

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

GIULIA FERREIRA DE FIGUEIREDO

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO
DO 1,2-DICLOROPROPANO EM UMA INDÚSTRIA DE ÓXIDO DE
PROPILENO

JOÃO PESSOA – PB 2023

GIULIA FERREIRA DE FIGUEIREDO

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO DO 1,2-DICLOROPROPANO EM UMA INDÚSTRIA DE ÓXIDO DE PROPILENO

Trabalho Final de Curso apresentado à Coordenação de Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Arioston Araújo de Moraes Júnior.

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

F457m Figueiredo, Giulia Ferreira de.

Modelagem e simulação de uma coluna de destilação do 1,2-dicloropropano em uma indústria de óxido de propileno / Giulia Ferreira de Figueiredo. - João Pessoa, 2023.

51 f. : il.

Orientação: Arioston Araújo de Moraes Júnior.
TCC (Graduação) - UFPB/de Tecnologia.

1. Destilação azeotrópica. 2. Equilíbrio termodinâmico. 3. Eficiência energética. 4. Operação. 5. Aspen Plus. I. Júnior, Arioston Araújo de Moraes. II. Título.

UFPB/CT/BSCT

CDU 66.01(043.2)

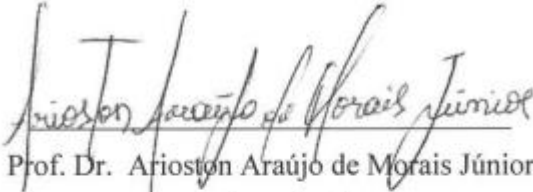
GIULIA FERREIRA DE FIGUEIREDO

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO DO 1,2-DICLOROPROPANO EM UMA INDÚSTRIA DE ÓXIDO DE PROPILENO

Trabalho Final de Curso apresentado à Coordenação de Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovada em 06 do mês de junho de 2023.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Arioston Araújo de Moraes Júnior

Orientador(a)

Documento assinado digitalmente



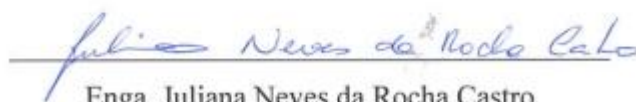
LEOPOLDO OSWALDO ALCAZAR ROJAS

Data: 10/06/2023 10:59:38-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Leopoldo Oswaldo Alcazar Rojas

Examinador


Enga. Juliana Neves da Rocha Castro

Examinadora

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares, meus maiores incentivadores, que sempre apoiaram as minhas mudanças e foram um porto seguro em todas elas, especialmente a minha mãe, Prof^a. Dr^a Waléria de Melo Ferreira, meu grande exemplo de profissional e de pessoa; a minha irmã Giovana Ferreira e minha prima Luíze Ferreira, que são exemplos de inteligência e dedicação, e que dividiram, além do lar, inúmeros momentos de alegria comigo na jornada como estudantes; ao meu pai Giovani Figueiredo, meus avós e meus tios, que sempre me incentivaram a correr atrás dos meus objetivos e estiveram sempre presentes na minha vida.

Aos meus amigos da UFPB e da vida, muito obrigada por terem feito a minha trajetória ser mais feliz e leve. Nunca esquecerei dos nossos grupos de estudos, nossas noites em claro e de todos os desafios que passamos juntos. Com vocês, eu passaria por tudo isso novamente. Um agradecimento especial aos que foram minha segunda família em João Pessoa: Elen Stefane, Lucas Chaguri, Herton Araújo, Iago Mozer, Isabelle Santana, Gabriel Costa, João Gabriel Souza, Rebecca Rebouças, Maria Eugênia, Lívia Santana, Valéria Pereira, Alany Lima.

As minhas grandes amigas de Salvador, minhas companheiras, apoiadoras, e meus exemplos de mulheres e engenheiras: Olívia Magalhães, Juliana Castro e Luiza Costa. Sou muito grata por ter o privilégio de poder dividir a vida com vocês.

A PROJEQ, Empresa Júnior que me proporcionou inúmeros aprendizados, desenvolvimento pessoal e profissional, networking, além de me permitir impactar a vida e os negócios pessoas através do empreendedorismo humano, ampliando a minha visão quanto ao futuro como Engenheira Química.

Ao Projetos de Extensão “Instituto Lean” e “Retraby” com as professoras Lígia de Oliveira Franzosi Bessa e a professora Vívian Stumpf Madeira.

As empresas em que pude estagiar e que me proporcionaram grandes oportunidades, desafios, mentorias e desenvolvimento, moldando a minha trajetória como engenheira: Incoplast, no município do Conde na Paraíba, e Dow Química, no município de Candeias na Bahia, minha sincera gratidão.

RESUMO

A destilação é uma operação unitária amplamente utilizada na indústria química como um método de separação para obter componentes com diferentes volatilidades, garantindo a pureza necessária e a remoção de subprodutos indesejáveis. No entanto, um dos principais desafios enfrentados é o alto consumo de energia associado a essa operação. Diante desse cenário, é extremamente importante a busca por melhorias na operação das colunas de destilação, visando aprimorar a eficiência energética e diminuir os custos atrelados ao processo. Atualmente existem diversas ferramentas capazes de simular processos reais, analisar parâmetros e identificar as condições ideais para maximizar a eficiência da separação por destilação. O presente trabalho visou analisar o processo da destilação do 1,2-dicloropropano, principal subproduto do processo produtivo do óxido de propileno, através da modelagem e simulação de uma coluna de destilação azeotrópica realizada no *software Aspen Plus™*. Os resultados obtidos permitiram a análise do modo de operação da coluna, a avaliação da composição das correntes de topo e base e do equilíbrio termodinâmico da mistura, além de permitir a identificação de oportunidades no consumo de vapor e nos custos relacionados à energia.

Palavras-chave: destilação azeotrópica; equilíbrio termodinâmico; eficiência energética; operação; *Aspen Plus™*.

ABSTRACT

Distillation is a widely used unit operation in the chemical industry as a separation method to obtain components with different volatilities, ensuring the necessary purity and removal of undesirable byproducts. However, one of the main challenges faced is the high energy consumption associated with this operation. In this scenario, the search for improvements in the operation of distillation columns is extremely important to enhance energy efficiency and reduce costs associated with the process. Currently, there are several tools capable of simulating real processes, analyzing parameters, and identifying the optimal conditions to maximize distillation separation efficiency. This study aimed to analyze the distillation process of 1,2-dichloropropane, the main byproduct of the propylene oxide production process, through modeling and simulation of an azeotropic distillation column performed in *Aspen Plus*TM software. The obtained results allowed the analysis of the column's operating mode, the evaluation of the top and bottom stream compositions and of the mixture's thermodynamic equilibrium, as well as the identification of opportunities in steam consumption and energy-related costs.

Keywords: azeotropic distillation; thermodynamic equilibrium; energy efficiency; operation; *Aspen Plus*TM.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Esquema de uma coluna de destilação	15
Figura 2.2 - Representações de exemplos de misturas azeotrópicas homogêneas.....	17
Figura 2.3 - Representações de misturas azeotrópicas heterogêneas.....	17
Figura 2.4 – Diagrama T-xy de uma mistura binária à pressão constante	18
Figura 2.5 - Representação esquemática do Equilíbrio-Líquido-Vapor.....	20
Figura 2.6 - Representação geral do estágio de equilíbrio	24
Figura 3.7 - Fluxograma simplificado da planta de Dicloropropano (PDC).....	28
Figura 3.8 - Representação do triângulo retângulo utilizado em diagrama de fases ternários.	34
Figura 4.9 - Flowsheet de simulação do sistema de destilação do PDC	35
Figura 4.10 - Gráfico da variação das temperaturas e das pressões por estágio	37
Figura 4.11 - Gráfico das variações das temperaturas da simulação e do processo por estágio	38
Figura 4.12 - Gráfico das variações das pressões da simulação e do processo por estágio.....	39
Figura 4.13 - Gráfico do perfil de composições em fração mássica dos componentes mais voláteis	40
Figura 4.14 - Gráfico do perfil de composições em fração mássica dos componentes menos voláteis	43
Figura 4.15 - Gráfico do perfil de composição do PO.....	43
Figura 4.16 - Diagrama binário de ELL-V de PDC e água	47
Figura 4.17 - Diagrama binário de ELL-V de EPI e água.....	47
Figura 4.18 - Diagrama binário de ELL-V de DCIPE e água.....	48
Figura 4.19 - Diagrama ternário de PDC, Água e Clorofórmio	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Componentes presentes no sistema em estudo e suas temperaturas de ebulição.	28
Tabela 3.2 - Características da coluna do processo de destilação	29
Tabela 3.3 - Apresentação dos dados de entrada para a simulação da coluna A-1	30
Tabela 3.4 - Composições de entrada dos componentes em fração mássica	31
Tabela 4.5 - Ratios analisados.	36
Tabela 4.6 - Compilado dos resultados das variáveis da simulação e dos resultados esperados de acordo com o processo	37
Tabela 4.7 - Temperaturas de simulação e dos sensores disponíveis	38
Tabela 4.8 - Pressões de simulação e dos sensores disponíveis.....	39
Tabela 4.9 - Composições em fração mássica da corrente de destilado.....	40
Tabela 4.10 - Composições em fração mássica da corrente de resíduo	41
Tabela 4.11 - Resultados da unidade do refeedor	43
Tabela 4.12 - Comparação do custo por vazão de vapor em diferentes períodos.....	44
Tabela 4.13 - Formações azeotrópicas existentes na destilação do PDC, em diferentes temperaturas de processo	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2M2P	2-Metil-2-Pental
A-1	Coluna de Destilação 1
A-2	Coluna de Destilação 2
DCIPE	2-Cloroisopropil éter
ELL	Equilíbrio Líquido-Líquido
ELL-V	Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
EPI	Alfa-Epicloridrina
FCTUC	Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade de Coimbra
MPG	Propano-1,2-diol
NRTL	<i>Non-Random Two Liquids</i>
PA	N-Propionaldeído
PCH	2-Cloro-1-Propanol ou 1-Cloro-2-Propanol
PO	Óxido de Propeno
PDC	1,2-Dicloropropano
TB	Temperatura de Ebulição
TCP	1,2,3-Tricloropropano

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
1.1	OBJETIVO GERAL.....	12
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	14
2.1	DESTILAÇÃO	14
2.2	DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA	16
2.3	EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR	18
2.3.1	Lei de Raoult.....	19
2.3.2	Parâmetros relacionados ao equilíbrio de fases	21
2.3.3	Gama/Phi	22
2.4	MODELAGEM MATEMÁTICA	23
3	METODOLOGIA	27
3.1	OBJETO DE ESTUDO DO TRABALHO	27
3.2	PROCEDIMENTOS PARA LEVANTAMENTO DE DADOS	30
3.2.1	Simulação.....	30
3.2.2	Modelo NRTL.....	32
3.2.3	Identificação de azeótropos	33
4	RESULTADOS E ANÁLISE DOS DADOS.....	35
4.1	SIMULAÇÃO	35
4.1.1	Fluxograma da simulação	35
4.1.2	Análise das variáveis do sistema	35
4.1.2.1	Análise das vazões	36
4.1.2.2	Análise das temperaturas e pressões	37
4.1.2.3	Análise das composições.....	39
4.2	ANÁLISE DE CARGA TÉRMICA	43
4.3	IDENTIFICAÇÃO DE AZEÓTROPOS	45
5	CONCLUSÕES.....	50

1 INTRODUÇÃO

A indústria de óxido de propileno tem o propeno como uma de suas principais matérias-primas, o qual é obtido, geralmente, através de hidrocarbonetos oriundos do petróleo. Pelo propeno ser um composto de alto valor agregado, o seu rendimento na produção é fundamental para tornar uma empresa mais competitiva no mercado.

No processo produtivo do óxido de propileno (PO), o propeno passa por etapas de hipocloração, hidrólise e de acabamento (para a obtenção dos produtos com o grau de pureza desejado), e tem como o seu principal subproduto o 1,2-dicloropropano, conhecido como PDC, um composto líquido incolor, inflamável, de alta volatilidade e com um odor característico adocicado.

O PDC, além de ser o principal subproduto na reação do PO, é também uma importante matéria-prima na produção do propeno. E, como o propeno possui alto valor agregado, a recuperação do PDC no processo produtivo do PO se torna uma estratégia econômica. Com isso, para a obtenção do PDC com a pureza necessária para que ele se converta novamente em propeno, é necessário purificar sua corrente através de operações de destilação.

A destilação é o processo de purificação mais utilizado nas indústrias químicas. Esse processo consiste na separação baseada nas diferenças de volatilidade dos componentes, na qual uma fase vapor entra em contato com uma fase líquida gerando transferência de massa de uma fase para a outra, aumentando a concentração do componente mais volátil no vapor e do componente menos volátil no líquido (FOUST, 1982).

