243	5.2061
5	6	5.1721	0.624	8	5.0818	1.132	10	5.1674	0.533	12	5.1268	0.257	5.1400
4	6	5.0794	0.310	8	5.0054	1.151	10	5.0940	0.598	12	5.0497	0.277	5.0637
3	6	4.9697	0.152	8	4.9250	1.049	10	5.0092	0.643	12	4.9619	0.308	4.9772
2	6	4.8880	0.259	8	4.8552	0.929	10	4.9326	0.652	12	4.8855	0.311	4.9007
1	6	5.0382	0.887	8	4.9526	0.827	10	5.0205	0.532	12	4.9802	0.274	4.9939
$R_{e,max}\%$			8.456			3.475			1.874			0.713	-

Tabela 4.13: Exemplo 2: equilíbrio de fases não ideal e adaptação do número de pseudocomponentes (critério de 10^{-7} nas frações molares). Frações molares dos pseudocomponentes nas correntes líquidas.

Estágio	Pseudocomponentes												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
15	9.19×10^{-2}	3.45×10^{-1}	4.19×10^{-1}	1.43×10^{-1}	1.22×10^{-3}	3.40×10^{-7}							
14	4.10×10^{-2}	2.10×10^{-1}	4.35×10^{-1}	3.08×10^{-1}	6.20×10^{-3}	2.42×10^{-6}							
13	2.43×10^{-2}	1.45×10^{-1}	3.88×10^{-1}	4.25×10^{-1}	1.75×10^{-2}	5.35×10^{-5}	2.34×10^{-8}						
12	2.00×10^{-2}	1.19×10^{-1}	3.36×10^{-1}	4.86×10^{-1}	3.87×10^{-2}	3.70×10^{-4}	1.07×10^{-6}	3.60×10^{-9}					
11	1.89×10^{-2}	1.08×10^{-1}	2.96×10^{-1}	5.00×10^{-1}	7.43×10^{-2}	1.93×10^{-3}	2.46×10^{-5}	6.91×10^{-7}	3.88×10^{-9}				
10	1.85×10^{-2}	1.03×10^{-1}	2.67×10^{-1}	4.74×10^{-1}	1.28×10^{-1}	8.86×10^{-3}	3.86×10^{-4}	4.38×10^{-5}	1.55×10^{-6}	5.91×10^{-8}			
9	1.55×10^{-2}	9.05×10^{-2}	2.35×10^{-1}	4.14×10^{-1}	1.97×10^{-1}	3.94×10^{-2}	6.29×10^{-3}	1.89×10^{-3}	2.81×10^{-4}	4.19×10^{-5}	7.16×10^{-6}	1.40×10^{-6}	
8	1.42×10^{-2}	8.12×10^{-2}	1.99×10^{-1}	3.07×10^{-1}	2.28×10^{-1}	1.08×10^{-1}	4.23×10^{-2}	1.42×10^{-2}	4.20×10^{-3}	1.21×10^{-3}	3.55×10^{-4}	9.41×10^{-5}	
7	1.26×10^{-2}	7.92×10^{-2}	2.01×10^{-1}	3.08×10^{-1}	2.28×10^{-1}	1.08×10^{-1}	4.22×10^{-2}	1.41×10^{-2}	4.19×10^{-3}	1.21×10^{-3}	3.54×10^{-4}	9.39×10^{-5}	
6	1.12×10^{-2}	7.69×10^{-2}	2.04×10^{-1}	3.10×10^{-1}	2.28×10^{-1}	1.08×10^{-1}	4.19×10^{-2}	1.40×10^{-2}	4.16×10^{-3}	1.20×10^{-3}	3.52×10^{-4}	9.34×10^{-5}	
5	9.66×10^{-3}	7.28×10^{-2}	2.06×10^{-1}	3.14×10^{-1}	2.29×10^{-1}	1.08×10^{-1}	4.18×10^{-2}	1.40×10^{-2}	4.15×10^{-3}	1.19×10^{-3}	3.51×10^{-4}	9.30×10^{-5}	
4	8.18×10^{-3}	6.72×10^{-2}	2.06×10^{-1}	3.19×10^{-1}	2.30×10^{-1}	1.07×10^{-1}	4.16×10^{-2}	1.39×10^{-2}	4.12×10^{-3}	1.18×10^{-3}	3.49×10^{-4}	9.25×10^{-5}	
3	6.45×10^{-3}	5.88×10^{-2}	2.01×10^{-1}	3.29×10^{-1}	2.35×10^{-1}	1.08×10^{-1}	4.16×10^{-2}	1.39×10^{-2}	4.11×10^{-3}	1.18×10^{-3}	3.47×10^{-4}	9.21×10^{-5}	
2	4.38×10^{-3}	4.59×10^{-2}	1.84×10^{-1}	3.39×10^{-1}	2.51×10^{-1}	1.14×10^{-1}	4.26×10^{-2}	1.42×10^{-2}	4.15×10^{-3}	1.19×10^{-3}	3.48×10^{-4}	9.23×10^{-5}	
1	2.13×10^{-3}	2.68×10^{-2}	1.34×10^{-1}	3.16×10^{-1}	2.86×10^{-1}	1.47×10^{-1}	5.93×10^{-2}	1.99×10^{-2}	5.96×10^{-3}	1.72×10^{-3}	5.07×10^{-4}	1.35×10^{-4}	

Tabela 4.14: Exemplo 2: equilíbrio de fases não ideal e adaptação do número de pseudocomponentes (critério de 10^{-7} nas frações molares).
Massas molares dos pseudocomponentes nas correntes líquidas.

Estágio	Pseudocomponentes												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
15	104.98	115.88	132.40	154.42	182.02	220.20							
14	105.18	116.19	132.59	154.52	182.46	227.04							
13	105.07	116.02	132.48	154.45	182.10	217.79	289.71						
12	105.03	115.96	132.43	154.42	181.97	216.42	281.07	334.10					
11	105.08	116.06	132.52	154.46	182.01	216.33	273.84	315.30	372.32				
10	105.13	116.21	132.71	154.58	182.17	216.27	265.34	301.53	347.60	387.67			
9	104.79	115.44	131.82	153.89	180.78	211.45	244.32	279.84	315.49	349.66	377.78	395.49	
8	104.74	115.29	131.52	153.37	180.04	210.95	245.40	281.97	318.54	352.17	379.21	395.89	
7	104.89	115.43	131.54	153.36	180.03	210.93	245.39	281.96	318.54	352.17	379.21	395.89	
6	105.10	115.68	131.66	153.45	180.16	211.09	245.56	282.12	318.66	352.25	379.25	395.90	
5	105.32	115.92	131.71	153.43	180.13	211.07	245.54	282.10	318.65	352.24	379.24	395.90	
4	105.58	116.24	131.84	153.44	180.15	211.12	245.61	282.16	318.70	352.28	379.26	395.91	
3	105.81	116.56	131.99	153.41	180.08	211.04	245.54	282.10	318.66	352.25	379.25	395.90	
2	105.97	116.80	132.15	153.43	180.04	211.02	245.54	282.11	318.67	352.26	379.25	395.90	
1	105.97	116.80	132.15	153.43	180.04	211.02	245.54	282.11	318.67	352.26	379.25	395.90	

Tabela 4.15: Exemplo 2: equilíbrio de fases não ideal e adaptação do número de pseudocomponentes (critério de 10^{-7} nas frações molares).
Frações molares dos pseudocomponentes nas correntes de vapor.

Nest	Pseudocomponentes											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
14	9.18×10^{-2}	3.44×10^{-1}	4.19×10^{-1}	1.43×10^{-1}	1.22×10^{-3}	3.35×10^{-7}						
13	6.34×10^{-2}	2.71×10^{-1}	4.29×10^{-1}	2.33×10^{-1}	4.07×10^{-3}	5.22×10^{-6}	3.40×10^{-10}					
12	5.47×10^{-2}	2.38×10^{-1}	4.04×10^{-1}	2.93×10^{-1}	1.01×10^{-2}	4.05×10^{-5}	2.51×10^{-8}	4.94×10^{-10}				
11	5.23×10^{-2}	2.24×10^{-1}	3.78×10^{-1}	3.24×10^{-1}	2.13×10^{-2}	2.40×10^{-4}	9.10×10^{-7}	9.17×10^{-8}	1.37×10^{-10}			
10	5.16×10^{-2}	2.19×10^{-1}	3.58×10^{-1}	3.30×10^{-1}	4.02×10^{-2}	1.24×10^{-3}	2.07×10^{-5}	4.31×10^{-6}	5.48×10^{-8}	5.63×10^{-10}		
9	5.13×10^{-2}	2.17×10^{-1}	3.44×10^{-1}	3.14×10^{-1}	6.77×10^{-2}	5.51×10^{-3}	3.16×10^{-4}	7.86×10^{-5}	4.14×10^{-6}	2.16×10^{-7}	1.51×10^{-8}	
8	5.21×10^{-2}	2.19×10^{-1}	3.35×10^{-1}	2.75×10^{-1}	9.61×10^{-2}	1.93×10^{-2}	2.96×10^{-3}	8.17×10^{-4}	1.12×10^{-4}	1.65×10^{-5}	2.96×10^{-6}	5.86×10^{-7}
7	4.61×10^{-2}	2.14×10^{-1}	3.41×10^{-1}	2.79×10^{-1}	9.71×10^{-2}	1.95×10^{-2}	2.99×10^{-3}	8.25×10^{-4}	1.13×10^{-4}	1.67×10^{-5}	3.00×10^{-6}	5.94×10^{-7}
6	4.10×10^{-2}	2.08×10^{-1}	3.48×10^{-1}	2.83×10^{-1}	9.78×10^{-2}	1.96×10^{-2}	3.00×10^{-3}	8.29×10^{-4}	1.14×10^{-4}	1.69×10^{-5}	3.04×10^{-6}	6.03×10^{-7}
5	3.55×10^{-2}	1.97×10^{-1}	3.54×10^{-1}	2.90×10^{-1}	9.97×10^{-2}	2.00×10^{-2}	3.07×10^{-3}	8.44×10^{-4}	1.16×10^{-4}	1.73×10^{-5}	3.11×10^{-6}	6.18×10^{-7}
4	3.02×10^{-2}	1.83×10^{-1}	3.59×10^{-1}	3.01×10^{-1}	1.03×10^{-1}	2.05×10^{-2}	3.15×10^{-3}	8.64×10^{-4}	1.19×10^{-4}	1.78×10^{-5}	3.21×10^{-6}	6.39×10^{-7}
3	2.42×10^{-2}	1.62×10^{-1}	3.58×10^{-1}	3.20×10^{-1}	1.09×10^{-1}	2.17×10^{-2}	3.33×10^{-3}	9.09×10^{-4}	1.26×10^{-4}	1.89×10^{-5}	3.41×10^{-6}	6.80×10^{-7}
2	1.70×10^{-2}	1.32×10^{-1}	3.43×10^{-1}	3.52×10^{-1}	1.26×10^{-1}	2.49×10^{-2}	3.80×10^{-3}	1.02×10^{-3}	1.42×10^{-4}	2.14×10^{-5}	3.89×10^{-6}	7.78×10^{-7}
1	9.22×10^{-3}	8.69×10^{-2}	2.89×10^{-1}	3.88×10^{-1}	1.76×10^{-1}	4.11×10^{-2}	7.00×10^{-3}	1.87×10^{-3}	2.73×10^{-4}	4.26×10^{-5}	7.90×10^{-6}	1.60×10^{-6}

Tabela 4.16: Exemplo 2: equilíbrio de fases não ideal e adaptação do número de pseudocomponentes (critério de 10^{-7} nas frações molares).
Massas molares dos pseudocomponentes nas correntes de vapor.

