



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**EFEITO DO TEOR DE SOLVENTE SOBRE A
SEPARAÇÃO E O CONSUMO DE ENERGIA NO
PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA**

Marcella Feitosa de Figueirêdo

Campina Grande - PB

Outubro, 2013

Marcella Feitosa de Figueirêdo

**EFEITO DO TEOR DE SOLVENTE SOBRE A
SEPARAÇÃO E O CONSUMO DE ENERGIA NO
PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos exigidos à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientadores

Prof. Dr. Romildo Pereira Brito

Prof. Dr. Luís Gonzaga Sales Vasconcelos

Campina Grande – PB

Outubro, 2013



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFSCG

- F475e Figueirêdo, Marcella Feitosa de.
Efeito do teor de solvente sobre a separação e o consumo de energia no processo de destilação extrativa / Marcella Feitosa de Figueirêdo. – Campina Grande, 2013.
124 f. : il.
- Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
- "Orientação: Prof. Dr. Romildo Pereira Brito, Prof. Dr. Luís Gonzaga Sales Vasconcelos".
- Referências.
1. Destilação Extrativa. 2. Teor de Solvente. 3. Consumo Energético. 4. Otimização. I. Brito, Romildo Pereira. II. Vasconcelos, Luís Gonzaga Sales. III. Título.

CDU 66.048.62(043)

Este exemplar corresponde à versão final da tese de doutorado em Engenharia Química defendida por Marcella Feitosa de Figueirêdo.



Prof. Dr. Romildo Pereira Brito
Orientador

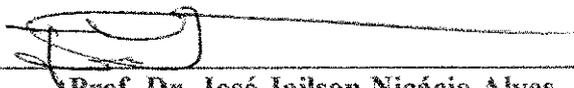


Prof. Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos
Orientador

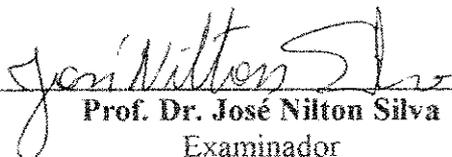
Tese defendida por Marcella Feitosa de Figueirêdo e aprovada em 14/10/13 pela banca examinadora constituída por:



Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira
Examinador



Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves
Examinador



Prof. Dr. José Nilton Silva
Examinador



Prof. Dr. Márcio Henrique Andrade
Examinador

À Deus, pelo equilíbrio e força;

Ao meu filho Pedro;

À minha mãe, Rossana;

Ao meu irmão e minha cunhada, Hugo e
Julliana.

DEDICO.

Agradecimentos

À Deus, por me guiar e iluminar em todos os momentos.

Ao meu filho Pedro, por deixar minha vida permeada de sentido e muito mais alegre.

À minha mãe, que mais me incentivou na carreira acadêmica, a que mais me cobrou e a que mais me deu exemplo de dedicação e superação.

Ao meu orientador, Romildo Brito, pela dedicada orientação, orientação de vida, orientação pessoal, orientação profissional, pela amizade, pelas inúmeras críticas construtivas, ensinamentos e conhecimentos transmitidos para o desenvolvimento desta tese, além da contribuição profissional durante todas as etapas da minha carreira acadêmica. O meu muito obrigada.

Ao professor Luís Gonzaga, pela paciência, pela importante colaboração na discussão do trabalho, apoio e sugestões.

Ao meu irmão, a quem me espelho sempre, por ser extremamente inteligente, dinâmico e competente.

Aos meus familiares e amigos, pelo constante incentivo e apoio incondicionais.

À minha amiga e parceira de pesquisas, Karoline Brito, com quem realizei e realizarei bons trabalhos de pesquisa.

À Wagner Brandão, que me auxiliou na pesquisa do doutorado.

As minhas amigas do LARCA, pelas risadas, momentos de descontração e pelo constante aprendizado durante o nosso convívio. Vocês sempre farão parte das melhores lembranças.