Com a alta competitividade do mercado atual, a avaliação dos parâmetros em uma destilação, com o intuito de definir os pontos ótimos de operação para melhorar a separação e reduzir o gasto energético, é essencial para qualquer processo industrial. Logo, a utilização de simuladores operacionais e ferramentas computacionais visando análises paramétricas e otimização dos processos se torna fundamental para os negócios de uma indústria.

1.1 OBJETIVO GERAL

Realizar a modelagem e simulação de uma coluna de destilação do processo de purificação do 1,2-dicloropropano em uma indústria petroquímica localizada na Bahia, a fim de avaliar o modo de operação existente, o equilíbrio entre as fases, a formação de azeótropos e identificar possíveis melhorias na composição do destilado e no consumo energético.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para o alcance do objetivo geral deste trabalho, têm-se como objetivos específicos:

- Analisar o processo de purificação do 1,2-dicloropropano e definir as variáveis de simulação;
- Simular a coluna de destilação de PDC responsável pela remoção dos componentes menos voláteis utilizando o *software Aspen Plus™*;
- Analisar a formação de azeótropos e os gráficos de equilíbrio entre as fases;
- Avaliar técnica e economicamente os resultados da simulação e comparar com a simulação do projeto da coluna e com seu modo de operação atual.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 DESTILAÇÃO

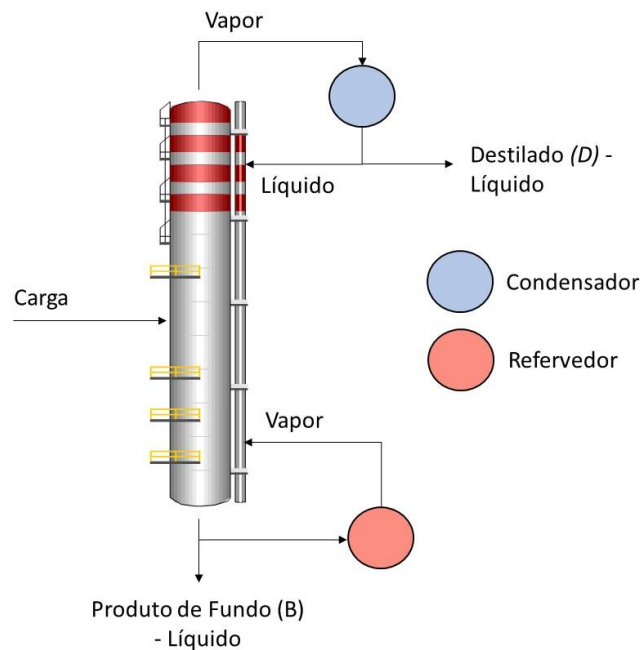
A destilação é um método de separação de misturas baseado na termodinâmica de equilíbrio de fases e da transferência de matéria em um processo, sendo uma das operações unitárias mais utilizados nas indústrias químicas. A separação das espécies ocorre devido a diferença na volatilidade dos compostos e é necessária uma considerável inserção de energia no sistema, visto que no processo ocorre a vaporização e condensação da mistura (GEANKOPLIS, 1993).

Por possibilitar uma separação extremamente eficiente de misturas líquido-líquido e líquido-vapor, essa operação é amplamente utilizada nas mais diversas indústrias, desde a indústria petroquímica, no processo de refinamento do petróleo, até as indústrias de produtos químicos como solventes, álcoois e ácidos, contribuindo para obtenção de produtos de alta qualidade e com elevada pureza.

O consumo energético é uma parte essencial dos processos de destilação, pois para realizar a separação desejada, é necessário fornecer calor ou trabalho ao sistema. No entanto, devido aos altos custos associados à energia e os impactos ambientais decorrentes do seu uso excessivo, a conscientização sobre o uso eficiente de energia tem aumentado consideravelmente, causando uma maior preocupação pelo processo de destilação por parte das indústrias.

O princípio básico da destilação é o aquecimento da mistura, controlada pela pressão aplicada à coluna, até que a temperatura esteja acima da temperatura de ebulição dos componentes mais voláteis e abaixo da temperatura de ebulição dos componentes menos voláteis. Esse processo tem como propósito a transferência de massa pelo contato entre duas fases que não se encontram em equilíbrio. Nos chamados estágios das colunas de destilação, local onde ocorrem as transferências de massa, é que há a separação entre os componentes que vão para o topo e os que vão para a base.

Figura 2.1 - Esquema de uma coluna de destilação



De forma simplificada, com uma carga de alimentação líquida em uma coluna de destilação, por exemplo, desce junto a carga líquida do topo, e ao passar pelas bandejas ou pratos, ela troca massa com o vapor que está subindo da base da coluna, fazendo este se tornar mais rico no componente mais volátil e a corrente líquida mais rica no componente menos volátil. O líquido restante desse processo é vaporizado nos refratores e reenviado para a coluna.

O vapor do topo da coluna, chamado de destilado, é condensado (parcial ou totalmente, ao depender do tipo de condensador), parte dele é coletado como produto, enquanto outra parte retorna à coluna em forma de refluxo, com o líquido saturado nos componentes mais voláteis. Nessa fase, o líquido e o vapor se encontram em equilíbrio, e ao voltar a descer pela coluna, o líquido saturado é enriquecido pelos componentes mais voláteis que estão subindo, melhorando a eficiência da separação.

A eficiência da separação em um sistema depende de vários fatores, como a diferença de volatilidade relativa dos componentes, a altura da coluna, o número de pratos, a qualidade do recheio, caso a coluna possua, entre outros fatores como temperatura de operação e taxa de alimentação. Por outro lado, a dificuldade na separação da mistura se dá por fatores como valores similares de volatilidades relativas entre os componentes, a presença de azeótropos (misturas que possuem pontos de ebulição constantes) e a presença de composições e propriedades termodinâmicas complexas.

Há casos em que a destilação à pressão reduzida, também denominada de destilação a vácuo é uma técnica utilizada quando o composto a ser destilado possui alto ponto de ebulição ($> 200^{\circ}\text{C}$) ou quando o composto se decompõe antes de entrar em ebulição. Nos casos em que há dificuldade nas separações, são válidas estratégias como o uso de colunas adicionais, a realização de mudanças das condições de projeto, o uso de agentes de rompimento de azeótropos e o uso de processos auxiliares.

2.2 DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA

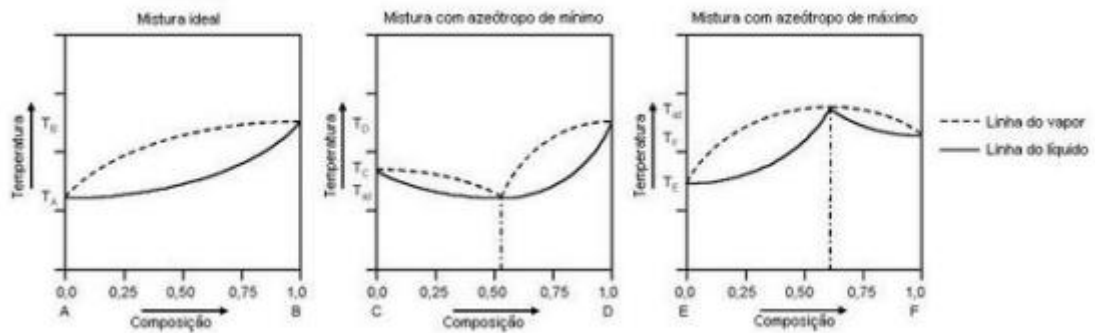
Azeótropo é a mistura de dois ou mais componentes líquidos que apresenta uma mesma composição específica na fase líquida e vapor, impedindo que a separação dos seus componentes por destilação ocorra completamente. Essas misturas exibem um comportamento de equilíbrio que se aproxima do ideal, e a relação de volatilidade relativa frequentemente se mantém constante (LUYBEN, 2010).

A destilação azeotrópica ocorre quando há a formação de azeótropos em uma mistura a determinada temperatura, impedindo que ocorra a separação total dos componentes da mistura por destilação convencional. Na destilação azeotrópica, é comum adicionar um agente de arraste à mistura. Esse agente tem a função de formar um novo azeótropo (de mínimo ou máximo) com um dos componentes presentes inicialmente, permitindo que o componente de interesse seja separado como produto de topo ou base (KISTER, 1992). Essa abordagem visa facilitar a separação dos componentes e alcançar a purificação desejada.

Uma coluna adicional, também conhecida como coluna auxiliar, pode ser adicionada a um processo de destilação azeotrópica para melhorar a separação dos componentes desejados. Ela é projetada para separar os componentes-chave presentes na mistura azeotrópica original, permitindo uma maior purificação dos produtos desejados.

Se os desvios em relação à Lei de Raoult são positivos ou negativos, os sistemas azeotrópicos apresentam características distintas, exibindo pontos de ebulição de mínimo ou de máximo, respectivamente. Quando apenas uma única fase líquida está em equilíbrio com a fase vapor, a mistura é classificada como azeotrópica homogênea (figura 2.2). Por outro lado, se forem observadas múltiplas fases líquidas no azeotrópico, ele é considerado heterogêneo (figura 2.3) (SMITH e VAN NESS, 1975).

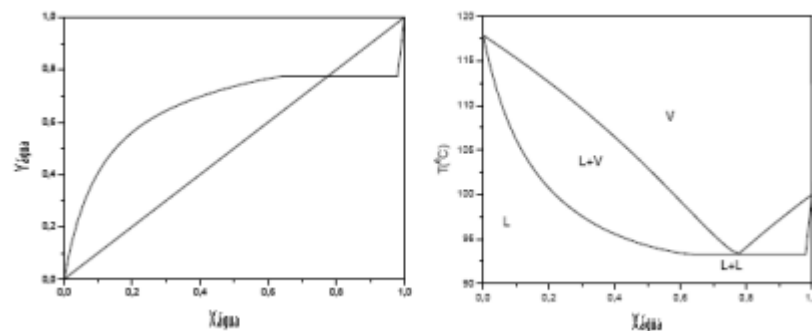
Figura 2.2 - Representações de exemplos de misturas azeotrópicas homogêneas



Fonte: SMITH e VAN NESS, 1975

Nos diagramas de três misturas binárias de composição por temperatura T-xy da figura acima, o primeiro gráfico representa uma mistura ideal sem formação de azeótropo, o segundo e o terceiro gráficos representam uma mistura azeotrópica de mínimo e uma de máximo, respectivamente, onde as temperaturas nos pontos azeotrópicos são menores (na de mínimo) e maiores (na de máximo) do que as temperaturas de ebulição dos componentes quando puros.

Figura 2.3 - Representações de misturas azeotrópicas heterogêneas



Fonte: SMITH e VAN NESS, 1975

É necessário que os componentes puros apresentem pequenos desvios em relação à idealidade e que seus pontos de ebulição sejam suficientemente próximos para que ocorra a formação do azeótropo, seja ele de máximo ou de mínimo. É difícil separar componentes com pontos de ebulição próximos por destilação convencional pois o componente mais volátil evapora junto com o menos volátil. Dificilmente ocorrerá a formação de azeótropos entre substâncias que tenham diferenças de ponto de ebulição superiores a 30 °C.

Portanto, a separação de misturas azeotrópicas é um processo difícil e delicado, muitas vezes não ocorrendo de forma bem-sucedida, mesmo com variações nas pressões, com a

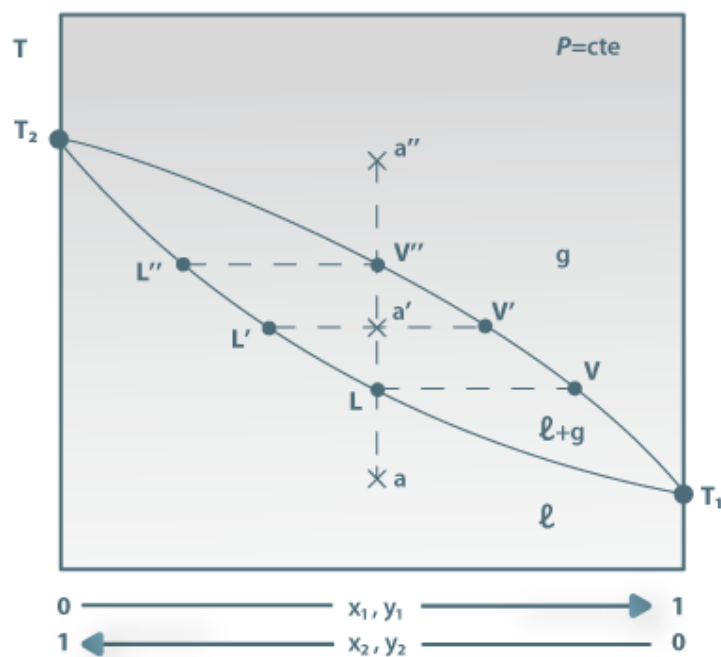
presença do agente ou com a adição de uma coluna para facilitar o processo, tornando certos processos inviáveis economicamente.