Nest	Pseudocomponentes											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
14	104.98	115.88	132.40	154.42	182.02	220.30						
13	104.99	115.89	132.40	154.42	181.95	216.05	290.20					
12	104.91	115.76	132.29	154.36	181.76	214.92	279.09	313.91				
11	104.88	115.67	132.19	154.29	181.59	214.22	268.16	297.56	357.13			
10	104.84	115.58	132.06	154.17	181.34	213.28	255.72	287.73	334.67	382.62		
9	104.79	115.45	131.83	153.91	180.86	211.97	247.57	282.89	322.71	362.10	391.80	
8	104.74	115.29	131.52	153.37	180.04	210.95	245.40	281.97	318.54	352.17	379.21	395.89
7	104.89	115.43	131.54	153.36	180.03	210.93	245.39	281.96	318.54	352.17	379.21	395.89
6	105.10	115.68	131.66	153.45	180.16	211.09	245.56	282.12	318.66	352.25	379.25	395.90
5	105.32	115.92	131.71	153.43	180.13	211.07	245.54	282.10	318.65	352.24	379.24	395.90
4	105.58	116.24	131.84	153.44	180.15	211.12	245.61	282.16	318.70	352.28	379.26	395.91
3	105.81	116.56	131.99	153.41	180.08	211.04	245.54	282.10	318.66	352.25	379.25	395.90
2	105.97	116.80	132.15	153.43	180.04	211.02	245.54	282.11	318.67	352.26	379.25	395.90
1	105.97	116.80	132.15	153.43	180.04	211.02	245.54	282.11	318.67	352.26	379.25	395.90

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

5.1 Conclusões

Neste trabalho desenvolveu-se um novo método para a simulação da destilação de misturas complexas utilizando o método dos momentos fechado por quadratura, visando à caracterização adaptativa das correntes da coluna. Esse método baseou-se na modificação do algoritmo MSEQ, que consiste em um procedimento iterativo de cálculos dos estágios por meio de operações de mistura e *flashes*.

Os resultados obtidos pelo novo método, chamado de LAR, para as temperaturas, para as vazões molares e para as pressões dos pontos de bolha e de orvalho das correntes de todos os estágios mostraram boa concordância com os resultados obtidos pelo método do ponto de bolha de WANG e HENKE (1966) usando pseudocomponentes obtidos por meio do método de LIU e WONG (1997). No entanto, o novo método permitiu uma redução de quase uma ordem de grandeza no número de pseudocomponentes, sem exibir perda apreciável da acurácia.

O resultados de comparação, utilizando modelos de equilíbrio de fases ideal e não ideal, mostraram que o método é suficientemente independente do modelo termodinâmico empregado, apresentando uma boa convergência na simulação da destilação de misturas contínuas e misturas com muitos componentes.

As características mais relevantes do método LAR são: a acurácia superior, a caracterização pseudocomponente adaptativa de cada corrente, incluindo a adaptação

do seu número de pseudocomponentes e sua habilidade de lidar com distribuições de frações molares contínuas e discretas. Além disso, durante a simulação, é necessário apenas o cálculo das propriedades termodinâmicas de poucos pseudocomponentes que caracterizam cada corrente. Uma vez que o método é baseado na abordagem pseudocomponente, os códigos *in-house* e os programas comerciais existentes podem ser facilmente adaptados para o uso deste novo método. Além disso, este método torna possível a aplicação de modelos CFD e técnicas de otimização aos processos de separação com estágios de equilíbrio envolvendo misturas contínuas ou com muitos componentes.

Portanto, a possibilidade de realização de simulações da destilação de misturas complexas de forma adaptativa e sequencial pode ser vista como uma das principais contribuições deste trabalho.

5.2 Sugestões

A partir dos resultados apresentados, são sugeridos os alguns passos para trabalhos futuros. Em relação a novas aplicações associadas ao desenvolvimento do método implementado, sugere-se:

- aplicação a outros processos de separação de misturas que usam equipamentos com múltiplos estágios como, por exemplo, colunas absorvedoras, de esgotamento e extração;
- simulações de processos de separação de misturas semicontínuas;
- realização de simulações CFD para colunas de destilação utilizando as caracterizações reduzidas obtidas pelo método LAR;
- aplicação em processos de separação envolvendo outros tipos de misturas complexas como, por exemplo, soluções poliméricas.

Em relação ao aprimoramento do método desenvolvido, alguns pontos que merecem ser estudados com mais detalhes são:

- otimização dos procedimentos de adaptação numérica e análise de convergência;
- extensão do método para casos que necessitem de mais de uma variável de caracterização.

Referências Bibliográficas

- ABADIE, E., 2002, *Processos de Refinação*. Brasil, RJ, Petrobras.
- ABRAHAM, R., MARSDEN, J. E., RATIU, T., 1988, *Manifolds, Tensor Analysis, and Applications*. 2 ed. New York, Springer-Verlag.
- ANDERKO, A., 1990, “Equation-of-state method for the modelling of phase equilibria”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 61, n. 1-2, pp. 145–225.
- ANNESINI, M., GIONA, M., GIRONI, F., 1994, “Continuous model for complex mixture adsorption”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 33, n. 11, pp. 2764–2770.
- ARAÚJO, L., CARVALHO, F., STRAGEVITCH, L., 1990, “Aplicação da termodinâmica contínua na modelagem da pressão de vapor da gasolina automotiva”. In: *2º Congresso nacional em P&D em petróleo e gás natural*, p. 3.
- ARIAS-ZUGASTI, M., ROSNER, D., 2003, “Multicomponent fuel droplet vaporization and combustion using spectral theory for a continuous mixture”, *Combustion and Flame*, v. 135, n. 3, pp. 271–284.
- ARIS, R., GAVALAS, G., 1966, “On the theory of reactions in continuous mixtures”, *Philosophical transactions of the royal society of london, Series A - Mathematical and Physical Sciences*, v. 2605, n. 1112, pp. 351–393.

- BACAUD, R., ROULEAU, L., 1996, “Modeling simulated distillation: a tool for the evaluation of hydroconverted petroleum residues”, *Energy & Fuels*, v. 10, n. 4, pp. 915–920.
- BAER, U., BROWARZIK, D., KEHLEN, H., 1997, “Thermodynamics of semicontinuous mixtures using equations of state with group contributions”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 127, n. 1-2, pp. 29–44.
- BOLAÑOS, G., THIES, M., 1996, “Supercritical toluene-petroleum pitch mixtures: liquid-liquid equilibria and SAFT modeling”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 117, n. 1-2, pp. 273–280.
- BOVE, S., SOLBERG, T., HJERTAGER, B. H., 2005, “A novel algorithm for solving population balance equations: The parallel parent and daughter classes. Derivation, analysis and testing”, *Chemical Engineering Science*, v. 60, n. 5, pp. 1449–1464.
- BOWMAN, J., 1949, “Distillation of an indefinite number of components”, *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 41, n. 9, pp. 2004–2007.
- BRIANO, J., GLANDT, E., 1983, “Molecular thermodynamics of continuous mixtures”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 14, n. out., pp. 91–102.
- BRIESEN, H., 2002, *Adaptive composition representation for the simulation and optimization of multicomponent-mixture processes*. Tese de Doutorado, Aachen University, Germany.
- BRIESEN, H., MARQUARDT, W., 2003, “An adaptive multigrid method for steady-state simulation of petroleum mixture separation processes”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 42, n. 11, pp. 2334–2348.
- BRIESEN, H., MARQUARDT, W., 2004a, “Adaptive multigrid solution strategy for the dynamic simulation of petroleum mixture processes”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 29, n. 1, pp. 139–148.

- BRIESEN, H., MARQUARDT, W., 2004b, “New approach to refinery process simulation with adaptive composition representation”, *A.I.Ch.E. Journal*, v. 50, n. 3, pp. 633–645.
- BUENO, A., 2004, *Caracterização de Petróleo por Espectrometria no Infravermelho Próximo*. Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, IQ/UNICAMP, Brasil,RJ.
- CARDOSO, M., 1985, *Equilíbrio de Fases em Misturas Complexas de Hidrocarbonetos*. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, Brasil,RJ.
- CERIANI, R., MEIRELLES, A., 2006, “Simulation of continuous physical refiners for edible oil deacidification”, *Journal of Fluids Engineering*, v. 76, n. 3, pp. 261–271.
- CHACHAMOVITZ, J., 1993, *Simulação de Processos de Separação de Misturas Semicontínuas*. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, Brasil,RJ.
- CHAKRAVARTY, D., MATTHEWS, M., 1994, “An equation-of-state-based reservoir model incorporating continuous-mixture thermodynamics”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 33, n. 8, pp. 1962–1970.
- CHAO, K., SEADER, J., 1961, “A general correlation of vapor-liquid equilibria in hydrocarbon mixtures”, *A.I.Ch.E. Journal*, v. 7, n. 4, pp. 598–605.
- CHELUGET, E., BOKIS, C., WARDHAUGH, L., et al., 2002, “Modeling polyethylene fractionation using the perturbed-chain statistical associating fluid theory equation of state”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 41, n. 5, pp. 968–988.
- CHIMOWITZ, E., ANDERSON, T., MACCHIETTO, S., et al., 1983, “Local models for representing phase-equilibria in multicomponent, nonideal vapor

- liquid and liquid liquid-systema 1. Thermodynamic approximation functions”, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 22, n. 2, pp. 217–225.
- CHOI, J., BAE, Y., 2006, “Nematic-isotropic phase behaviours of polydisperse polymer/liquid crystal systems: Applicability of continuous thermodynamics”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 245, n. 2, pp. 102–108.
- CHOU, G., PRAUSNITZ, J., 1986, “Adiabatic flash calculations for continuous or semicontinuous mixtures using an equation of state”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 30, pp. 75–82.
- CHUNG, C.-B., RIGGS, J. B., 1995, “Dynamic simulation and nonlinear-model-based product quality control of a crude tower”, *AIChE Journal*, v. 41, n. 1, pp. 122–134.
- COTTERMAN, R., 1981, *Phase equilibria for complex fluid mixtures at high pressures. Development and application of continuous thermodynamics*. Tese de Doutorado, University of Florida, Florida, USA.
- COTTERMAN, R., PRAUSNITZ, J., 1985, “Flash calculations for continuous or semicontinuous mixtures using an equation of state”, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 24, n. 2, pp. 434–443.
- COTTERMAN, R., BENDER, R., PRAUSNITZ, J., 1985, “Phase equilibria for mixtures containing very many components. Development and application of continuous thermodynamics for chemical process design”, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 24, n. 1, pp. 194–203.
- COTTERMAN, R., CHOU, G., PRAUSNITZ, J., 1986, “Comments on flash calculations for continuous or semicontinuous mixtures using an equation of

- state”, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 25, n. 3, pp. 840–841.
- DEDONDER, T., 1931, *L’Affinité (Second partie, Ch. III)*. Paris, Gauthier-Villars.
- DU, P., MANSOORI, G., 1986, “Phase-equilibrium computational algorithms of continuous mixtures”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 30, n. (OCT), pp. 57–64.
- DUBRULLE, A., 1970, “A short note on implicit QL algorithm for symmetric tridiagonal matrices”, *Numerische Mathematik*, v. 15, n. 5, pp. 450–&.
- ECKERT, E., VANEK, T., 2005, “Extended utilization of the characterization of petroleum mixtures based on real components”, *Chemical Papers-Chemicke Zvesti*, v. 59, n. 6A, pp. 428–433.
- ECKERT, E., VANĚK, T., 2005, “New approach to the characterisation of petroleum mixtures used in the modelling of separation processes”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 30, n. 2, pp. 343–356.
- ECKERT, E., BELOHLAV, Z., VANEK, T., et al., 2007, “ANNmodelling of pyrolysis utilising the characterisation of atmospheric gas oil based on incomplete data”, *Chemical Engineering Science*, v. 62, n. 18-20, pp. 5021–5025.
- EDMISTER, W., 1955, “Improved integral technique for petroleum distillation”, *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 47, n. 9, pp. 1685–1690.
- ELVING, P., RUTNER, E., 1946, “Polarographic determination of acetaldehyde: application to routine determination in complex mixtures”, *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 18, n. 3, pp. 176–179.
- ESPÓSITO, R., CASTIER, M., TAVARES, F., 2000, “Phase equilibrium calculations for semicontinuous mixtures subject to gravitational fields”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 39, n. 11, pp. 4415–4421.