2.3 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

De acordo com SMITH (2012), o equilíbrio é o estado de mínima energia (ou máxima entropia) no qual não ocorre variações das propriedades macroscópicas de um sistema isolado com o tempo. Nele, todos os potenciais que podem causar variação estão exatamente equilibrados, de tal forma que não há força motriz para qualquer variação no sistema. Em um sistema isolado, constituído de fases líquida e vapor em contato direto, a temperatura, pressão e a composição das fases eventualmente atingem valores finais a partir dos quais permanecem fixos.

A representação gráfica do equilíbrio líquido-vapor pode ser feita em diagramas de temperatura ou pressão versus composição, conhecidos também como diagramas de fases binários. A figura 2.4 representa um diagrama de temperatura versus composição, onde é possível traçar curvas que representam a composição das fases líquida e vapor em equilíbrio para diferentes temperaturas.

Figura 2.4 – Diagrama T-xy de uma mistura binária à pressão constante



Fonte: FCTUC Departamento de Engenharia Química (2007)

No diagrama acima é demonstrado o perfil de variação da mistura binária dos componentes 1 e 2, os quais têm suas temperaturas de vaporização representadas por T_1 e T_2 à pressão P e suas composições nas regiões monofásicas (líquido ou gás) e bifásica (ELV), onde a linha de L até V corresponde aos pontos em que as fases se encontram em equilíbrio. Com isso, esse sistema é capaz de fundamentar a separação por destilação de uma mistura, onde uma mistura na fase líquida pode atingir a fase gasosa, com a mesma composição, a partir de um aquecimento isobárico.

Portanto, o equilíbrio líquido-vapor é um fenômeno que fornece os fundamentos para a destilação e para outras análises de equilíbrio, como o equilíbrio líquido-líquido (ELL) e o equilíbrio líquido-líquido-vapor, relacionando também os coeficientes de fugacidade e de atividade a partir de seus dados.

2.3.1 Lei de Raoult

O modelo mais simples utilizado para descrever o comportamento de sistemas em equilíbrio líquido-vapor é a Lei de Raoult, que conceitua a fase líquida como uma solução ideal em equilíbrio com um vapor considerado como um gás ideal. Por considerar a solução como ideal, a lei assume que os componentes na mistura como quando estão no estado puro (PASSOS, 2005).

As soluções ideais representam sistemas de separação que operam em faixas de pressões baixas, com a presença de espécies químicas com tamanhos distintos e de mesma natureza física (CORRÊA et al., 2010).

A lei de Raoult é descrita pela equação abaixo:

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.1)$$

Onde:

y_i : fração molar na espécie i na fase vapor;

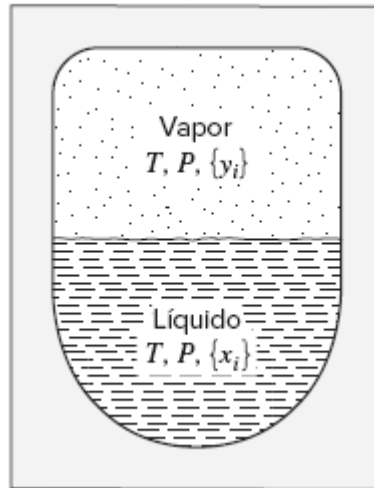
P : pressão total do sistema;

x_i : fração molar da espécie i na fase líquida;

P_i^{sat} : pressão de saturação da espécie i ;

Produto $y_i P$: pressão parcial da espécie pura i na fase vapor.

Figura 2.5 - Representação esquemática do Equilíbrio-Líquido-Vapor



Fonte: SMITH e VAN NESS, 1975

Entretanto, considerando a não idealidade das soluções e que a maioria dos sistemas, portanto, não seguem a Lei de Raoult, é utilizada a Lei de Raoult Modificada, que é capaz de representar a realidade de uma variedade maior de sistemas. Nela, é introduzido o coeficiente de atividade da espécie i , levando em consideração os desvios da fase líquida em relação ao comportamento ideal da solução (SMITH e VAN NESS, 1975).

A lei de Raoult modificada é descrita pela equação 2.2, onde γ_i é o coeficiente de atividade da espécie i :

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.2)$$

A partir da equação acima, têm-se as relações para sistemas binários:

$$y_1 P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} \quad (2.3)$$

$$y_2 P = x_2 \gamma_2 P_2^{sat} \quad (2.4)$$

Somando as equações e sabendo-se que $(x_2 = 1 - x_1)$ é obtida uma expressão em função apenas da fração molar do componente 1 na fase líquida, das pressões de saturação e do coeficiente de atividade expressa pela equação abaixo:

$$P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} + (1 - x_1) \gamma_2 P_2^{sat} \quad (2.5)$$

Para o cálculo das pressões de vapor saturantes, é utilizada a Equação de Antoine modificada, na qual suas constantes A, B e C são próprias de cada componente da solução e podem ser encontradas na literatura ou em bases de dados de simuladores.

$$\ln(P^{sat}(T)) = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + DT^E \quad (2.6)$$

2.3.2 Parâmetros relacionados ao equilíbrio de fases

Duas abordagens são utilizadas para descrever o equilíbrio líquido-vapor. A primeira é a abordagem homogênea, do coeficiente de fugacidade variável (φ), utilizado para indicar se as forças intermoleculares afetam a fugacidade de um componente (capacidade de escapar de uma fase para outra em direção ao equilíbrio) em relação à sua fugacidade em uma mistura ideal; e a segunda, chamada abordagem heterogênea, utiliza o coeficiente de atividade (γ) para analisar o desvio de um componente em relação à idealidade, porém para a fase líquida (SMITH e VAN NESS, 1975).

Para que ocorra o equilíbrio entre fases distintas, é preciso que as pressões, temperaturas e os potenciais químicos das fases sejam iguais, garantindo os equilíbrios mecânico, térmico e químicos, respectivamente (SMITH e VAN NESS, 1975). Contudo, para que o equilíbrio termodinâmico seja atingido, é necessário que os potenciais químicos de cada componente da mistura permaneçam os mesmos em todas as fases presentes (MAFRA, 2005).

Em uma mistura, o potencial químico de uma espécie é dado pela equação 2.7:

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} \quad (2.7)$$

Onde:

μ_i : potencial químico da espécie i ;

G : energia livre de Gibbs;

n : números de moles.

Na qual a pressão, a temperatura e o número de moles de todas as espécies, exceto da espécie i , devem ser constantes.

A equação abaixo relaciona o coeficiente de atividade da espécie i com a sua fugacidade (f_i):

$$d\mu_i = RT d\ln(f_i) \quad (2.8)$$

Então:

$$f_i^{fase\ 1} = f_i^{fase\ 2} \quad (2.9)$$

E a partir das equações acima, é possível obter uma equação para o coeficiente de fugacidade variável para as fases, onde a variável Z_i indica a composição da espécie i e pode ser substituída por x ou y para as fases líquida e vapor, respectivamente:

$$\varphi_i^{fase} = \frac{f_i^{fase}}{Z_i P} \quad (2.10)$$

Seguindo a abordagem homogênea, a equação da abordagem homogênea pode ser escrita como:

$$y_i \varphi_i^{vapor} P = x_i \varphi_i^{líquido} P \quad (2.11)$$

Ao relacionar o coeficiente de fugacidade com o de atividade, o segundo pode calcular o primeiro para a espécie i na fase líquida pela equação 2.12 abaixo, onde $f_i^{olíquido}$ é a fugacidade padrão, obtendo a equação, de acordo com SMITH e VAN NESS, 1975:

$$y_i \varphi_i^{vapor} P = x_i \gamma_i^{líquido} f_i^{olíquido} \quad (2.12)$$

Portanto, a decisão da abordagem dependerá do sistema que está em equilíbrio, pois uma caracteriza um melhor o comportamento da fase vapor (modelos que envolvem o coeficiente de fugacidade – Peng-Robinson, por exemplo), enquanto outra caracteriza melhor o comportamento da fase líquida (modelos que envolvem o coeficiente de atividade – modelo de energia livre de Gibbs em excesso).

2.3.3 Gama/Phi

Visto que a Lei de Raoult e a Lei de Raoult Modificada se baseiam na idealidade do ELV, outra abordagem, considerada mais eficiente e vantajosa por representar a não-idealidade das fases em equilíbrio, é a abordagem Gama/Phi, que utiliza os coeficientes de fugacidade (φ)

para relatar o comportamento da fase vapor, e os coeficientes de atividade (γ) para relatar o comportamento da fase líquida.

O coeficiente de atividade da espécie i na fase líquida é representado pela equação:

$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i^l f_i^l \quad (2.13)$$

O coeficiente de fugacidade da espécie i na fase vapor é representado pela equação 2.14:

$$\hat{f}_i^v = \hat{\phi}_i^v y_i P \quad (2.14)$$

Combinando as equações acima, temos na equação de equilíbrio líquido-vapor em solução multicomponente:

$$y_i \hat{\phi}_i^v P = x_i \gamma_i^l f_i^l \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.14)$$

Transformando-a de acordo com o coeficiente de fugacidade da espécie i para a fase vapor, com o coeficiente de atividade da espécie i para a fase líquida, eliminando as propriedades das espécies puras, e obtendo a pressão de vapor da espécie pura i pela Equação de Antoine (equação 2.15) (SMITH, 2019), têm-se a formulação final do modelo Gama/Phi (equação 2.16):

$$\ln P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (2.15)$$

$$y_i \phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.16)$$

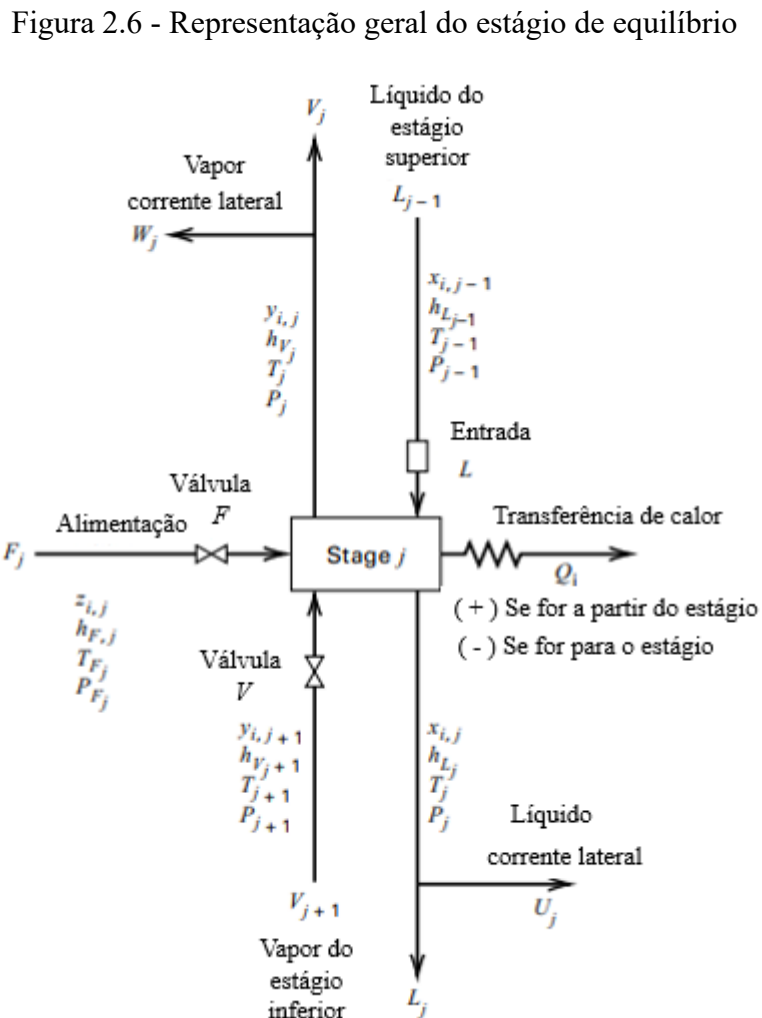
2.4 MODELAGEM MATEMÁTICA

Diferentes arranjos de colunas com múltiplos estágios podem ser utilizados para a separação de misturas multicomponentes, fornecendo diferentes respostas do sistema em razão de composição, pureza e eficiência. Entretanto, é essencial obter com precisão as temperaturas, vazões e composições das correntes, bem como as taxas de transferência de calor. Esse conceito se baseia nos estágios de equilíbrio das misturas, em balanços de massa, frações molares e

balanços de entalpia, sendo representado na literatura por um conjunto de equações denominadas “equações MESH” (KISTER, 1992).

Em um processo de destilação em uma coluna que opera em estado estacionário, as correntes de vapor e líquido entram em contato em diferentes estágios, através de pratos ou recheio, sendo considerado o alcance do equilíbrio, o qual promove eficiências distintas de separação. Para cada estágio considera-se que não ocorrem reações químicas, e que o arraste de gotículas líquidas no vapor e a presença de bolhas de vapor no líquido são insignificantes (SEADER, 2011).

A figura 2.6 abaixo, representa o estágio de equilíbrio líquido-vapor, com os estágios numerados em ordem decrescente.



Fonte: Adaptada de SEADER et al. (2011)

No estágio j pode ser alimentada uma vazão molar bifásica ou de uma única fase, com uma composição total em fração molar do componente i , temperatura $T_{F,j}$, pressão $P_{F,j}$ e a

entalpia geral molar correspondente h_{Fj} . A pressão da corrente de alimentação é igual ou maior que a pressão no estágio P_j , e se maior, $(P_F - P_j)$ é reduzida a zero através da válvula F .

Se a pressão for maior ou igual a pressão no estágio P_j , o estágio $j - 1$ pode alimentar o estágio j com o líquido do estágio acima, com um fluxo molar L_{j-1} , composição em fração molar de $x_{i,j-1}$, entalpia h_{Lj-1} , temperatura T_{j-1} e pressão P_{j-1} , menor ou igual a pressão do estágio j . O mesmo ocorre para o vapor alimentando o estágio j , com vazão molar V_{j+1} vindo do estágio inferior $j + 1$, entalpia h_{Vj+1} , temperatura T_{j+1} e pressão P_{j+1} , onde qualquer excesso de pressão $(P_{j+1} - P_j)$ é reduzido a zero através da válvula V .

Consequentemente, sai do estágio j a corrente de vapor com suas propriedades intensivas $y_{i,j}$, h_{Vj} , T_j e P_j , a qual pode ser dividida em uma corrente lateral de fluxo molar W_j e em uma corrente com fluxo molar V_j que segue para o estágio $j - 1$ ou, se $j = 1$, segue como produto. Da mesma forma sai do estágio j a corrente de líquido com suas propriedades intensivas $x_{i,j}$, h_{Lj} , T_j e P_j , em equilíbrio com o vapor $(V_j + W_j)$, a qual pode ser dividida em uma corrente lateral de fluxo molar U_j e em uma corrente com fluxo molar L_j que segue para o estágio $j + 1$ ou, se $j = N$, segue como produto.

A transferência de calor, representada por Q_j , é positiva quando é direcionada pelo estágio e negativa quando é direcionada para o estágio.

As equações MESH associadas a cada estágio, em termos do conjunto de variáveis abordadas na figura 2.6, são passíveis de alteração das suas variáveis e são representadas pelas seguintes equações:

- Equações (M) de balanço de massa para cada componente, seja i ou j :

$$M_{i,j} = L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} + F_jz_{i,j} - (L_j + U_j)x_{i,j} - (V_j + W_j)y_{i,j} = 0 \quad (2.17)$$

- Equações (E) de equilíbrio de fases para cada componente, seja i ou j , onde $K_{i,j}$ é o *ratio* de equilíbrio de fases:

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} = 0 \quad (2.18)$$

- Equações (S) das somas das frações molares para cada estágio:

$$(S_y)_j = \sum_{i=1}^C y_{i,j} - 1.0 = 0 \quad (2.19)$$

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^C x_{i,j} - 1.0 = 0 \quad (2.20)$$

- Equações (H) de balanço de energia para cada estágio, onde as mudanças de energia cinética e potencial são ignoradas:

$$H_j = L_{j-1}h_{Lj-1} + V_{j+1}h_{Vj+1} + F_jh_{Fj} - (L_j + U_j)h_{Lj} - (V_j + W_j)h_{Vj} - Q_j = 0 \quad (2.21)$$

As equações MESH são de extrema importância na modelagem de sistemas de destilação, pois a partir delas é possível descrever o equilíbrio de massa, energia e de espécies para determinar temperaturas, vazões e composições das correntes em cada estágio.

Para simular um processo de destilação, com base no fornecimento dos dados da configuração da coluna, da alimentação e das especificações do produto, por exemplo, o *software Aspen Plus™* utiliza as equações MESH para realizar cálculos iterativos e modelar o comportamento de destilação em cada estágio da coluna.

3 METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho consiste na aplicação dos conhecimentos adquiridos durante a graduação a respeito de equilíbrio termodinâmico e de operações unitárias, ao simular, analisar a formação de azeótropos e o equilíbrio de fases, e realizar um estudo das variáveis de um modelo que representa a destilação do 1,2-dicloropropano, obtido como subproduto do processo de formação do óxido de propileno.

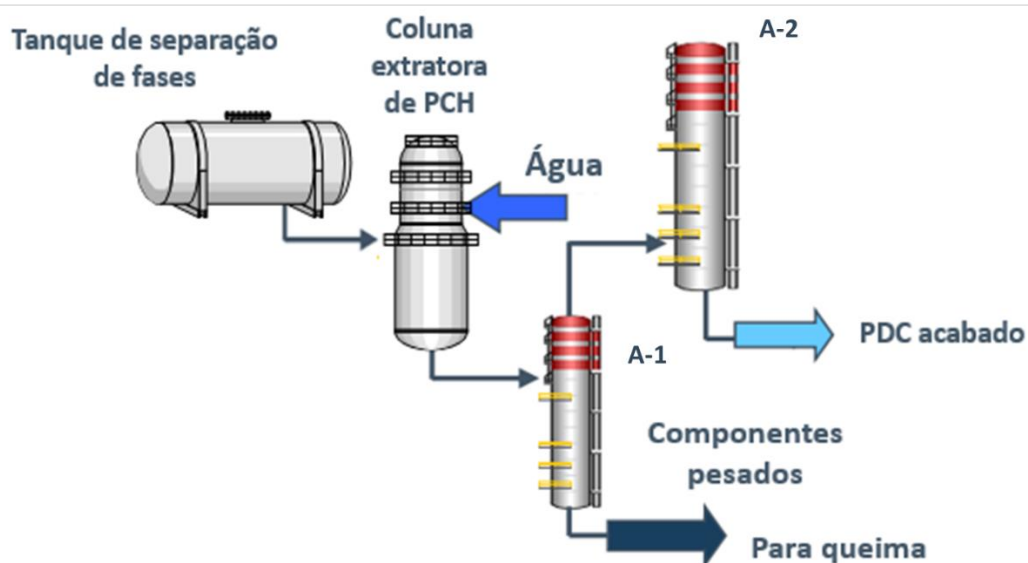
A destilação do dicloropropano é considerada complexa pelo fato deste ser um composto químico com ponto de ebulição relativamente alto, possibilitando a ocorrência de reações indesejáveis a temperaturas mais altas. Com isso, o estudo deste processo foi escolhido para avaliar as variáveis de operação, o equilíbrio líquido-vapor da mistura, a presença e a separação dos produtos indesejáveis e os possíveis ajustes nas condições operacionais capazes de especificar o produto desejado, com um menor consumo energético. Essa avaliação foi realizada a partir de comparações entre a simulação e as condições de processo e de projeto da coluna.

O trabalho foi desenvolvido com o auxílio de um simulador de processos químicos comercial que é amplamente utilizado na engenharia e nas indústrias químicas. O simulador permitiu a criação do modelo detalhado, no qual foi possível simular o comportamento do processo na condição operacional existente ao definir vazões, temperaturas, pressões e composição da mistura.

3.1 OBJETO DE ESTUDO DO TRABALHO

O estudo foi realizado em uma coluna de destilação (A-1) da planta química de purificação do 1,2-dicloropropano (PDC), que é um subproduto do processo produtivo do óxido de propileno. A planta de PDC, além da coluna A-1, é composta por um tanque de separação de fases, uma coluna extratora e uma outra coluna de purificação (A-2), conforme fluxograma a seguir.

Figura 3.7 - Fluxograma simplificado da planta de Dicloropropano (PDC)



A corrente de entrada na planta de PDC é constituída por alguns compostos como água e outros compostos organoclorados vindos da reação do PO. Os componentes presentes no sistema e suas respectivas temperaturas de ebulição (T_b) se encontram na tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Componentes presentes no sistema em estudo e suas temperaturas de ebulição

Componentes	Fórmula	T_b (°C)
Óxido de Propeno (PO)	C_3H_6O	34,209
N-Propionaldeído (PA)	C_3H_6O	47,932
Acetona	C_3H_6O	56,078
Clorofórmio	$CHCl_3$	61,171
1,2-Dicloropropano (PDC)	$C_3H_6Cl_2$	96,275
Água	H_2O	100,008
Alfa-Epicloridrina (EPI)	C_3H_5ClO	116,435
1-Cloro-2-Propanol (PCH12)	C_3H_7ClO	125,801
2-Cloro-1-Propanol (PCH21)	C_3H_7ClO	134,333
2-Metil-2-Pental (2M2P)	$C_6H_{10}O$	138,311
Ácido propanoico	$C_3H_6O_2$	140,994
1,2,3-Tricloropropano (TCP)	$C_3H_5Cl_3$	156,074

Tabela 3.1 - Componentes presentes no sistema em estudo e suas temperaturas de ebulição

continua

Componentes	Fórmula	Tb (°C)
2,3-Epóxi-1-Propanol (Glicidol)	$C_3H_6O_2$	162,001
1,3-Dicloro-2-Propanol (DCH13)	$C_3H_6Cl_2O$	174,427
2,3-Dicloro-1-Propanol (DCH23)	$C_3H_6Cl_2O$	185,119
2-Cloroisopropil éter (DCIPE)	$C_6H_{12}Cl_2O$	186,956
Propano-1,2-diol (MPG)	$C_3H_8O_2$	187,609

A coluna A-1 opera à vácuo e tem o objetivo de remover os componentes pesados da corrente de PDC, sendo os principais o DCIPE, o 2M2P e o EPI, que compõem cerca de 17% da sua corrente de alimentação. Calor é fornecido à coluna, mantendo a temperatura de base da coluna próxima à 97 graus Celsius, para garantir que a maior parte do PDC vaporize e que todos os compostos “pesados” saiam pela corrente de base.

O PDC vaporizado troca calor com água de resfriamento, é condensado, parte é bombeado de volta para coluna A-1 como refluxo e parte é direcionada para a coluna A-2. A segunda coluna recebe o destilado da primeira, tendo a função de remover da corrente de PDC os compostos leves e especificar em clorofórmio (mantendo um baixo valor desse composto no produto). O produto que é removido pela base da coluna A-2 é chamado de “PDC acabado”.

A presença de uma coluna adicional (A-2) se dá pela dificuldade na separação de alguns componentes pelos baixos pontos de ebulição e pela formação de azeótropos, permitindo a obtenção do produto desejado com maior pureza e menos resíduos.

As características da coluna A-1 do processo de destilação do PDC, objeto do trabalho, se encontram na tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Características da coluna do processo de destilação

Características	A-1
Número de pratos	12
Número de seções de recheio	3
Diâmetro (mm)	1200
Prato de alimentação de líquido	7
Tipo de condensador	Parcial

3.2 PROCEDIMENTOS PARA LEVANTAMENTO DE DADOS

Para o estudo, foram identificados os componentes químicos envolvidos no processo e suas propriedades termodinâmicas necessárias para descrever os comportamentos na mistura, e para a escolha do modelo termodinâmico que melhor representasse o sistema. Para a simulação foi escolhido o modelo NRTL, e foram definidas, com base na análise do processo real, as condições iniciais como temperaturas, pressões, vazão e composição da corrente de alimentação, para a avaliação das correntes de topo e de base. O banco de dados do *Aspen Plus*TM e fontes de literatura técnica foram utilizados para a obtenção dos dados.

3.2.1 Simulação

A simulação do processo foi configurada para ser realizada em regime estacionário e em pressão ambiente. Em seu fluxograma, foi inserida a coluna considerando as fases válidas como vapor líquido-líquido, o tipo de cálculo relacionado ao equilíbrio, refeedor do tipo termosifão, condensador parcial de topo e um vaso de separação.

A partir do projeto da coluna e das condições semelhantes às de processo existentes na planta atualmente, foram definidos para a coluna A-1: número de estágios, pressão, temperatura e vazão de alimentação, taxa de refluxo, pressão do condensador de topo e taxa de recirculação.

Tabela 3.3 - Apresentação dos dados de entrada para a simulação da coluna A-1

Descrição da variável	Valores
Número de estágios	36
Estágio de alimentação	24
Temperatura de alimentação	40 °C
Pressão de alimentação	0.2510 barg
Vazão de alimentação	2742 kg/h
Temperatura do condensador	46 °C
Pressão do condensador	0.2177 barg
Taxa de refluxo	4760 kg/h
Vazão mássica do refeedor	37256 kg/h
Razão molar entre resíduo e alimentação	0.214294

A numeração dos estágios foi feita em ordem crescente do topo para a base da coluna. Como o condensador é parcial, ou seja, nem toda a corrente de vapor é transformada em líquido, ele é considerado como o primeiro estágio, tendo como o último estágio o refeedor, também considerado como estágio de equilíbrio.

A razão molar entre produto de base e alimentação foi definida pelo projeto da coluna, visando minimizar a perda de produtos, e ela representa a proporção entre a quantidade de produto de base esperada (resíduo) e a quantidade de alimentação fornecida a essa coluna.

As composições de alimentação definidas para cada um dos componentes da mistura, em fração mássica, se encontram em ordem decrescente na tabela abaixo.