- FANG, W., LEI, Q., 2003, “Continuous thermodynamic correlation and calculation of vapor pressure and vapor-liquid equilibrium constant of hydrocarbon fuel fractions”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 213, n. 1-2, pp. 125–138.
- FARAH, M., 2006, *Caracterização de Frações de Petróleo pela Viscosidade*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, EQ/UFRJ, Brasil, RJ.
- FRÖBERG, C., 1966, *Introduction to numerical analysis*. Reading, Massachusetts, Addison-Wesley.
- FRIDAY, J., SMITH, B., 1964, “An analysis of the equilibrium stage separations problem - formulation and convergence”, *A.I.Ch.E. Journal*, v. 10, n. 5, pp. 698–707.
- GALOR, B., CULLINAN, H., GALLI, R., 1975, “New thermodynamic-transport theory for systems with continuous component density distributions”, *Chemical Engineering Science*, v. 30, n. 9, pp. 1085–1092.
- GANI, R., FREDENSLUND, A., 1987, “Thermodynamics of Petroleum Mixtures Containing Heavy Hydrocarbons: An Expert Tuning System”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 26, n. 7, pp. 1304–1312.
- GHOSH, A., TING, P., CHAPMAN, W., 2004, “Thermodynamic Stability Analysis and Pressure-Temperature Flash for Polydisperse Polymer Solutions”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 43, n. 19, pp. 6222–6230.
- GLINDEMANN, D., MASKOW, T., BROWARZIK, D., et al., 1997, “Role of azeotropy in characterization of complex hydrocarbon mixtures by true-boiling-point distillation”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 135, n. 2, pp. 149–167.
- GOMEZ-PRADO, J., ZHNAG, N., THEODOROPOULOS, C., 2008, “Characterisation of heavy petroleum fractions using modified molecular-type homologous series (MTHS) representation”, *Energy*, v. 33, n. 6, pp. 974–987.

- GORDON, R., 1968, "Error bounds in equilibrium statistical mechanics", *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*, v. 9, n. 5, pp. 655–633.
- GROSCH, R., BRIESEN, H., MARQUARDT, W., 2007, "Generalization and numerical investigation of QMOM", *A.I.Ch.E. Journal*, v. 53, n. 1, pp. 207–227.
- HALLETT, W., 2000, "A simple model for the vaporization of droplets with large numbers of components", *Combustion and Flame*, v. 123, n. 1-2, pp. 280–280.
- HARBERT, W., 1947, "Calculation method for complex mixtures", *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 39, n. 9, pp. 1118–1124.
- HARIU, O., SAGE, R., 1969, "Crude split figured by computer", *Hydrocarbon Processing*, v. 48, n. 4, pp. 143–&.
- HAYNES, W., MATTHEWS, M., 1991, "Continuous-mixture vapor-liquid equilibria computations based on true boiling point distillations", *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 30, n. 8, pp. 1911–1915.
- HENLEY, E. J., SEADER, J. D., 1981, *Equilibrium-stage Separation Operations in Chemical Engineering*. John Wiley & Sons.
- HOFFMAN, E., 1968, "Flash calculations for petroleum fractions", *Chemical Engineering Science*, v. 23, n. 9, pp. 957–&.
- HOLDERMAN, R., LUKS, K., 2004, "Nonideal solution limitations to the use of quadrature in some differential phase equilibrium computations", *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 43, n. 17, pp. 5380–5388.
- HUANG, S., RADOSZ, M., 1991, "Phase behavior of reservoir fluids III: Molecular lumping and characterization", *Fluid Phase Equilibria*, v. 66, n. 1-2, pp. 1–21.
- 2003, *Simulation basis - Hysys 3.2*. Hyprotec.

- JÁCOME, P., PEIXOTO, F., PLATT, G., et al., 2005, “A new approach to distillation of continuous mixtures: modelling and simulation”, *Latin American Applied Research*, v. 35, n. 3, pp. 233–239.
- JOHN, V., ANGELOV, I., ÖNCÜL, A., et al., 2007, “Techniques for the reconstruction of a distribution from a finite number of its moments”, *Chemical Engineering Science*, v. 62, pp. 2890–2904.
- KABATEK, R., BROWARZIK, D., 2001, “Role of azeotropy in true-boiling-point distillation of complex mixtures of aliphatics, aromatics and 1-butanol”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 178, n. 1-2, pp. 131147.
- KATZ, D., BROWN, G., 1933, “Vapor pressure and vaporization of petroleum fractions”, *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 25, n. 12, pp. 1373.
- KEHLEN, H., RÄTZSCH, M. T., 1983, “Application of continuous thermodynamics to the liquid-vapor-equilibrium and distillation”, *Chemische Technik*, v. 35, n. 10, pp. 534–535.
- KEHLEN, H., RÄTZSCH, M., BERGMANN, J., 1985, “Continuous thermodynamics of multicomponent systems”, *A.I.Ch.E. Journal*, v. 31, n. 7, pp. 1136–1148.
- KEHLEN, H., RÄTZSCH, M. T., BERGMANN, J., 1987, “Application of continuous thermodynamics to the stability of polymer systems”, *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*, v. A24, n. 1, pp. 1–16.
- KESLER, M., LEE, B., 1976, “Improve prediction of enthalpy of fractions”, *Hydrocarbon Processing*, v. 55, n. 55, pp. 153–158.
- KLEINER, M., TUMAKAKA, F., SADOWSKI, G., et al., 2006, “Phase equilibria in polydisperse and associating copolymer solutions: Poly (ethene-co-(meth)acrylic acid)-monomer mixtures”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 241, n. 1-2, pp. 113–123.

- KOKAL, S., SAYEGH, S., 1989, "Phase Behavior correlation of CO₂/heavy oils by gas injection", *Fluid Phase Equilibria*, v. 52, pp. 283–290.
- KONDRATE, A., GOLECHEK, A. A., 1971, "Design of distillation columns for rectification of semi-continuous (complex) mixtures", *International Chemical Engineering*, v. 11, n. 4, pp. 635–&. ISSN: 0020-6318.
- LABADIE, J., LUKS, K., 2000, "Convergence of the continuous fluid-solid phase equilibrium problem using quadrature compositional characterizations", *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 39, n. 3, pp. 790–796.
- LABADIE, J., LUKS, K., 2001, "Continuous-phase equilibrium problem: Quadrature compositional characterization and asymptotic convergence", *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 40, n. 26, pp. 6213–6220.
- LABADIE, J., LUKS, K., 2003, "Solid-fluid phase equilibria of compositionally complex mixtures: contrast of equilibrium and process treatments", *Fluid Phase Equilibria*, v. 205, n. 2, pp. 215–232.
- LAGE, P., 2007, "The quadrature method of moments for continuous thermodynamics", *Computers & Chemical Engineering*, v. 31, n. 7, pp. 782–799.
- LAURENT, C., LAVERGNE, G., VILLEDIEU, P., 2010, "Quadrature method of moments for modeling multi-component spray vaporization", *International Journal of Multiphase Flow*, v. 36, n. 1, pp. 51–59.
- LEE, B., KESLER, M., 1975, "A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states", *A.I.Ch.E. Journal*, v. 21, n. 3, pp. 510–527.
- LEIBOVICI, C., STENBY, E., KNUDSEN, K., 1996, "A Consistent procedure for pseudo-component delumping", *Fluid Phase Equilibria*, v. 117, n. 1-2, pp. 225–232.

- LIN, B., LEIBOVICI, C., JØRGENSEN, S., 2008, “Optimal component lumping: Problem formulation and solution techniques”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 32, n. 6, pp. 1167–1172.
- LIRA-GALEANAA, C., FIROOZABADI, A., PRAUSNITZ, J., 1994, “Computation of compositional grading in hydrocarbon reservoirs. Application of continuous thermodynamics”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 120, n. 2, pp. 143–158.
- LIU, G., JOBSON, M., SMITH, R., et al., 2004, “Shortcut design method for columns separating azeotropic mixtures”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 43, n. 14, pp. 3908–3923.
- LIU, J., WONG, D., 1997, “Rigorous implementation of continuous thermodynamics using orthonormal polynomials”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 129, n. 1-2, pp. 113–197.
- LUKS, K., TUREK, E., KRAGAS, T., 1990, “Asymptotic Effects Using Semicontinuous vis-à-vis Discrete Descriptions in Phase Equilibrium Computations”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 29, n. 10, pp. 2101–2106.
- LUKS, K., TUREK, E., KRAGAS, T., 1993, “Comments on the Use of Quadrature in Selecting Pseudocomponents for Multiple-Contact Processes”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 32, n. 8, pp. 1767–1771.
- MANAFI, H., MANSOORI, G. A., GHOTI, S., 1999, “Phase behavior prediction of petroleum fluids with minimum characterization data”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 22, n. 1-3, pp. 67–93.
- MARANO, J., HOLDER, G., 1997, “A general equation for correlating the thermophysical properties of n-paraffins, n-olefins, and other homologous series. 3. Asymptotic behavior correlations for thermal and transport pro-

- perties”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 36, n. 6, pp. 2399–2408.
- MARCHISIO, D., FOX, R., 2005, “Solution of population balance equations using the direct method of moments”, *Journal of Aerosol Science*, v. 36, n. 1, pp. 43–73.
- MARQUARDT, W., WATZDORF, R., 1995, *Reduced Modelling of Complex Fluid Mixtures by the Wavelet-Galerkin Method*. Report 1995-1996, RWTH Aachen University of Technology.
- MARTIN, R., WILKINSON, J., 1968, “Implicit QL algorithm”, *Numerische Mathematik*, v. 12, n. 5, pp. 377–&.
- MATTHEWS, M., LI, F., TOWLER, B., et al., 1995, “Vapor liquid equilibrium measurements with semi-continuous mixtures”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 111, n. 1, pp. 101–111.
- MCCOY, B., STERLING, W., 2000, “Phase-equilibrium fractionation of continuous distributions”, *A.I.Ch.E. Journal*, v. 46, n. 4, pp. 751–757.
- MCGRAW, R., 1997, “Description of aerosol dynamics by the quadrature method of moments”, *Aerosol Science and Technology*, v. 27, n. 2, pp. 255–265.
- MCNEIL, L., MOTARD, R., 1974, “Multistage Equilibrium Systems”. In: *GVC/AIChE-Joint Meeting*, pp. 2(c-5):3.
- MENDONÇA FILHO, L., 1998, *Modelagem e Simulação de reator trifásico aplicado a óleos pesados com reações de hidrocraqueamento térmico e catalítico, demetalização e deposição de coque na mistura e no catalisador*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, IQ/UNICAMP, Brasil,RJ.