Tabela 3.4 - Composições de entrada dos componentes em fração mássica

Componente	Fração mássica
PDC	0.7901
DCIPE	0.1122
2M2P	0.0270
EPI	0.0259
PA	0.0106
TCP	0.0097
MPG	0.0055
DCH23	0.0051
Glicidol	0.0035
Água	0.0026
PCH21	0.0021
Clorofórmio	0.0018
Acetona	0.0013
Ácido propanoico	0.0006
PO	0.0006
DCH13	0.0006
PCH12	0.0004

O número de estágios levado em consideração para este estudo foi baseado na simulação de projeto, que determinou o número de estágios a partir das condições de separação desejadas,

das propriedades físicas dos componentes da mistura, dos tipos de colunas (de bandejas e recheio) e do modelo termodinâmico utilizado.

3.2.2 Modelo NRTL

Os modelos termodinâmicos fornecem uma representação precisa e simplificada do comportamento de processos, sendo uma abordagem de análise ágil, econômica e segura. Apesar das diferenças entre o modelo e o comportamento real, a simulação baseada em modelos matemáticos é extremamente valiosa, pois ela é capaz de analisar diferentes condições de operação, facilitar a identificação de possíveis melhorias no processo, a otimização de variáveis e a avaliação de estratégias de controle. (ARAÚJO, 2003).

A escolha do modelo leva em consideração as propriedades físicas e químicas dos componentes envolvidos no processo, sendo fundamental que ele seja escolhido cuidadosamente para a mistura específica em estudo, pois isso afetará diretamente a precisão e a confiabilidade dos resultados da simulação.

O modelo NRTL (*Non-Random Two Liquids*) é utilizado para representar sistemas com grandes desvios da idealidade e calcular a composição dos componentes de uma mistura onde as partes são totalmente ou parcialmente solúveis (KORETSKY, 2012) e por isso foi o modelo utilizado para obter os resultados do presente trabalho. Esse modelo é dado pela equação 3.22 abaixo.

$$g^E = RTx_ax_b \left[\frac{\tau_{ba}G_{ba}}{x_a+x_bG_{ba}} + \frac{\tau_{ab}G_{ab}}{x_b+x_aG_{ab}} \right] \quad (3.22)$$

Onde:

$$G_{ab} = \exp(-\alpha\tau_{ab}) \quad (3.23)$$

$$G_{ba} = \exp(-\alpha\tau_{ba}) \quad (3.24)$$

Em que τ_{ab} e τ_{ba} representam os parâmetros energéticos que descrevem como as interações $b-b$ e $a-a$ variam de acordo com a interação $a-b$, e α o coeficiente que está ligado a não aleatoriedade do sistema.

Para os sistemas multicomponentes há uma extensão do modelo do coeficiente de atividade, onde a energia excessiva de Gibbs quantifica as interações para os três pares binários, sendo escrita da seguinte forma:

$$g^E = A_{ab}x_a x_b + A_{ac}x_a x_c + A_{bc}x_b x_c \quad (3.25)$$

Onde a equação para o coeficiente de atividade para sistemas multicomponentes é representada pela relação 2.26 abaixo, onde $G_{ij} = -\alpha_{ij}\tau_{ij}$, $\tau_{jj} = 0$ e $G_{jj} = 1$:

$$\frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} x_j G_{ji}}{\sum_{l=1}^m x_l G_{li}} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m x_l G_{lj}} \left(\tau_{ji} - \frac{\sum_{k=1}^m \tau_{kj} x_k G_{kj}}{\sum_{l=1}^m x_l G_{lj}} \right) \quad (3.26)$$

3.2.3 Identificação de azeótropos

Para a identificação de azeótropos na mistura, foram utilizados os conceitos a respeito dos desvios em relação à Lei de Raoult, onde as curvas T-xy analisadas exibiram alguns pontos de mínimo, indicando os pontos em que os componentes da mistura binária apresentam a mesma composição ($x_i = y_i$), chamados de pontos azeotrópicos. Visto que as composições de líquido e vapor são a mesma nesses pontos, para sistemas binários as condições de equilíbrio para as espécies a e b temos as equações que medem o coeficiente de atividade na composição azeotrópica:

$$P = \gamma_a P_a^{sat} \quad (3.27)$$

$$P = \gamma_b P_b^{sat} \quad (3.28)$$

Onde, igualando, tem-se para os coeficientes:

$$\frac{\gamma_a}{\gamma_b} = \frac{P_b^{sat}}{P_a^{sat}} \quad (3.29)$$

Foi considerada a mistura vapor-líquido em equilíbrio, aplicada a equação do potencial químico por temperatura para a mistura de a e b e posterior restrição imposta pela equação de Gibbs-Duhem para os potenciais, obtendo-se uma equação final:

$$\left(\frac{y_a - x_a}{1 - x_a} \right) \frac{\partial \mu_a^l}{\partial x_a} dx_a = \left\{ \frac{y_a}{T} (\bar{H}_a^l - \bar{H}_a^v) + \frac{(1 - y_a)}{T} (\bar{H}_b^l - \bar{H}_b^v) \right\} dT - \{ y_a (\bar{V}_a^l - \bar{V}_a^v) + (1 - y_a) (\bar{V}_b^l - \bar{V}_b^v) \} dP \quad (3.30)$$

Onde:

H : Entalpia;

V : Volume.

A qual, para ser verdadeira precisa que:

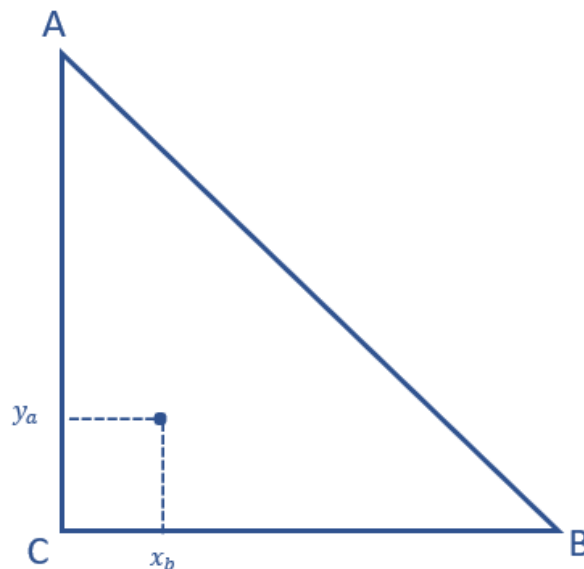
$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_a}\right)_P = 0 \text{ ou } \left(\frac{\partial T}{\partial x_a}\right)_T = 0 \quad (3.31)$$

Portanto, é identificado na condição de azeótropo que:

$$x_a = y_a \quad (3.32)$$

Foram obtidos os diagramas ternários de equilíbrio também com a presença de azeótropos. Esse tipo de diagrama é representado em um triângulo retângulo conforme o da figura abaixo:

Figura 3.8 - Representação do triângulo retângulo utilizado em diagrama de fases ternários



Onde os pontos na área de dentro do gráfico representam as frações dos componentes A (no ponto y_a) e B (no ponto x_b). As frações do componente C são obtidas pela diferença das frações dos componentes A e B, e os pontos azeotrópicos entre os componentes são indicados nas retas A-B, A-C ou C-B, se existirem.

4 RESULTADOS E ANÁLISE DOS DADOS

A partir do estudo do processo, e das condições definidas na metodologia do presente trabalho, foi possível obter resultados referentes à operação e ao equilíbrio termodinâmico presente em uma coluna do setor de purificação do PDC.

Para proporcionar uma apresentação mais aprimorada dos resultados alcançados, eles serão estruturados em duas partes distintas. A primeira parte compreende os resultados relacionados aos parâmetros operacionais e aos cálculos de custos referentes à eficiência energética da coluna, enquanto a segunda parte aborda o estudo da termodinâmica do sistema.

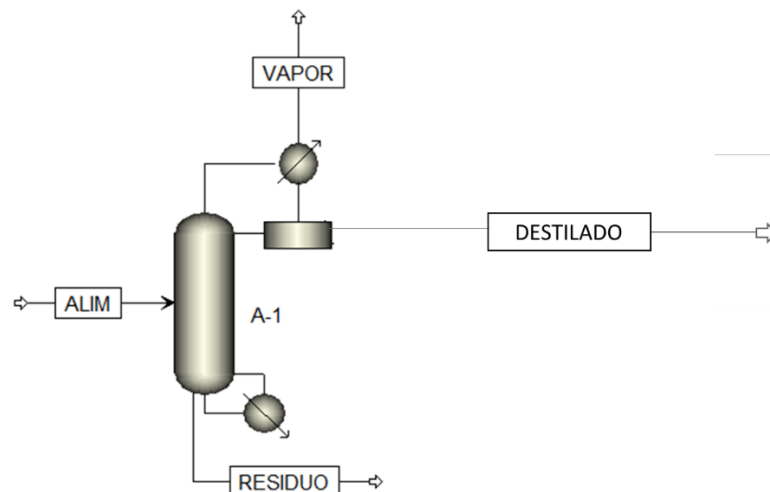
Com o intuito de elucidar esses resultados, foram empregados os *softwares Aspen Plus™* e *Microsoft Excel®*.

4.1 SIMULAÇÃO

4.1.1 Fluxograma da simulação

A figura 4.9 representa a configuração adotada para o fluxograma de engenharia utilizado para realizar a simulação da destilação do PDC.

Figura 4.9 - Flowsheet de simulação do sistema de destilação do PDC



4.1.2 Análise das variáveis do sistema

4.1.2.1 Análise das vazões

De acordo com os dados de alimentação inseridos na simulação e descritos na metodologia, foram obtidos resultados coerentes aos de processo quanto às vazões de resíduo e destilado, temperaturas, pressões e composições de topo e base, onde primeiramente serão analisadas as respostas das vazões das correntes do processo.

No topo da coluna, o vapor destilado passa por um condensador, de onde saem três correntes: uma corrente de vent que segue para bombas de vácuo da segunda coluna, uma corrente de refluxo que retorna para a coluna A-1 e a corrente de destilado que alimentará a coluna A-2. Por essa corrente de vent ser responsável apenas pelo vácuo na segunda coluna de destilação do PDC, a análise dos seus parâmetros não será contemplada neste estudo.

Pela definição da taxa de refluxo para a simulação em 4760 kg/h, foi obtido como resultado um *ratio* de refluxo de 2.20. Esse *ratio* representa a relação entre a quantidade de líquido refluxado e quantidade de líquido condensado retirado da parte superior da coluna. Um *ratio* de refluxo mais elevado resulta em uma maior recirculação de líquido para a coluna, aumentando sua capacidade de separação e melhorando a pureza dos produtos. Comparando com o *ratio* de refluxo de projeto, que é de 1.15, percebe-se que as condições da simulação forneceram uma melhor separação da mistura.

De acordo com o resultado da vazão de destilado, o *ratio* que corresponde à relação entre a vazão de destilado e a vazão de alimentação teve um valor de 0.78, idêntico ao valor do *ratio* de projeto. Um valor mais baixo para esse *ratio* implica uma maior proporção desse líquido alimentado sendo reciclado ou sendo enviado para a base da coluna em forma de resíduo, indicando uma maior perda de produto e matéria-prima.

Tabela 4.5 - *Ratios* analisados.

<i>Ratio</i>	Simulação	Projeto
Refluxo	2.20	1.15
Destilado por alimentação	0.78	0.78

Quanto à corrente do produto de interesse deste estudo, o destilado, foi observada uma vazão resultante de 1920.7 kg/h. A vazão de destilado esperada de acordo com o processo, para as condições definidas, é em torno de 1800 kg/h, vazão menor que a simulada para tais

condições. A simulação apresentou uma maior vazão de produto, que será avaliada qualitativamente na análise das composições do produto de topo.

A remoção dos componentes mais “pesados” (resíduos) pela corrente líquida se deu a uma taxa de 587.4 kg/h. Como para a condição de alimentação definida, o processo teria uma remoção na taxa de vazão de 904.3 kg/h, a simulação apresentou uma menor geração de resíduos. Este resultado será considerado satisfatório se a vazão e a composição do produto de topo não forem afetadas pelos componentes indesejáveis, e se a composição do produto de base for a esperada pelo projeto, o que será avaliado no tópico “Análise das composições”.

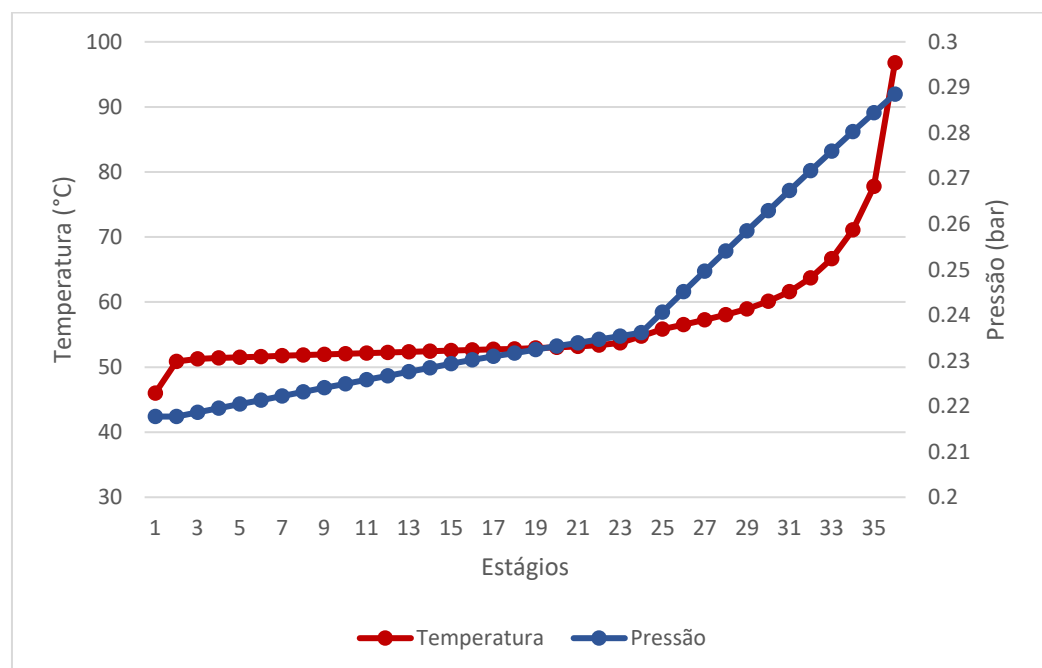
Tabela 4.6 - Compilado dos resultados das variáveis da simulação e dos resultados esperados de acordo com o processo

Variável	Simulação	Processo
Vazão de base	587.4 kg/h	904.3 kg/h
Vazão de destilado	1920.7 kg/h	1800 kg/h
Vazão de vapor	233,9 kg/h	Não medida

4.1.2.2 Análise das temperaturas e pressões

No gráfico abaixo, é mostrado o perfil das temperaturas e das pressões obtidas por estágio, em graus Celsius e bar, respectivamente.

Figura 4.10 - Gráfico da variação das temperaturas e das pressões por estágio



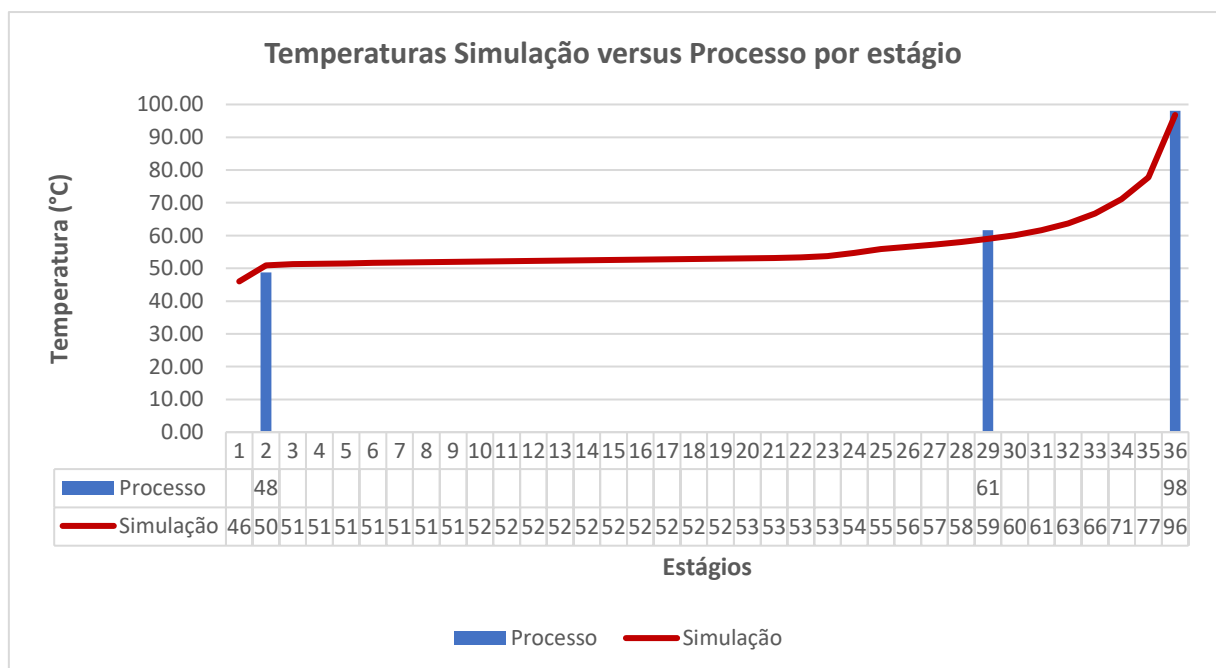
Considerando o condensador como o estágio 1 e o refeedor como o estágio 36, é observado o aumento da temperatura ao longo dos pratos, visto que a temperatura mais elevada no refeedor é resultado do processo de vaporização dos componentes mais voláteis. Essa temperatura mais alta é reflexo da aplicação de calor na base da coluna de destilação, com a função de proporcionar uma taxa adequada para a evaporação dos componentes. Da mesma forma, a variação de temperatura pode ser observada pelo gradual resfriamento do vapor devido à troca de calor com o líquido descendente.

Como a coluna possui disponível sensores de temperatura de topo, de base e um sensor de temperatura intermediária, foi possível analisar a diferença entre as temperaturas da simulação e do processo, de acordo com as condições estabelecidas.

Tabela 4.7 - Temperaturas de simulação e dos sensores disponíveis

Temperaturas (°C)	Simulação	Processo
Temperatura de topo	50.9	48.7
Temperatura intermediária	59.0	61.6
Temperatura de base	96.8	98.1

Figura 4.11 - Gráfico das variações das temperaturas da simulação e do processo por estágio



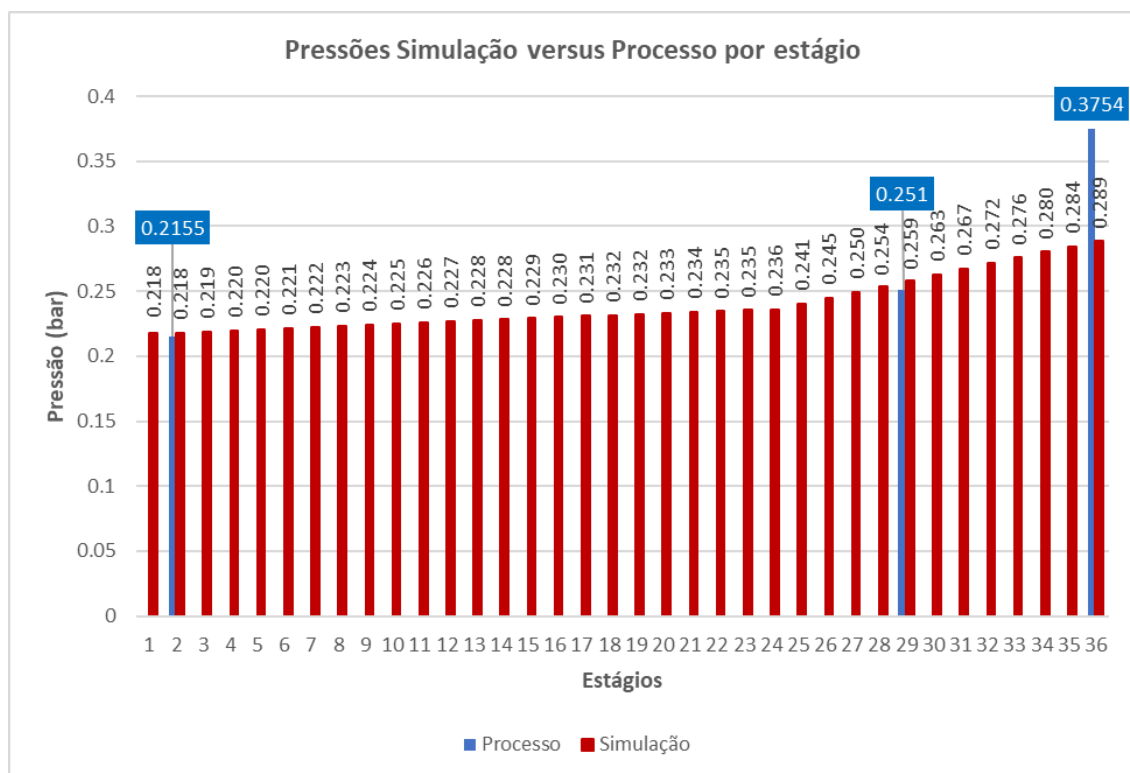
O perfil das pressões entre os estágios também apresenta resultados coerentes ao perfil de uma destilação, conforme figura 4.11. As pressões mais altas se encontram nos estágios próximos ao refeedor, onde é necessário aplicar calor e elevar a pressão para a vaporização dos componentes, e ao longo da coluna a pressão vai decaindo, uma vez que a energia vai sendo liberada em forma de calor durante a condensação.

Também foi possível comparar os resultados de pressão simulados com os resultados das medições dos sensores disponíveis, que se encontram na tabela 4.8 abaixo.

Tabela 4.8 - Pressões de simulação e dos sensores disponíveis

Pressões (bar)	Simulação	Processo
Pressão de topo	0.2177	0.2155
Pressão intermediária	0.2585	0.2510
Pressão de base	0.2885	0.3754

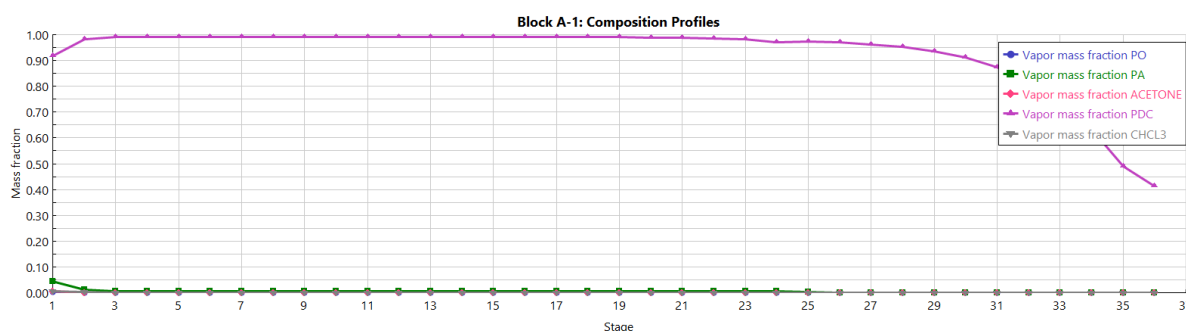
Figura 4.12 - Gráfico das variações das pressões da simulação e do processo por estágio



4.1.2.3 Análise das composições

Como informado na metodologia, a coluna A-1 tem como objetivo destilar o PDC e remover os componentes pesados pela base. Os resultados mostraram uma composição majoritariamente de PDC na corrente de topo, porém também são encontradas pequenas frações de compostos mais voláteis que o PDC, como o PA, o clorofórmio e a acetona, além de um pouco de água, por possuírem pontos de ebulição próximos ao do PDC.

Figura 4.13 - Gráfico do perfil de composições em fração mássica dos componentes mais voláteis



A figura acima apresenta o gráfico com as frações mássicas dos componentes mais voláteis na fase vapor ao longo dos estágios da coluna. Pode-se observar um comportamento esperado para o PDC, com aumento gradual da sua fração na fase vapor do estágio 36 ao estágio 24, onde estão localizadas as 12 bandejas, e a posterior estabilização a partir do estágio 24, onde inicia-se a sessão de recheio.

As frações mássicas dos outros componentes na fase vapor também se comportam da forma esperada, com uma fração do PA mais alta que dos outros componentes no topo, e frações mais baixas para os componentes mais voláteis nos últimos estágios próximos ao refeedor.

Tabela 4.9 - Composições em fração mássica da corrente de destilado

Componente	Fração mássica Simulação	Fração mássica Projeto
PDC	0.9857	0.9784
PA	0.0098	0.0134
Clorofórmio	0.0019	0.0022
Acetona	0.0013	0.0017
Água	0.0006	0.0030
PO	0.0005	0.0007
PCH12	1.25E-04	2.04E-04

PCH21	1.24E-05	2.00E-04
EPI	1.44E-07	1.76E-05
2M2P	1.11E-15	2.13E-13
TCP	3.02E-21	6.20E-21
Ácido propanoico	1.04E-22	2.34E-20
Glicidol	1.78E-26	2.95E-23

Tabela 4.9 - Composições em fração mássica da corrente de destilado

continua

Componente	Fração mássica Simulação	Fração mássica Projeto
DCIPE	5.53E-27	2.98E-24
DCH13	1.16E-33	2.07E-33
DCH23	1.16E-33	1.64E-23
MPG	6.83E-34	6.94E-34

De acordo com o projeto da coluna, era esperada uma obtenção em fração mássica de PDC de 0.978416 para alimentar a segunda coluna de destilação, o que foi bem representado pelo resultado da simulação, com um resultado maior em composição de PDC, ou seja, mais favorável. Também é possível considerar uma diminuição da concentração do clorofórmio dessa corrente em comparação com o projeto, o que é um ponto positivo, visto que há uma especificação rígida para fração deste componente no PDC acabado.