- MICHELSEN, M., 1986, "Simplified flash calculations for cubic equations of state", *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 25, n. 1, pp. 184–188.
- MOHARAM, H., BRAEK, A., FAHIM, M., 1998, "A simple method of estimating the enthalpy of petroleum fractions", *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 37, n. 12, pp. 4898–4902.
- MONTEAGUDO, J., 1998, *Um Modelo Termodinâmico Molecular Polidisperso para a Precipitação de Asfaltenos em Óleo Vivo*. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, Brasil,RJ.
- MONTEAGUDO, J., LAGE, P., RAJAGOPAL, K., 2001a, "Towards a polydisperse molecular thermodynamic model for asphaltene precipitation in live-oil", *Fluid Phase Equilibria*, v. 187, pp. 443–471.
- MONTEAGUDO, J., ROCHOCZ, G., LAGE, P., et al., 2001b, "Extending the Gibbs tangent plane semicontinuous mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, v. 190, n. 1-2, pp. 1–13.
- MOORE, P., 1988, *A continuous-lumped phase-equilibrium model for complex multiphase reactions*. Tese de Doutorado, Texas A&M University, USA, Texas.
- MOORE, P., ANTHONY, R., 1989, "The continuous-lumping method for vapor-liquid equilibrium calculations", *A.I.Ch.E. Journal*, v. 35, n. 7, pp. 1115–1124.
- MUSTAPHA, D., SABRIA, T., FATIMA, O., 2007, "Distillation of a complex mixture. Part II: Performance analysis of a distillation column using exergy", *Entropy*, v. 9, n. 3, pp. 137–151.
- NEAU, E., JAUBERT, J., 1993, "Characterization of heavy oils", *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 32, n. 6, pp. 1196–1203.

- O'LEARY, D., STRAKOŠ, Z., TICHÝ, P., 2007, "On sensitivity of Gauss-Christoffel quadrature", *Numerische Mathematik*, v. 107, n. 1, pp. 147–174.
- OSORIO, D., PÉRES-CORREA, R., BELANCIC, A., et al., 2004, "Rigorous dynamic modeling and simulation of wine distillations", *Food Control*, v. 15, n. 7, pp. 515–521.
- PARK, J., KIM, H., 1993, "Continuous thermodynamics of phase equilibria using the beta distribution function and an equation of state", *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 10, n. 2, pp. 71–77.
- PASSOS, C., ARAUJO, M., CAMARGO, P., 2006, *Processos de refino*. Rio de Janeiro, Petrobras.
- PEDERSEN, K., THOMASSEN, P., FREDENSLUND, A., 1984a, "Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 1. Phase envelope calculations by use of the Soave-Redlich-Kwong Equation of State", *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 23, n. 1, pp. 163–170.
- PEDERSEN, K., THOMASSEN, P., FREDENSLUND, A., 1984b, "Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 2. Flash and PVT calculations with the SRK equation of state", *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 23, n. 3, pp. 566–573.
- PEDERSEN, K., THOMASSEN, P., FREDENSLUND, A., 1985, "Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 3. Efficient flash calculation procedures using the SRK equation of state", *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 24, n. 4, pp. 948–954.

- PEDERSEN, K., BLILIE, A., MEISINGSET, K., 1992, "PVT Calculations on petroleum reservoir fluids using measured and estimated compositional data for the plus fraction", *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 31, n. 5, pp. 1378–1384.
- PEIXOTO, F., PLATT, G., PESSOA, F., 2000, "Vapor-liquid equilibria of multi-indexed continuous mixtures using an equation of state and group contribution methods", *Chemical Engineering Journal*, v. 77, n. 3, pp. 179–187.
- PENG, D., ROBINSON, D., 1976, "New 2-constant equation of state", *Industrial Chemical Engineering Fundamentals*, v. 15, n. 1, pp. 59–64.
- PRAUSNITZ, J. M., 1983, "Phase equilibria for complex fluid mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, v. 14, n. out., pp. 1–7.
- QUANN, R., 1998, "Modeling the chemistry of complex petroleum mixtures", *Environmental Health Perspectives*, v. 106, n. 6, pp. 1441–1448.
- RABEAU, P., GANI, R., LEIBOVICI, C., 1997, "An efficient initialization procedure for simulation and optimization of large distillation problems", *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 36, n. 10, pp. 4291–4298.
- RADOSZ, M., COTTERMAN, R., PRAUSNITZ, J., 1987, "Phase equilibria in supercritical propane systems for separation of continuous oil mixtures", *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 26, n. 4, pp. 731–737.
- RÄTZSCH, M., KEHLEN, H., 1983, "Continuous thermodynamics of complex mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, v. 14, n. out., pp. 225–234.
- RÄTZSCH, M., KEHLEN, H., SCHUMANN, J., 1988, "Flash calculations for a crude oil by continuous thermodynamics", *Chemical Engineering Communications*, v. 71, pp. 113–125.

- RÄTZSCH, M., KEHLEN, H., SCHUMANN, J., 1989, "Computer simulation of complex multicomponent hydrocarbon distillation by continuous thermodynamics", *Fluid Phase Equilibria*, v. 51, pp. 133–146.
- RAVI, P., MURAD, S., 1991, "Thermal conductivity of continuous, semi-continuous and discrete mixtures using nonequilibrium molecular dynamics", *Molecular Simulation*, v. 7, n. 5-6, pp. 325–334. ISSN: 0892-7022.
- REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M., POLING, B. E., 1987, *The properties of gases and liquids*. "McGraw-Hill".
- RIAZI, M., 1997, "A continuous model for C7+ fraction characterization of petroleum fluids", *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 36, n. 10, pp. 4299–4307.
- RIAZI, M., AL-ENEZI, G., 1999, "Modelling of the rate of oil spill disappearance from seawater for Kuwaiti crude and its products", *Chemical Engineering Journal*, v. 73, n. 2, pp. 161–172.
- RIAZI, M., AL-SAHHAF, T., 1996, "Physical properties of heavy petroleum fractions and crude oils", *Fluid Phase Equilibria*, v. 117, n. 1-2, pp. 217–224.
- RIAZI, M., DAUBERT, T., 1980, "Simplify property predictions", *Hydrocarbon Processing*, v. 60, n. 3, pp. 115–116.
- RIAZI, M., DAUBERT, T., 1986, "Prediction of molecular-type analysis of petroleum fractions and coal liquids", *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 25, n. 4, pp. 1009–1015.
- RIAZI, M., AL-ADWANI, H., BISHARA, A., 2004, "The impact of characterization methods on properties of reservoir fluids and crude oils: options and restrictions", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 42, n. 2-4, pp. 195–207.

- RICHARDSON, J., HARKER, J., BACKHURST, J., 2002, *Chemical Engineering, Volume 2, Fifth Edition, Particle Technology and Separation Processes*. Oxford, Butterworth-Heinemann.
- RIHA, V., BRUNNER, G., 1999, “Phase equilibrium of fish oil ethyl esters with supercritical carbon dioxide”, *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 15, n. 1, pp. 33–50.
- ROCHOCZ, G., 1990, *Equilíbrio Líquido-Vapor em Misturas Semicontínuas*. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, Brasil,RJ.
- ROCHOCZ, G., CASTIER, M., SANDLER, S., 1997, “Critical point calculations for semi-continuous mixtures”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 139, n. 1-2, pp. 137–153.
- RÄTZSCH, M., 1989, “Continuous thermodynamics”, *Pure and Application Chemistry*, v. 61, n. 6, pp. 1105–1114.
- SANDLER, S., 1991, *Chemical and Engineering Thermodynamics, 3ed.* New York, John Wiley and Sons.
- SEADER, J., HENLEY, E., 2006, *Separation process principles*. 2 ed. New York, USA, John Wiley & Sons, Inc.
- SELLE, L., BELLAN, J., 2007, “Characteristics of transitional multicomponent gaseous and drop-laden mixing layers from direct numerical simulation: Composition effects”, *Physics of Fluids*, v. 19, n. 6, pp. 063301–1–063301–33.
- SHIBATA, S., SANDLER, S., BEHRENS, R., 1987, “Phase equilibrium calculations for continuous and semicontinuous mixtures”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 42, n. 8, pp. 1977–1988.

- SIM, W., DAUBERT, T., 1980, “Prediction of vapor-liquid equilibria of undefined mixtures”, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 19, n. 3, pp. 386–393.
- 2008, *Refernce manual Vol 1 - ProII 3.2*. Simsci.
- SMITH, J., VAN NESS, H., ABBOTT, M., 1996, *Introduction to chemical engineering thermodynamics (5th ed.)*. New York, McGraw-Hill.
- SOAVE, G., 1972, “Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state”, *Chemical Engineering Science*, v. 27, n. 6, pp. 1197–1203.
- SOUZA, B., MATOS, E., GUIRARDELLO, R., et al., 2006, “Predicting coke formation due to thermal cracking inside tubes of petrochemical fired heaters using a fast CFD formulation”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 51, n. 1-2, pp. 138–148.
- SPEIGHT, J., 1999, “The chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 22, n. 1-3, pp. 3–15.
- STOLDT, J., BRUNNER, G., 1998, “Phase equilibrium measurements in complex systems of fats, fat compounds and supercritical carbon dioxide”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 146, n. 1-2, pp. 269–295.
- TAMIM, J., HALLETT, W., 1995, “A continuous thermodynamics model for multicomponent droplet vaporization”, *Chemical Engineering Science*, v. 50, n. 18, pp. 2933–2942.
- TERRON, L. R., 2009, *Termodinâmica Química Aplicada*. Editora Manole Ltda.
- TWU, C., 1983, “Prediction of thermodynamic properties of normal paraffins using only normal boiling point”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 11, n. 1, pp. 65–81.

- TWU, C., 1984, “An internally consistent correlation for predicting the critical properties and molecular weights of petroleum and coal-tar liquids”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 16, n. 2, pp. 137–150.
- TWU, C., COON, J., 1996, “An internally consistent approach for determining the properties of lumped components using a cubic equation of state”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 117, n. 1-2, pp. 233–240.
- TWU, C., COON, J., CUNNINGHAM, J., “A new generalized alpha function for a cubic equation of state Part 1. Peng-Robinson equation”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 105, n. 1.
- TWU, C., COON, J., CUNNINGHAM, J., 1995a, “An approach for the extension of a 3-parameter cubic equation of state to heavy hydrocarbons”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 104, pp. 83.
- TWU, C., COON, J., CUNNINGHAM, J., 1995b, “A new generalized alpha function for a cubic equation of state Part 2. Redlich-Kwong equation”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 105, n. 1, pp. 61.
- TWU, C., COON, J., HARVEY, A., et al., 1996, “An approach for the application of a cubic equation of state to Hydrogen-Hydrocarbon Systems”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 35, n. 3, pp. 905–910.
- VOGEL, J., TUREK, E., METCALFE, R., 1983, “Applications of equations of state to calculate reservoir fluid properties”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 14, n. OCT, pp. 103–116.
- VON BERGEN, R., VON BERGEN, Y., RIGEL, E., 1997, “A lattice fluid approach to complex mixtures: natural gas and crude oil”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 137, n. 1-2, pp. 33–52.
- VON WALTZDORF, R., MARQUARDT, W., 1997, “Fully adaptive model size reduction for multicomponent separation problems”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 21, pp. S811–S816.