As composições obtidas na base (resíduo) da simulação se encontram na tabela 4.10 abaixo, em ordem decrescente de fração mássica.

Tabela 4.10 - Composições em fração mássica da corrente de resíduo

Componente	Fração mássica Simulação	Fração mássica Projeto
DCIPE	0.5238	0.5244
2M2P	0.1261	0.1262
EPI	0.1213	0.1213
PDC	0.1000	0.1000
TCP	0.045	0.0455
MPG	0.0262	0.0262
DCH23	0.0239	0.0239
Glicidol	0.0162	0.0162

PCH21	0.009	0.0092
Ácido propanoico	0.0028	0.0029
DCH13	0.0027	0.0027
PCH12	0.0013	0.0010
Clorofórmio	4.26E-09	7.15E-09
PA	5.19E-10	9.04E-10
Acetona	4.17E-10	7.37E-10

Tabela 4.10 - Composições em fração mássica da corrente de resíduo

continua

Componente	Fração mássica Simulação	Fração mássica Projeto
PO	8.69E-13	1.54E-12
Água	4.59E-20	1.51E-19

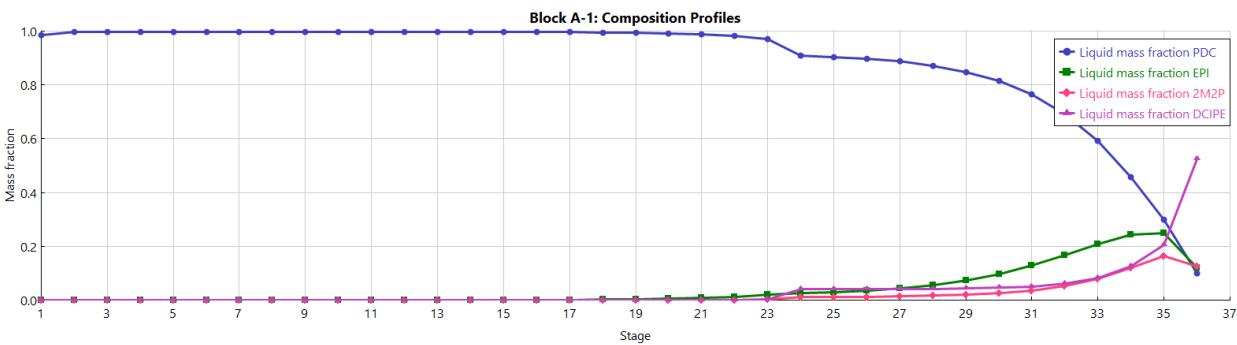
Os resultados das frações mássicas dos componentes da base da coluna foram satisfatórios por serem muito semelhantes aos resultados das frações esperadas pelo projeto. Como o objetivo é a remoção dos componentes pesados e, principalmente dos que estão presentes em maior quantidade (DCIPE, 2M2P e EPI), a separação simulada foi bem-sucedida.

Outro ponto de destaque é a fração mássica de PDC, que resultou em exatamente 10% da corrente de resíduo, porcentagem esperada e determinada como limite nos parâmetros internos de avaliação da eficiência da separação. Se esse limite ultrapassar os 10%, indicará a baixa eficiência da separação e o baixo rendimento do produto desejado.

Apesar do PDC ter uma temperatura de ebulição menor que a temperatura do refeedor, o fato dele estar em uma mistura e haver interações entre os componentes, pode favorecer a permanência dele na fase líquida. Isso pode ocorrer se a fase vapor estiver saturada com o PDC ou se houver a formação de azeótropo entre os componentes.

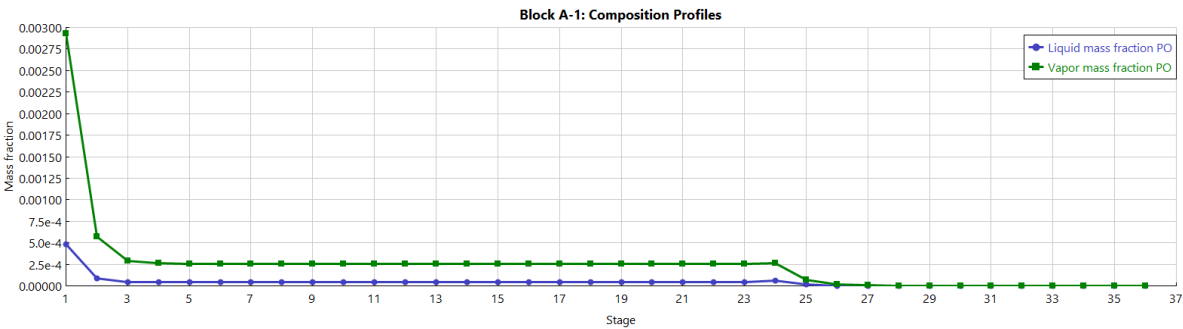
Para a corrente líquida, obteve-se o gráfico da figura 4.14, onde as frações mássicas dos componentes mais pesados são representadas para cada estágio. Observa-se que as frações mássicas do EPI, do 2M2P e do DCIPE na corrente líquida aumentam próximo à base, enquanto a fração do PDC aumenta próximo ao condensador, conforme esperado.

Figura 4.14 - Gráfico do perfil de composições em fração mássica dos componentes menos voláteis



Em paralelo à fração mássica da fase vapor e líquida de forma isolada, é possível também analisarmos em um mesmo gráfico o perfil de composição para um mesmo composto em ambas as fases ao longo dos estágios. Esta análise foi realizada para o PO, componente da mistura com a maior volatilidade relativa. O resultado obtido foi uma maior contribuição na fase vapor e menor na fase líquida, conforme figura 4.15. Os outros componentes mais voláteis que o PDC, como o PA, a acetona e o clorofórmio, apresentam esse mesmo perfil de composição ao longo dos estágios.

Figura 4.15 - Gráfico do perfil de composição do PO



4.2 ANÁLISE DE CARGA TÉRMICA

Os resultados da performance da unidade do refeedor na simulação do *Aspen Plus*TM estão apresentados na tabela 4.11 abaixo:

Tabela 4.11 - Resultados da unidade do refeedor

Variável	Resultado
----------	-----------

Pressão	0.2871 bar
Temperatura	97.7465 °C
Fração molar de vapor	0.1639
Vazão molar	313.449
Vazão mássica	37256 kg/h
Carga térmica	0.5238
Vazão de vapor	1037.3 kg/h

A pressão e a temperatura de base, próximas ao refeedor, apresentaram resultados menores que os medidos no processo, o que é reforçado pelo resultado menor de vazão de vapor obtido na simulação.

A vazão de vapor resultante da simulação foi de 1037.3 kg/h, representando a quantidade de vapor necessária para transferir calor para o líquido circulante, e promover a sua vaporização e a geração de vapor no refeedor. A vazão de vapor obtida pela simulação é menor que a vazão necessária no processo real (1320.9 kg/h), considerando os mesmos parâmetros do processo inseridos na simulação. Essa diminuição da vazão de vapor representa uma oportunidade de melhoria de eficiência energética na planta, e consequente retorno financeiro.

Considerando o custo do vapor no valor de 130 reais por tonelada, com uma vazão de 1037.3 kg/h, o custo de vapor por hora é de R\$148,56. Com uma vazão de vapor de 1320.9 kg/h, o custo de vapor por hora é de R\$189,30. Dessa forma, o retorno financeiro é de R\$40,74 por hora, o que representa R\$356.882,40 por ano.

Tabela 4.12 - Comparação do custo por vazão de vapor em diferentes períodos

Vazão (kg/h)	Período	Custo de vapor (R\$)
1037.3	1 hora	148,56
	1 ano	1.302.174,00
1320.9	1 hora	189,30
	1 ano	1.658.268,00

Consegue-se observar, então, que a partir da simulação é possível operar de uma forma mais eficiente energeticamente, reduzindo os custos de vapor em cerca de 21,5% ao ano ao diminuir a carga de vapor, com uma maior vazão de produto de interesse e mantendo a

qualidade do PDC, a qual não apresentou alteração considerável na composição do destilado e da corrente de base.

4.3 IDENTIFICAÇÃO DE AZEÓTROPOS

Pela análise da composição da mistura e do comportamento nas composições de destilado e resíduo, percebeu-se que a destilação não permite a separação completa dos componentes, principalmente pela presença de PDC na base da coluna, mesmo com a temperatura do refeedor mais alta que o seu ponto de ebulição.

Empregando a ferramenta do *Aspen Plus*TM, foi possível identificar se existia a formação de azeótropos e do que eram constituídas essas formações. Foram analisadas as formações nas pressões de:

- 1 atm;
- Pressão de topo: 0,2177 bar;
- Pressão de base: 0,2885 bar;
- Pressão intermediária: 0,2585 bar;
- Pressão média entre a intermediária e de topo: 0,2381 bar;
- Pressão média entre a intermediária e de base: 0,2735 bar.

Pela operação da coluna ser à vácuo, os resultados das formações de azeótropos para todas as pressões analisadas foram muito próximos. Considerando a pressão de topo, foram obtidos os resultados para diferentes temperaturas, os quais constam na tabela 4.13.

Tabela 4.13 - Formações azeotrópicas existentes na destilação do PDC, em diferentes temperaturas de processo

Temperatura (°C)	Componentes			
9.785	Água	PA	-	-
	0.014	0.986	-	-
31.263	Água	PDC	-	-
	0.47	0.53	-	-
31.35	Água	Acetona	PDC	-

	0.441	0.057	0.502	-
35.049	Água	PDC	Clorofórmio	-
	0.28	0.409	0.311	-
47.815	Água	DCIPE	-	-
	0.772	0.228	-	-
49.771	Água	EPI	-	-
	0.628	0.372	-	-
49.998	Água	DCIPE	Clorofórmio	-
	0.668	0.156	0.176	-
50.102	Água	EPI	DCIPE	-
	0.694	0.252	0.054	-
50.255	Água	EPI	DCIPE	Clorofórmio
	0.673	0.159	0.086	0.082
53.669	Água	2M2P	-	-
	0.075	0.225	-	-
53.693	Água	2M2P	Clorofórmio	-
	0.76	0.221	0.019	-
55.002	Água	TCP	-	-
	0.843	0.157	-	-
55.273	Água	Clorofórmio	TCP	-
	0.799	0.051	0.149	-
58.086	Água	PCH12	-	-
	0.823	0.177	-	-
58.927	Água	PCH21	-	-
	0.856	0.144	-	-
61.525	Água	DCH13	-	-
	0.96	0.04	-	-
61.622	Água	DCH23	-	-
	0.968	0.032	-	-
88.392	PCH21	TCP	-	-
	0.905	0.095	-	-

Abaixo estão alguns diagramas de equilíbrio líquido-vapor de fração mássica por temperatura, e na pressão de topo da coluna (0.2177 bar), para alguns pares binários.

Figura 4.16 - Diagrama binário de ELL-V de PDC e água

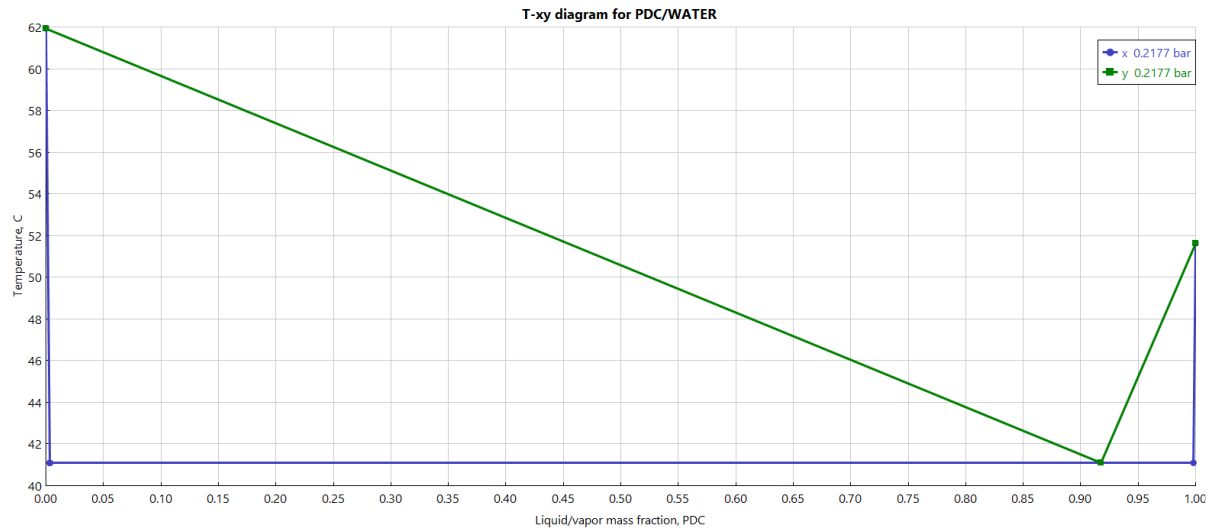


Figura 4.17 - Diagrama binário de ELL-V de EPI e água

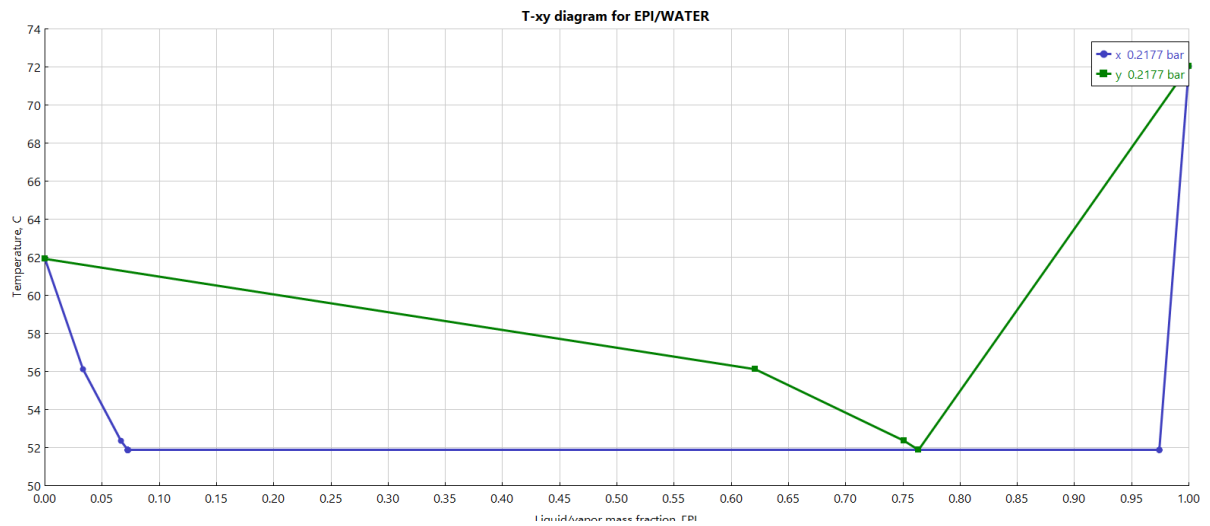
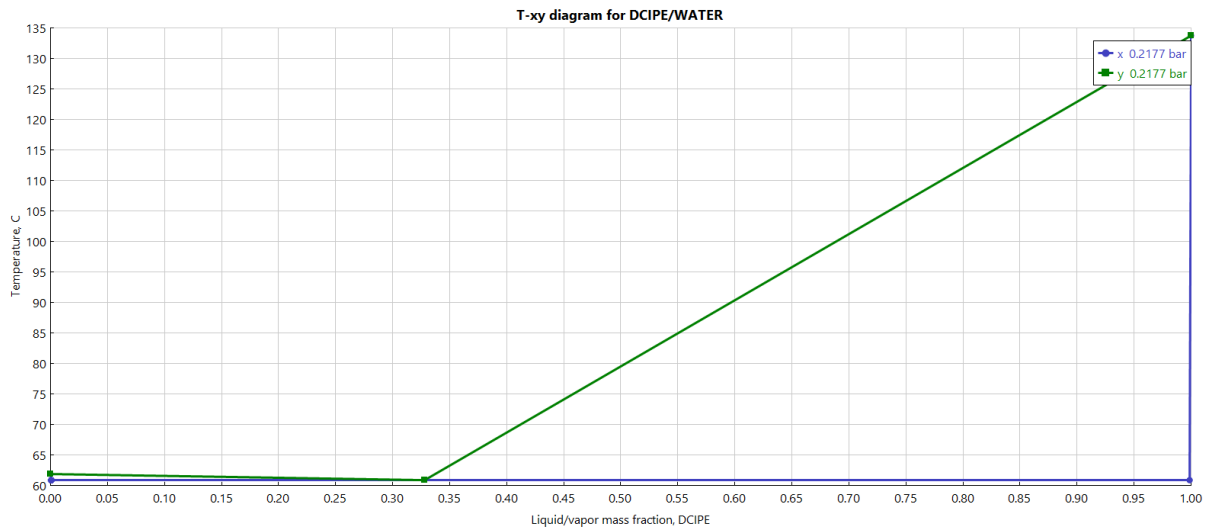


Figura 4.18 - Diagrama binário de ELL-V de DCIPE e água



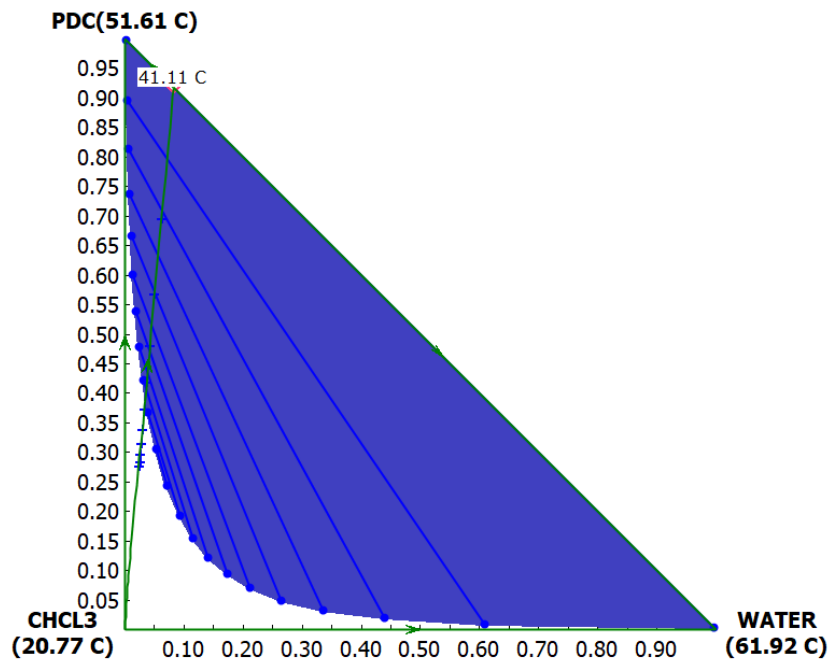
Os gráficos T-xy obtidos acima reforçaram o resultado das formações de azeótropos, representando os conhecidos gráficos de misturas azeotrópicas, sendo nesse caso, todos azeótropos de mínimo. Isso mostra que as misturas de PDC e água, EPI e água, e DCIPE e água entram no estado de ebulição em uma temperatura mais baixa que às temperaturas de ebulição desses mesmos componentes no estado puro.

Visto que existem dois tipos de desvios em relação à Lei de Raoult para misturas reais, o desvio positivo e o negativo, os diagramas das figuras acima apresentam um desvio positivo, justificado pela baixa atração entre as moléculas da mistura, o que provoca o aumento das pressões de vapor do sistema, diminuindo as temperaturas de ebulição das misturas em relação às temperaturas de ebulição dos componentes puros.

Para o diagrama binário do PDC com água foi variada a composição do PDC, onde o diagrama obtido indica que a área da composição na fase líquida, equivalente à área do gráfico acima da linha verde, e as áreas da composição na fase vapor, equivalentes às áreas delimitadas entre as linhas verdes e azuis. No seu ponto azeotrópico, a fração mássica de cada componente na fase líquida é igual a fração na fase vapor, mostrando, assim, a formação do azeótropo quando as frações mássicas de PDC e água são iguais a 0,92.

Também foi possível, através da ferramenta de análise de destilação do *Aspen Plus*TM, criar gráficos ternários de equilíbrio líquido-líquido-vapor, a partir do modelo NRTL-RKA, também para a pressão de 0.2177 bar, como o gráfico na figura abaixo. As informações dadas nesses gráficos podem ser utilizadas para entender a composição da mistura, identificar as regiões de fases líquida e vapor, e identificar a presença de pontos azeotrópicos.

Figura 4.19 - Diagrama ternário de PDC, Água e Clorofórmio



Através do diagrama ternário da figura 4.19 acima, foi possível compreender e visualizar a relação entre o PDC (produto de interesse), o clorofórmio (componente que possui uma delicada especificação no produto do PDC) e a água (componente que forma azeótropo com grande parte da mistura). A presença de azeótropo entre a mistura dos três componentes é indicada no ponto onde a mistura possui uma temperatura de ebulição constante de 41.11 °C, temperatura menor que a de cada componente no estado puro.

Os diagramas de fase ternários são usados para facilitar a leitura da composição de um sistema de soluções parcialmente miscíveis, nos indicado as frações mássicas de cada componente na mistura. No diagrama acima, a região azul indica a região bifásica líquido-líquido e a branca, a região monofásica, onde as linhas azuis indicam as diferentes frações mássicas de PDC e água, e as do clorofórmio são obtidas por diferença.

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho proporcionou aprendizados significativos desde o seu referencial teórico, através da revisão de importantes conceitos relacionados à termodinâmica e à operação unitária de destilação. Em paralelo a isso, possibilitou a interface com a aplicação desses conceitos em um *software* de simulação amplamente utilizado na indústria química. A utilização destes conceitos e ferramentas no estudo das variáveis de uma coluna de destilação do 1,2-dicloropropano foi especialmente desafiadora, visto que existem poucos registros relacionados a esta separação.

Superados os desafios encontrados, a simulação do processo trouxe resultados válidos quando comparados às condições de operação real e às condições de projeto da coluna. Obteve-se com a simulação, uma vazão de destilado 6,7% maior que a do processo, com uma composição maior que a esperada do PDC, produto de interesse. Associado a isto, obteve-se também uma menor vazão na base da coluna, indicando uma menor formação de resíduo. Quanto à concentração desta última corrente, apesar de ser esperado uma concentração de PDC devido a formação de uma mistura azeotrópica, a simulação indicou uma concentração de PDC dentro do limite de eficiência da coluna.

Para a obtenção dos resultados citados, a condição de temperatura e pressão foi 1,3°C e 0.089 bar menor na base da coluna, associadas a uma temperatura mais alta no topo, o que sugere uma melhor conservação de energia ao longo dos estágios. A carga térmica associada ao processo também foi otimizada a partir da simulação, sendo necessária uma vazão de vapor 21.5% menor que a do processo, resultando em uma redução de 21.5% nos custos com vapor.

A utilização do *software* também possibilitou a análise gráfica de composições das fases ao longo dos estágios, o estudo do equilíbrio líquido-vapor da mistura a partir da criação de diagramas binários e ternários, assim como possibilitou a identificação dos azeótropos presentes na mistura.

A partir das considerações feitas acima, conclui-se que o presente trabalho atingiu os objetivos gerais e específicos definidos e foi de grande valor agregado para a estudante e para a análise das variáveis da destilação do 1,2-dicloropropano, como subproduto do processo de produção do óxido de propileno.

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, O. de Q. F. **Modelagem Dinâmica de Processos**, Nona Edição. Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.
- CORRÊA, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H.; BOTELHO, F. M.; GONELI, A. L. D.; CARVALHO, F. M. **Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem**. Revista Ceres, v. 57, p. 595-601, 2010.
- FOUST, Alan. et al.; **Princípios das Operações Unitárias**. 2 ed. Rio de Janeiro, 1982.
- GEANKOPLIS, C.J. **Transport Processes and Unit Operations**. 3 ed. Prentice-Hall, 1993,
- KISTER, H. Z., **Distillation Design**. Mc Graw-Hill, Inc, 1992.
- KORETSKY, M., **Engineering and Chemical Thermodynamics**. 2 ed. United States, 2012.
- LUYBEN, W.L., **Process Modeling, Simulation and Control for Chemical Engineers**. 2 ed. Mc Graw-Hill Company, 2010.
- PASSOS, Rafael. *et al.*; Modelagem termodinâmica e estudo do comportamento líquido-vapor de sistemas presentes nas águas produzidas em campos de petróleo. In: Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 4., 2007, Campinas. **Anais eletrônicos** [...] Campinas, 2007. 9p. Disponível em:
http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_6_2_0447-3.pdf. Acesso em: 7 mar. 2023
- PERRY, R.H., CHILTON, C.H. **Manual de Engenharia Química**. 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1986.
- RENON, H., PRAUSNITZ, J. M. (1968). Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, **AIChE journal**, Volume 14, Issue 1, (1968), Pages 135–14
- SEPARAÇÃO e Operações Unitárias – Fundamentos. **FCTUC Departamento de Engenharia Química**, 2007. Disponível em:
http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=196&Itemid=361. Acesso em: 15 de abr. 2023.
- SEADER, J.D.; HENLEY, E.J. AND ROPER, D. K. **Separation Process Principles**. 3rd Ed. John Wiley & Sons, United States, 2011.
- SMITH, J.M., VAN NESS, H. C.; **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**, 3 ed., McGraw-Hill, 1975
- SMITH, J.M. et al. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 8 ed., Disponível em: Minha Biblioteca. Grupo GEN, 2019.

SMITH, C. A, Corripio, A. B., **Princípios e prática do controle automático de processo.**
Rio de Janeiro. LTC, 2012.