- WANG, J. C., HENKE, G. E., 1966, "Tridiagonal matrix for distillation", *Hydrocarbon Processing*, v. 45, n. 8, pp. 155–163.
- WANG, S. H., WHITING, W. B., 1987, "A group-contribution, continuous-thermodynamics framework for calculation of vapor-liquid-equilibria", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 65, n. 4, pp. 651–661.
- WANG, S., WHITING, W., 1988, "A comparison of distribution functions for calculation of phase equilibria of continuous mixtures", *Chemical Engineering Communications*, v. 71, pp. 127–143.
- WANG, W., QU, Y., TWU, C., et al., 1996, "Comprehensive comparison and evaluation of the mixing rules of MHV2 and Twu et al." *Fluid Phase Equilibria*, v. 116, n. 1-2, pp. 488–494.
- WHITSON, C., 1983, "Characterization hydrocarbon plus fractions", *Society of Petroleum Engineers Journal*, v. 23, n. 4, pp. 683–693.
- WILKINSON, J., 1971, *Handbook for automatic computation, Vol. II: Linear Algebra*. Springer-Verlag.
- WILLMAN, B. T., TEJA, A. S., 1986, "Continuous thermodynamics of phase-equilibria using a multivariate distribution function and an equation of state", *A.I.Ch.E. Journal*, v. 32, n. 12, pp. 2067–2078.
- WU, J., PRAUSNITZ, J., 2000, "Molecular thermodynamics of asphaltene precipitation in reservoir fluids", *A.I.Ch.E. Journal*, v. 46, n. 1, pp. 197–209.
- WU, J., PRAUSNITZ, J., 1998, "Molecular-thermodynamic framework for asphaltene-oil equilibria", *A.I.Ch.E. Journal*, v. 44, n. 5, pp. 1188–1199.
- YANKOV, D., STATEVA, R., TRUSLER, J., et al., 2006, "Liquid-Liquid Equilibria in Aqueous Two-Phase Systems of Poly(ethylene glycol) and Poly(ethyleneimine): Experimental Measurements and Correlation", *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 51, n. 3, pp. 1056–1061.

YING, X. G., YE, R. Q., HU, Y., 1989, “Phase equilibria for complex-mixtures-continuous-thermodynamics method based on spline fit”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 53, pp. 407–414.

YOUNGCHUL, R., REITZA, R., 2009, “A vaporization model for discrete multi-component fuel sprays”, *International Journal of Multiphase Flow*, v. 35, n. 2, pp. 101–117.

ZHANG, J., ZHANG, B., ZHAO, S., et al., 1998, “Simplified prediction of critical properties of nonpolar compounds, petroleum, and coal liquid fractions”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 37, n. 5, pp. 2059–2060.

Apêndice A

Cálculo da Quadratura de Gordon

A.1 Cálculo da Quadratura de Gordon

O cálculo da quadratura de Gordon com m pontos implica na determinação de $2m$ variáveis: suas abscissas e pesos, $I_j, w_j, j = 1, \dots, m$, respectivamente. Portanto, os $2m$ primeiros momentos são usados no chamado algoritmo produto-diferença (PDA), que será descrito a seguir.

Primeiro, uma matriz triangular superior, $\mathbf{H}_{(2m+1) \times (2m+1)}$, é definida recursivamente por

$$\left\{ \begin{array}{ll} H_{i,1} = \delta_{i,1}, & i = 1, \dots, 2m + 1 \\ H_{i,2} = (-1)^{i-1} \lambda_{i-1}, & i = 1, \dots, 2m \\ H_{i,j} = H_{i,j-1} H_{i+1,j-2} - H_{1,j-2} H_{i+1,j-1}, & \left\{ \begin{array}{l} j = 3, \dots, 2m + 1 \\ i = 1, \dots, 2m + 2 - j \end{array} \right. \end{array} \right. \quad (\text{A.1})$$

A partir de \mathbf{H} , o vetor $\boldsymbol{\alpha}$ é obtido por:

$$\alpha_i = \frac{H_{1,i+1}}{H_{1,i} H_{1,i-1}}, \quad i = 1, \dots, 2m, \quad \text{onde } H_{1,0} = 1 \quad (\text{A.2})$$

que, por sua vez, é usado para definir os vetores \mathbf{u} e \mathbf{v} por:

$$\begin{cases} u_1 = \alpha_2 \\ u_i = \alpha_{2i-1} + \alpha_{2i} & i = 2, \dots, m \\ v_i = -(\alpha_{2i-1}\alpha_{2i-1})_1/2 \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

GORDON (1968) mostrou que os valores característicos, $\{\xi\}_1^m$, e vetores, $\{U_i\}_1^m$, da seguinte matriz:

$$\begin{bmatrix} u_1 & v_2 & \dots & \dots & 0 \\ v_2 & u_2 & v_3 & & \vdots \\ \vdots & v_3 & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & u_{m-1} & v_m \\ 0 & \dots & \dots & v_m & u_m \end{bmatrix}$$

que é tridiagonal e simétrica, permite o cálculo dos valores das abscissas e pesos por:

$$\begin{cases} I_j = \xi_j \\ w_j = \alpha_1 U_{1,j}^2 \end{cases}, \quad j = 1, \dots, m \quad (\text{A.4})$$

onde $U_{1,j}$ é o primeiro componente do vetor característico U_j . O cálculo desse problema de autovalor com uma matriz tridiagonal simétrica é facilmente obtido por vários métodos.

Dependendo da magnitude dos momentos, o procedimento recursivo dado pela Eq. A.1 tende a gerar números muito grandes ou muito pequenos, que eventualmente podem levar a dois problemas: necessidade de representar os números fora da faixa computacional dos números reais e a perda da precisão.

A implementação de um algoritmo que armazene a mantissa e o expoente de cada número em dois números, com dupla precisão, pode mitigar esses problemas. Ambos os problemas são também minimizados através de uma conveniente troca de variáveis para mapear o apoio da função de distribuição para $[0, C]$, com $O(C) = 1$. O valor de C é escolhido para fornecer momentos com valores mais próximos possíveis de 1.

Um valor de $4/3$ para C foi usado por LAGE (2007) gerando bons resultados. A perda de precisão é facilmente detectada no algoritmo pelos valores negativos de α_i ou valores das abscissas da quadratura I_j que não pertencem ao suporte da função distribuição.

Apêndice B

Equações de Estado

B.1 Equação Cúbica a dois Parâmetros - SRK e PR

As equações de estado de SOAVE (1972), SRK, e de PENG e ROBINSON (1976), PR, podem ser escritas da seguinte forma:

$$p = \frac{RT}{V - v} - \frac{a}{V^2 + ubV + vb^2} \quad (\text{B.1})$$

onde u e v são constantes numéricas listadas na Tabela B.1 e os parâmetros a e b são descritos pelas seguintes regras de mistura

$$a_m = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \mathbf{x}_i \mathbf{x}_j a_{ij} \quad (\text{B.2})$$

e

$$b_m = \sum_{j=1}^m \mathbf{x}_j b_j \quad (\text{B.3})$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (\text{B.4})$$

onde \mathbf{x} é o vetor das frações molares da mistura e k_{ij} são os coeficientes de interação binária, cujos valores são pequenos quando se trata de interações entre hidrocarbo-

netos, sendo, neste caso, zero ou na faixa entre 0 e 0.15.

Os parâmetros a_i e b_i dos componentes puros são calculados por meio de

$$a_i = \Omega_A \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \left\{ 1 + m_i \left(1 - \left(\frac{T}{T_{ci}} \right)^{1/2} \right) \right\}^2 \quad (\text{B.5})$$

com

$$m_i = m(\omega_i) \quad (\text{B.6})$$

e

$$b_i = \Omega_B \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (\text{B.7})$$

T_{ci} e P_{ci} são a temperatura crítica e a pressão crítica e m é uma função do fator acêntrico para os componentes puros i :

$$m(\omega_i) = m_0 + m_1 \omega_i + m_2 \omega_i^2 \quad (\text{B.8})$$

Os valores das constantes u , v , Ω_A , Ω_B , m_0 , m_1 e m_2 são dados na Tabela B.1 e são selecionados de acordo com o modelo utilizado.

Tabela B.1: Parâmetros para as equações de estado cúbicas

Parâmetros	SRK	PR
u	1	2
v	0	-1
Ω_A	0.42748	0.45724
Ω_B	0.08664	0.07780
m_0	0.0480	0.37464
m_1	1.574	1.54226
m_2	0.176	0.26992

Como discutido na seção 2.3, para o caso de misturas contínuas, o uso das equações de estado citadas acima requer a temperatura crítica, a pressão crítica e o fator acêntrico para cada pseudocomponente discretizado em função da variável de distribuição I . As correlações empregadas neste trabalho para obtenção destas propriedades complementares estão descritas no apêndice E.

Apêndice C

Equilíbrio Termodinâmico

O equilíbrio termodinâmico é alcançado quando são satisfeitas as condições de equilíbrio químico, térmico e mecânico entre as fases (REID *et al.*, 1987):

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad \forall i \quad (\text{C.1})$$

$$T^L = T^V \quad (\text{C.2})$$

$$P^L = P^V \quad (\text{C.3})$$

onde, \hat{f}_i é a fugacidade da espécie ou componente i em solução, o superscrito L é utilizado para o líquido e V para o vapor, T e P são temperatura e a pressão, respectivamente.

As fugacidades de ambas as fases são calculadas empregando o conceito de coeficiente de fugacidade:

$$\hat{f}_i^G = \mathbf{x}_i \hat{\phi}_i^G P \quad \mathbf{x}_i = x_i \text{ ou } y_i \quad (\text{C.4})$$

o sobrescrito G representa qualquer uma das fases (L ou V). O coeficiente de fugacidade de um componente em uma mistura pode ser calculado mediante a seguinte

relação termodinâmica:

$$\ln \hat{\phi}_i^G = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left[\frac{RT}{v} - n \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,v,N_{j \neq i}} \right] dv - \ln Z^G \quad (\text{C.5})$$

Ao substituir uma equação de estado cúbica a dois parâmetros com a forma funcional generalizada da Eq. B.1, obtem-se a seguinte expressão:

$$\ln \hat{\phi}_i^G = \frac{b_i}{b_m} (Z^G - 1) - \ln(Z^G - B) - \frac{A}{B\sqrt{u^2 - 4v}} \left[\frac{2 \sum_{j=1}^m a_{ij} \mathbf{x}_j}{a_m} + \frac{b_i}{b_m} \right] \ln \left[\frac{2Z^G + B(u + \sqrt{u^2 - 4v})}{2Z^G + B(u - \sqrt{u^2 - 4v})} \right] \quad (\text{C.6})$$

onde Z é o fator de compressibilidade e A e B são dados por:

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (\text{C.7})$$

e

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (\text{C.8})$$

e

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (\text{C.9})$$

A Eq. B.1 também pode ser escrita da seguinte maneira:

$$Z^3 - (1 + B - uB)Z^2 + (A + wB^2 - uB - uB^2)Z - (B + vB^2 - vB^3) = 0 \quad (\text{C.10})$$

A Eq. C.10 pode ser resolvida para Z , sendo a maior raiz positiva a compressibilidade da fase vapor e a menor a compressibilidade da fase líquida. Com Z conhecido, os coeficientes de fugacidade podem ser obtidos pela Eq. C.6.

Apêndice D

Cálculo da Entalpia

Nas simulações de processos químicos não isotérmicos é necessário conhecer os valores das entalpias das correntes.

A variação de qualquer propriedade termodinâmica entre dois estados é independente do caminho (SEADER e HENLEY, 2006). Utilizando este conceito é possível dividir a entalpia de uma mistura como sendo formada por gases ideais (H^{gi}) e a entalpia residual (H^R), que é a correção devido às forças intermoleculares. A entalpia total para uma mistura real é a soma dessas duas partes:

$$H = H^{gi} + H^R \quad (D.1)$$

Para a entalpia da fase vapor pode-se considerar:

$$H^V = H^{V,gi} + H^{V,R} \quad (D.2)$$

A parcela da entalpia da fase vapor como gás ideal, $H^{V,gi}$, é calculada por meio da seguinte equação (SANDLER, 1991):

$$H^{V,gi} = \sum_i^{Np} x_i^V \left[h_{f,i}^{gi} + \int_{T_o}^T C_P^{gi} dT \right] \quad (D.3)$$

Para a entalpia da fase líquida tem-se:

$$H^L = H^{L,gi} + H^{L,R} \quad (D.4)$$

A parcela da entalpia da fase líquida como gás ideal, $H^{L,gi}$, é calculada por meio da seguinte equação:

$$H^{L,gi} = \sum_i^{Np} x_i^L \left[h_{f,i}^{gi} + \int_{T_o}^T C_P^{gi} dT \right] \quad (D.5)$$

As entalpias residuais para as fases vapor e líquida são calculadas por meio da seguinte equação:

$$H^{G,R} = RT (Z^G - 1) + \frac{T \left(\frac{\partial a_m}{\partial T} \right) - a_m}{b_m (\sqrt{u^2 - 4v})} \ln \left(\frac{Z^G + B (u + \sqrt{u^2 - 4v})}{Z^G + B (u - \sqrt{u^2 - 4v})} \right) \quad (D.6)$$

com

$$\frac{da_m}{dT} = 0.5 \sum_{i=1}^{Np} \sum_{j=1}^{Np} (a_i a_j)^{-1/2} \left[a_j \frac{da_i}{dT} + a_i \frac{da_j}{dT} \right] (1 - k_{ij}) x_i^G x_j^G \quad (D.7)$$

e

$$\frac{da_i}{dT} = -m_i R \left(\frac{\Omega_A T_c a_i}{P_c T} \right)^{1/2} \quad (D.8)$$

sendo o fator de compressibilidade (Z^G , $G = L$ ou V) obtido por meio da Eq. C.10.

Cabe ressaltar que, para o caso de misturas ideais foi considerado, $H^{V,R} = H^{L,R} = 0$ e a Eq. D.5 foi acrescida do termo $-\Delta H_{vap}$.

A entalpia de formação, o calor específico, a pressão constante e a entalpia de vaporização são obtidas a partir de correlações desenvolvidas por MARANO e HOLDER (1997) para séries homólogas de n-parafinas e olefinas. As correlações são baseadas no número de carbono, n_c , considerando uma mistura de n-parafinas ($n_c = (M - 1)/14$).

Entalpia de formação:

$$\left(h_f^{gi}\right)_i = -8.3206 \left((n_c)_i - 2.111890\right) \quad (\text{D.9})$$

Capacidade Calorífica:

$$C_P^{gi} = \left(-0.0919055 + 0.011308T - 6.37920 \times 10^{-6}T^2 + 1.40605 \times 10^{-9}T^3\right) (n_c + 0.284370) R \quad (\text{D.10})$$

Entalpia de Vaporização:

$$\left(\Delta H_{vap}\right)_i = (1 + 1.99516 \left((n_c)_i - 0.112756\right)) RT_o \quad (\text{D.11})$$

Apêndice E

Correlações para Estimar

Propriedades de

Pseudocomponentes

Para que os cálculos envolvendo o equilíbrio de fases sejam efetuados por meio das equações de estado cúbica como, por exemplo, a de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e a de Peng-Robinson (PR), são necessários a temperatura crítica, T_c , a pressão crítica, P_c , e o fator acêntrico, ω , para cada componente. Embora existam diversas bases de dados disponíveis contendo essas propriedades para componentes puros, as mesmas não podem ser utilizadas quando o equilíbrio de fases é calculado a partir de frações de misturas caracterizadas por pseudocomponentes. Neste caso, faz-se necessária a determinação de parâmetros derivados a partir de propriedades que são medidas experimentalmente como massa específica (ρ), viscosidade (μ), massa molar (M) e temperatura normal de ebulição (T_b) média para cada fração.

Neste apêndice são fornecidas as correlações utilizadas para complementação das propriedades básicas (T_b , SG e M) de uma fração de petróleo (n -parafinas) e para estimativa de suas propriedades derivadas (T_c , P_c , ω).

As correlações de TWU (1984) foram utilizadas para estimar o peso específico, SG , a temperatura normal de ebulição, T_b , a temperatura crítica, T_c , e a pressão

crítica, P_c , onde apenas a massa molar das frações da mistura é utilizada para obtenção de tais propriedades. O fator acêntrico foi obtido utilizando-se as correlações de KESLER e LEE (1976). Cabe ressaltar que essas correlações são as mais usadas pelos simuladores de processo comerciais.

Correlação de TWU

Temperatura normal de ebulição (em graus Rankine):

$$T_b = \frac{10.44M}{1 + 0.0052M} \quad (\text{E.1})$$

Temperatura crítica (em graus Rankine):

$$T_c = T_b^{-1} \left(0.533272 + 0.191017 \times 10^3 T_b + 0.779681 \times 10^7 T_b^2 - 0.284376 \times 10^{-10} T_b^3 + 0.959468 \times 10^{28} / T_b^{13} \right) \quad (\text{E.2})$$

Pressão Crítica (em psia):

$$P_c = \left(3.83354 + 1.19629\alpha^{1/2} + 34.8888\alpha + 36.1952\alpha^2 + 104.193\alpha^4 \right)^2 \quad (\text{E.3})$$

onde $\alpha = 1 - T_b/T_c$.

Peso específico (60/60°F):

$$SG = 0.843593 - 0.128624\alpha - 3.36159\alpha^3 - 13749.5\alpha^{12} \quad (\text{E.4})$$

Correlação de Kesler e Lee

Fator acêntrico

para $T_{br} < 0.8$:

$$\omega = \frac{\left(\ln P_{br} - 5.92714 + \frac{6.09648}{T_{br}} + 1.28862 \ln T_{br} - 0.169347T_{br}^6\right)}{\left(15.2518 - \frac{15.6875}{T_{br}} - 13.4721 \ln T_{br} + 0.43577T_{br}^6\right)} \quad (\text{E.5})$$

e para $T_{br} > 0.8$:

$$\omega = -7.904 + 0.1352K_w - 0.007465(K_w)^2 + 8.359T_{br} + \left(\frac{1.408 - 0.01063K_w}{T_{br}}\right) \quad (\text{E.6})$$

onde $T_{br} = T_b/T_c$ e $P_{br} = P_b/P_c$. P_b é a pressão onde T_b foi medida e K_w é o fator de caracterização de Watson calculado por $T_b^{1/3}/SG$.

Apêndice F

Sistema de Equações para o Cálculo do Equilíbrio de Fases

Nesta seção serão descritos os procedimentos de cálculo do equilíbrio de fases envolvidos na modelagem utilizada ao longo deste trabalho. Um *flash* pode ser comparado a um estágio de equilíbrio de uma coluna de destilação na qual uma corrente é alimentada e vaporizada parcialmente, gerando uma fase vapor mais concentrada nos componentes leves do que a fase líquida resultante. A seguir são descritas as equações generalizadas para um *flash* com N_p componentes discretos:

Equilíbrio mecânico

$$P^V = P^L \quad (\text{F.1})$$

Equilíbrio térmico

$$T^V = T^L \quad (\text{F.2})$$

Equilíbrio de fases

$$y_i = K_i x_i \quad (\text{F.3})$$

Balço de massa por componente

$$Fz_i = Vy_i + Lx_i \quad (\text{F.4})$$

Balço de massa total

$$F = V + L \quad (\text{F.5})$$

Balço de energia

$$H^F F + Q = H^V V + H^L L \quad (\text{F.6})$$

Relação de fechamento

$$\sum_i y_i - \sum_i x_i = 0 \quad (\text{F.7})$$

Os problemas envolvendo equilíbrio líquido vapor possuem dois graus de liberdade. Sendo conhecida composição inicial da alimentação, z_i , faz-se necessária a especificação de duas variáveis para resolução do sistema de equações que compõe a modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases. Na tabela F.1 estão listadas as especificações envolvidas em cada procedimento adotado.

Tabela F.1: Especificações para cálculos envolvendo separação <i>flash</i> .	
Cálculo	Variáveis especificadas
<i>Flash</i> isotérmico	T, P
<i>Flash</i> “adiabático”	$Q; P$ ($Q = 0$, <i>usualmente</i>)
<i>Flash</i> com fração vaporizada especificada	$V/F, P$

F.1 Procedimentos de Cálculo

F.1.1 Procedimento de Cálculo de *flash* com T e P Especificados

As equações de um *flash* isotérmico para m componentes discretos são:

$$x_i^V = K_i x_i^L, \quad i = 1, \dots, m \quad (\text{F.8})$$

$$x_i^F = (1 - \beta)x_i^L + \beta x_i^V, \quad i = 1, \dots, m \quad (\text{F.9})$$

onde K_i depende da temperatura, pressão e, para o comportamento não ideal, da composição de ambas as fases em equilíbrio. Quando a lei de Raoult é aplicável, $K_i(T, P) = P_{sat}(T)/P$. Admitindo que os valores de x_i^F e K_i são conhecidos, o sistema formado pelas Eqs. F.8 e F.9 pode ser resolvido após a determinação do valor de β a partir da Eq. F.7, com a equação de Rachford-Rice na forma:

$$f(\beta) = \sum_{i=1}^m \frac{x_i^F (K_i - 1)}{1 + \beta(K_i - 1)} = 0 \quad (\text{F.10})$$

que é facilmente resolvida para β através do método de Newton. A Eq. F.10 é resolvida iterativamente com um chute inicial de β entre 0 e 1 até $f(\beta) = 0$. O valor predito para β na iteração $k + 1$ é obtido recursivamente através da seguinte relação:

$$\beta^{(k+1)} = \beta^{(k)} - \frac{f\{\beta^{(k)}\}}{f'\{\beta^{(k)}\}} \quad (\text{F.11})$$

onde o superscrito corresponde ao índice da iteração e a derivada de $f(\beta)$ em relação a β é:

$$f'\{\beta^{(k)}\} = \sum_{i=1}^m \frac{z_i (1 - K_i)^2}{[1 + \beta^{(k)} (K_i - 1)]^2} \quad (\text{F.12})$$

Neste trabalho, iniciou-se o cálculo iterativo assumindo $\beta = 0.5$. O cálculo iterativo foi interrompido após atingir o seguinte critério:

$$\frac{|\beta^{(k+1)} - \beta^{(k)}|}{\beta^{(k)}} \quad (\text{F.13})$$

Após a determinação de β pode-se obter a composição da fase líquida por meio da seguinte equação:

$$x_i^L = \frac{x_i^F}{1 + \beta(K_i - 1)} \quad (\text{F.14})$$

e a composição da fase vapor pode ser calculada a partir da Eq. F.9 (SMITH *et al.*,

1996).

Para o caso de comportamento não ideal, a constante de distribuição de cada componente nas fases líquida e vapor é dada por:

$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V} \quad (\text{F.15})$$

onde os coeficientes de fugacidade são determinados através de uma equação de estado aplicável às duas fases. As equações de estado são descritas em detalhes no apêndice B. Neste caso, a constante de equilíbrio possui dependência funcional das composições das fases líquida e vapor, tornando necessária a aplicação de um procedimento iterativo, através do qual a Eq.F.10 é resolvida a partir de uma estimativa inicial para valores das constantes de equilíbrio. Após cada iteração, as novas composições calculadas são avaliadas para verificar se a condição de equilíbrio foi atingida para todos os componentes. As constantes de equilíbrio são atualizadas com base nas composições calculadas e o processo iterativo é repetido até que as relações de equilíbrio sejam atingidas. O algoritmo pode ser resumido nos seguintes passos:

1. Inicialmente são conhecidas a composição da alimentação, a temperatura e a pressão. A partir dessas informações estima-se as constantes de equilíbrio, K_i , assumindo a lei de Raoult.
2. A partir dos valores estimados para K_i , a Eq. F.10 é resolvida para obter os valores de β . A solução desta equação é iterativa sendo resolvida pelo método de Newton-Raphson, como descrito acima.
3. Com o valor de β determinado, as composições de líquido e vapor são obtidas por meio das Eqs. F.9 e F.14.
4. Após a determinação da composição das fases líquida e vapor pode-se determinar os valores dos coeficientes de fugacidade para cada componente presente nas fases, como descrito acima.

5. Nesta etapa verifica-se a igualdade de fugacidade para todos os componentes presentes na fase líquida e vapor. Se for verificada a igualdade entre as fugacidades $\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V$ para todos os componentes, então as condições termodinâmicas de equilíbrio são satisfeitas e a solução é alcançada, obtendo-se, desta forma, os valores da fração vaporizada, β , bem como as composições das fases líquida e vapor. Por outro lado, se as fugacidades dos componentes do líquido e vapor não forem iguais dentro de uma tolerância definida, as constantes de equilíbrio deverão ser recalculadas e o processo iterativo é retomado a partir do passo 2. Uma vez atingida a convergência, a carga térmica associada ao *flash* isotérmico e isobárico poderá ser calculada usando a Eq. F.6.

F.1.2 Procedimento de Cálculo de *flash* com Q e P Especificados (*flash* “adiabático”)

O algoritmo de *flash* isotérmico e isobárico descrito na seção anterior pode ser incorporado a um esquema iterativo para a resolução de outros tipos de cálculos *flash*, tornando-se um módulo em um laço computacional externo no qual tanto a temperatura quanto a pressão é variada para satisfazer uma determinada especificação. Um *flash* com pressão e carga térmica fixas e igual a zero é também conhecido na literatura como *flash* adiabático. A resolução deste tipo de *flash* determina a temperatura de equilíbrio e composição das fases na pressão especificada. A temperatura é calculada por meio da Eq. F.6. O procedimento de cálculo é iterativo e consiste dos seguintes passos:

1. Estima-se uma temperatura T inicial.
2. Faz-se um cálculo de *flash* a T, P especificadas usando a pressão especificada P e a temperatura T estimada.
3. Após o cálculo do *flash* a T, P especificadas, a temperatura estimada é verificada por meio de um balanço de energia, segundo a seguinte função objetivo:

$$f(T) = \frac{\beta H^V + (1 - \beta) H^L - H^F}{H^F} = 0 \quad (\text{F.16})$$

A Eq. F.16 é obtida pela combinação da Eq. F.6 com $Q = 0$. A divisão por H^F é indicada para tornar os valores da função objetivo mais próximos possíveis de 1. O método da “regula-falsi” é utilizado para realizar as iterações em T até uma tolerância especificada:

$$\frac{|T^{(k+1)} - T^{(k)}|}{T^k} \quad (\text{F.17})$$

Se o erro no cálculo do balanço de energia for maior que a tolerância, uma nova iteração é realizada com nova estimativa para a T .

4. A próxima iteração é realizada com uma nova estimativa de temperatura obtida por meio do método da “regula-falsi”. Com a nova estimativa, os cálculos são repetidos a partir do passo 2. Nas duas primeiras iterações, a temperatura é estimada independentemente de iniciar os cálculos.

F.1.3 Procedimento de Cálculo de *flash* a β e P Especificados - (*flash* com Percentual Vaporizado)

Inicialmente são conhecidas a pressão, a fração vaporizada e as condições fixas da corrente de alimentação. A partir destes dados o *flash* pode ser realizado de acordo com os seguintes passos:

1. A partir de uma temperatura estimada, calcula-se as constantes de equilíbrio.
2. Conhecidas a fração vaporizada, a composição da alimentação e as constantes de equilíbrio, a função dada pela Eq. F.10 é avaliada. Se a mesma não for satisfeita dentro de uma tolerância especificada, retorna-se ao passo 1.
3. Se a Eq. F.10 for satisfeita dentro do critério especificado, calcula-se, então, as composições das fases líquida e vapor por meio das Eqs. F.14 e F.9.

4. Com as composições determinadas, as entalpias da fase líquida H^L e da fase vapor H^V são determinadas, conforme descrito no apêndice D.
5. Após a determinação das entalpias das fases líquida e vapor, a Eq. F.6 é resolvida e a carga térmica é determinada.

F.2 Pontos de Bolha e Orvalho

F.2.1 Ponto de Bolha - Estimativa Inicial

No caso do cálculo da pressão de bolha, $x_i^L = x_i^F$ e $\beta = 0$. Através da equação de Rachford-Rice (Eq.F.10) e uma temperatura T especificada encontra-se a pressão de saturação e a composição da primeira bolha de vapor formada. Para obter a estimativa inicial da pressão de saturação emprega-se o conceito de mistura ideal. A pressão de saturação de uma mistura ideal é calculada através de uma média ponderada pela fração molar das pressões de saturação dos componentes puros:

$$P^{bol} = \sum_{i=1}^m z_i P_i^{sat} \quad (\text{F.18})$$

A pressão de saturação para os pseudocomponentes foi calculada através da correlação desenvolvida por HUANG e RADOSZ (1991) para hidrocarbonetos em função da massa molar, dada por:

$$P^{sat}(M, T) = \exp \left[B_1(M) - \frac{B_2(M)}{T} \right] \quad (\text{F.19})$$

onde P^{sat} deve estar em bar e T em Kelvin, e

$$B_1(M) = 9.5046 + 0.016104M \quad (\text{F.20})$$

$$B_2(M) = \exp(5.0237 + 0.72702 \log M) \quad (\text{F.21})$$

A estimativa inicial da composição da primeira bolha da fase vapor é feita

admitindo-se válida a lei de Raoult, então:

$$x_i^V = \frac{x_i^L P_i^{sat}}{\sum_{i=1}^m x_i^L P_i^{sat}} \quad (\text{F.22})$$

F.2.2 Ponto de Orvalho - Estimativa Inicial

Para o cálculo do ponto de orvalho, $x_i^V = x_i^F$ e $\beta = 1$. Através da equação de Rachford-Rice (Eq. F.10) e uma temperatura T especificada encontra-se a pressão de saturação e a composição da primeira gota de orvalho formada. As estimativas iniciais foram calculadas como propostas por SANDLER (1991):

$$P^{orv} = 0.5 \sum_{i=1}^m z_i P_i^{sat} \quad (\text{F.23})$$

$$x_i^L = x_i^V \frac{P^{orv}}{P_i^{sat}} \quad (\text{F.24})$$

F.2.3 Cálculos dos Pontos de Bolha e Orvalho

Na inicialização dos cálculos de pressões e temperaturas dos pontos de bolha e orvalho, considera-se a mistura ideal e usa-se a lei de Raoult para o cálculo da constante de equilíbrio, K . Desse modo, o ponto central dos cálculos é a otimização do valor de K . Existe um passo nos cálculos que é a normalização dos valores das composições. A normalização garante que a soma das frações molares da mistura seja igual à unidade. Na Eq. F.15, os coeficientes de fugacidade são determinados através de uma equação de estado aplicável às duas fases. As equações de estado são descritas em detalhes no apêndice B. Neste caso, a constante de equilíbrio possui dependência funcional das composições das fases líquida e vapor, tornando necessária a aplicação de um procedimento iterativo, através do qual a Eq. F.10 é resolvida a partir de uma estimativa inicial para valores das constantes de equilíbrio. Após cada iteração de resolução da Eq. F.10 as novas composições estão disponíveis e as fugacidades calculadas são avaliadas para verificar se a condição de equilíbrio foi

atingida para todos os componentes. Caso contrário, as constantes de equilíbrio são atualizadas com base nas composições calculadas e o processo iterativo é repetido até que as relações de equilíbrio (isofugacidade) sejam atingidas. Nas Figs. F.1 a F.4 estão representados os fluxogramas para os cálculos da temperatura e pressão do ponto de bolha e orvalho usando equação de estado cúbica (SRK) (TERRON, 2009).

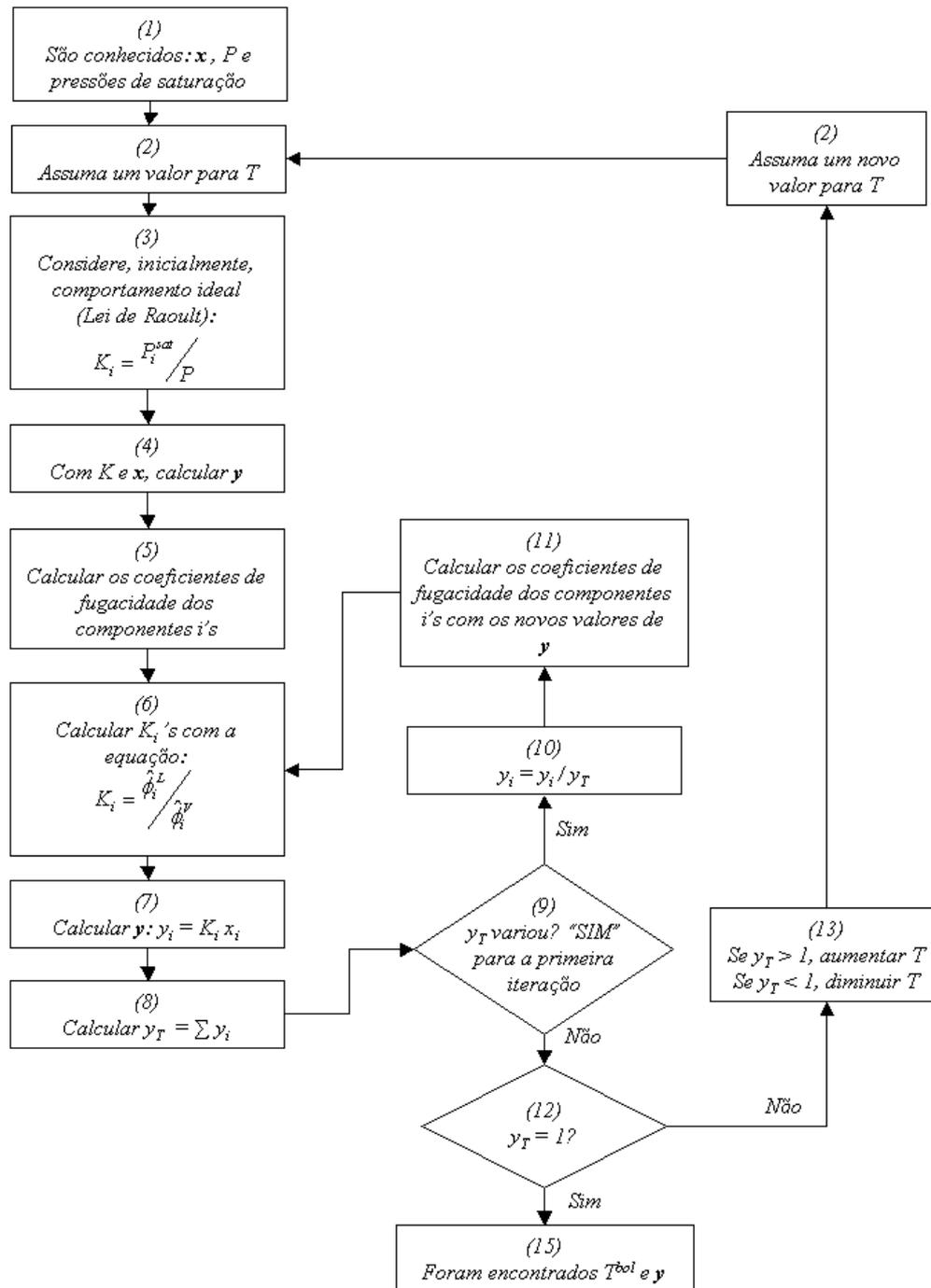


Figura F.1: Fluxograma para cálculo da temperatura do ponto de bolha

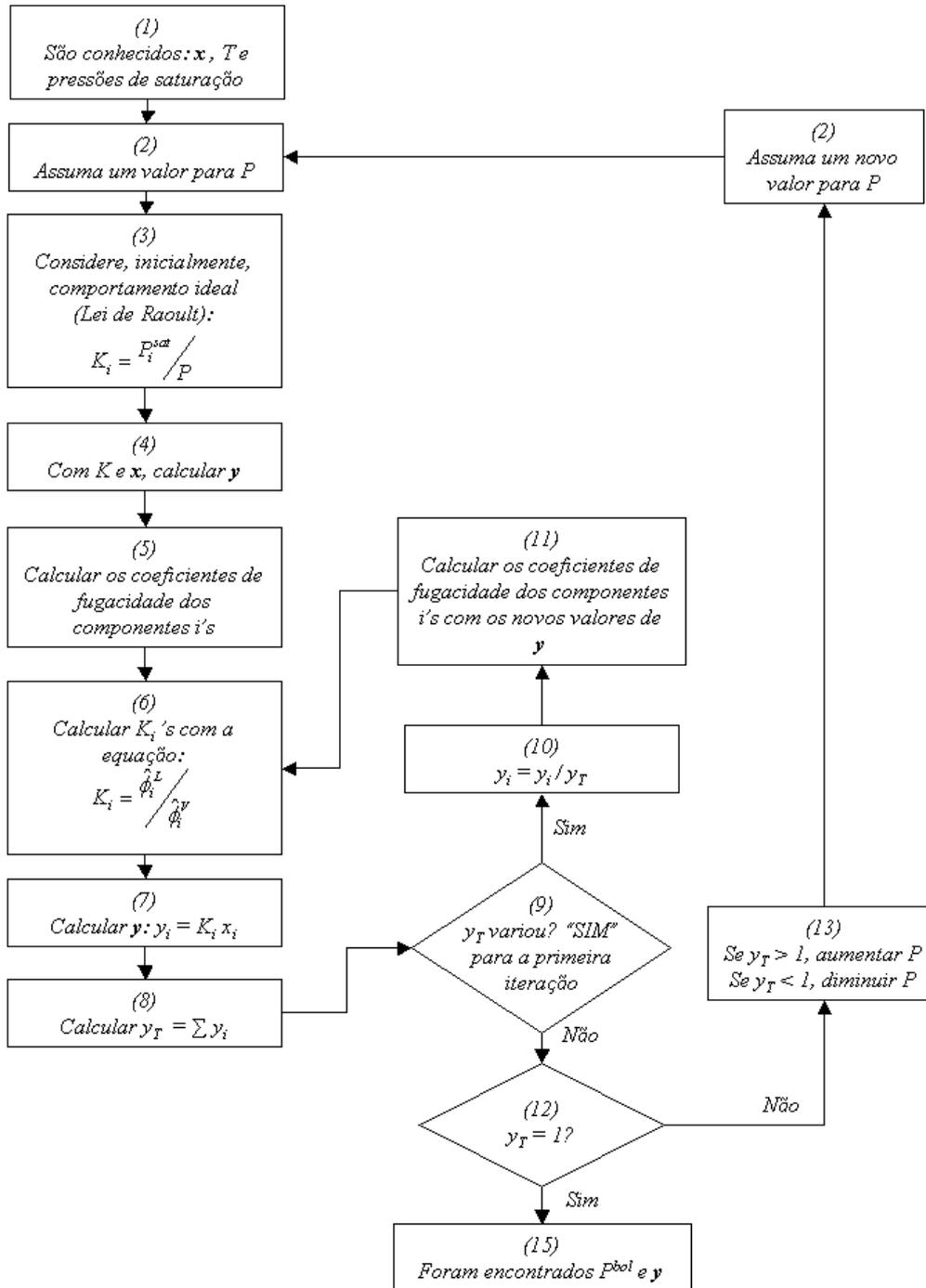


Figura F.2: Fluxograma para cálculo da pressão do ponto de bolha

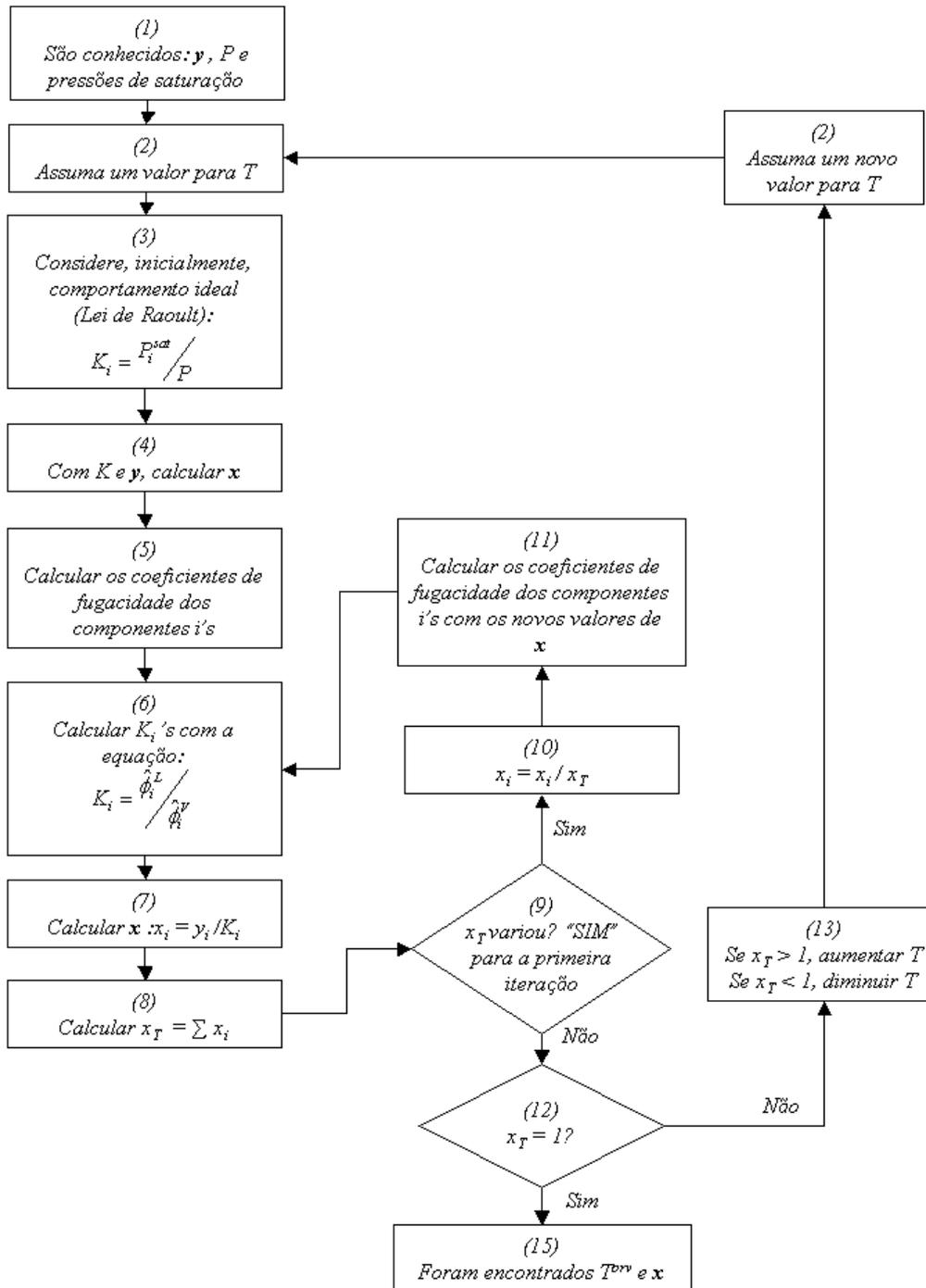


Figura F.3: Fluxograma para cálculo da temperatura do ponto de orvalho

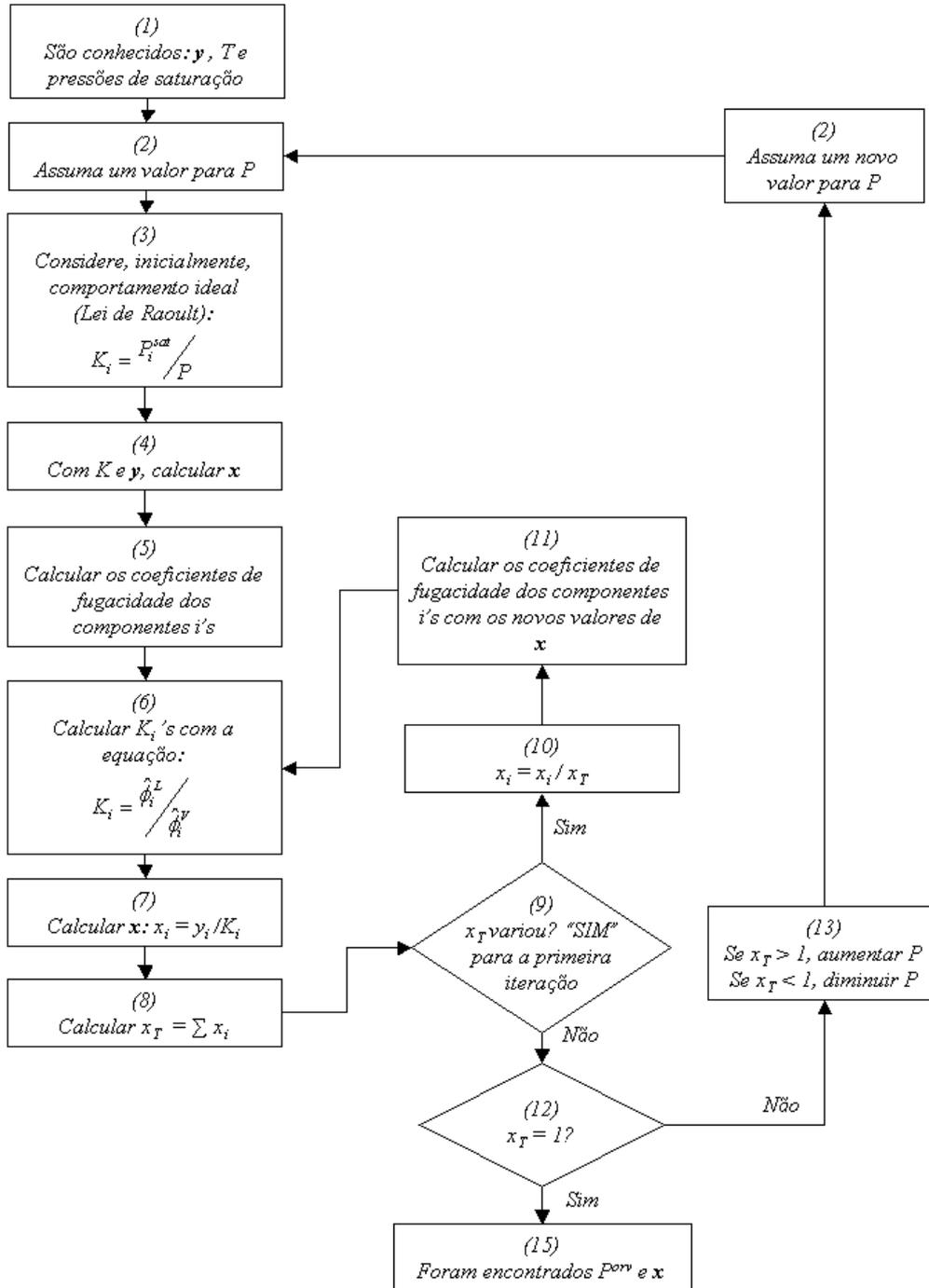


Figura F.4: Fluxograma para cálculo da pressão do ponto de orvalho