À UFCG.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

A questão sobre um bem projetado sistema de destilação extrativa tem sido objeto de diversos trabalhos; todos envolvendo análise de sensibilidade usando um simulador de processos, o que, normalmente, envolve repetidas simulações, o que levam a um grande número de resultados. Contudo as conclusões são limitadas, pois as principais variáveis de decisão, razão de refluxo, vazão de solvente e tamanho da região extrativa, não são analisadas simultaneamente. O presente trabalho propõe uma nova abordagem de avaliação sobre a separação e o consumo energético de colunas de destilação extrativa, utilizando como principal parâmetro o teor de solvente ao longo da coluna, mais especificamente, no estágio de alimentação de solvente. Ao contrário da abordagem clássica, esta nova abordagem permite avaliar simultaneamente o efeito das principais variáveis de decisão. Além disso, foi possível calcular a vazão mínima de solvente e o consumo mínimo de energia, esclarecendo assim as divergências encontradas na literatura quanto à existência ou não da proporcionalidade entre o consumo mínimo de energia e mínimo de vazão de solvente. O estudo foi realizado para duas colunas de tamanhos diferentes. O efeito do teor de EG sobre o Fator de Separação (SF) da mistura em estudo também foi considerado. Diante dos resultados obtidos, observou-se que a operação com maior teor de solvente na seção extrativa apresenta desempenho consideravelmente melhor, isto posto, o consumo de energia do refeedor da coluna extrativa é fortemente dependente do teor de solvente ao longo da coluna e que o consumo mínimo de energia desse refeedor não ocorre para a vazão mínima de solvente, e sim para a menor razão de refluxo. Os resultados também indicam que o aumento do teor de solvente faz com que o consumo de energia se torne independente do número de estágios da coluna. A grande maioria dos artigos considera no estudo apenas a separação e o consumo de energia da coluna extrativa. A partir do uso da nova abordagem, observa-se que o problema de convergência desaparece (desde que as restrições sejam atendidas), por este motivo que se decidiu por estender o uso de tal procedimento para o sistema completo de destilação extrativa (envolvendo as duas colunas de destilação – extrativa e recuperação). De acordo com os resultados obtidos, o consumo global mínimo de energia não ocorre para a vazão mínima de solvente, e sim para a menor razão de refluxo da coluna extrativa; o que implica em maior teor de EG

ao longo da coluna. Esse comportamento independe da otimização da coluna de recuperação e resulta em uma perda de solvente desprezível. Entretanto, dependendo do teor de EG ao longo da coluna extrativa, o consumo de energia da coluna de recuperação pode representar um percentual considerável do consumo de energia global. Devido à sua importância industrial, foi escolhida como um estudo de caso a desidratação de misturas aquosas de etanol utilizando etileno glicol (EG) como solvente, no entanto, esta abordagem proposta tem êxito para qualquer separação de uma mistura azeotrópica que utiliza um solvente com alto ponto de ebulição, em relação aos componentes da mistura.

Palavras-chave: destilação extrativa, teor de solvente, consumo energético, otimização.

Abstract

The question of a well-designed extractive distillation system has been the subject of several works, all involving sensitivity analysis using a process simulator, which usually involves repeated simulations, which lead to a large number of results. However, the findings are limited because the main decision variables, reflux ratio, solvent flow rate and size of the extractive region, are not analyzed simultaneously. This paper proposes a new approach to evaluate separation and energy consumption of extractive distillation columns, using the solvent content throughout the column as the main parameter, more specifically, at the solvent feed stage. Unlike the classical approach, this new approach allows to evaluate simultaneously the effect of the major decision variables. Moreover, it was possible to calculate the minimum solvent flow rate and minimum energy consumption, thus clarifying the discrepancies found in the literature regarding the existence or not of proportionality between the minimum energy consumption and minimum solvent flow rate. The study was performed for two columns of different sizes. The effect of EG content on the separation factor (SF) of the mixture was also considered. Given the overall obtained results, it was observed that operation at higher solvent content at extractive section displays considerably better performance, standing this, the energy consumption in the reboiler of the extractive column is heavily dependent on the solvent content throughout the column and that the minimum energy consumption of this reboiler does not occur for the minimum solvent flow rate; but for the lowest reflux ratio. The results also indicate that increasing the content of solvent causes the energy consumption to become independent of the number of stages of the column. The vast majority of papers consider only separation and the energy consumption of the extractive column. From the use of this new approach, it is observed that the convergence problem disappears (as long as the restrictions are met), for this reason, it was decided to extend the use of such a procedure for the complete extractive distillation system (involving both distillation columns - extractive and recovery). According to the results, the global minimum energy consumption does not occur for the minimum solvent flow rate, but for lowest reflux ratio of the extractive column, which implies a higher EG content throughout the column. This behavior is independent of the optimization of the recovery column and it results in a negligible

loss of solvent. However, depending on the EG content throughout the extractive column, the energy consumption of the recovery column may represent a significant percentage in the overall energy consumption. Due to its industrial importance, the dehydration of aqueous mixtures of ethanol using ethylene glycol (EG) as solvent was chosen as a case study; however, this proposed approach is successful for any azeotropic mixture separation system using a solvent with high boiling point in relation to the other components of the mixture.

Keywords: extractive distillation, solvent content, energy consumption, optimization.

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Fluxograma simplificado de um processo de destilação extrativa para separação de etanol e água.....	4
Figura 1.2 - Curva de equilíbrio líquido-vapor em base livre de solvente para o sistema etanol/água/etileno glicol à 1 bar.	6
Figura 1.3 - Perfil de composição da fase líquida, para diferentes condições operacionais, para a coluna de destilação extrativa do fluxograma da Figura 1.1.	7
Figura 2.1 - Curva xy e T-xy para o sistema etanol/água.	13
Figura 2.2 - Curva de equilíbrio do sistema etanol/água/etileno glicol em base livre de solvente à pressão de 1.0 atm. (Fonte: Brito, 1997).....	15
Figura 2.3 -Curva de equilíbrio do sistema etanol/água com solvente (S/F=3) e sem solvente (S/F=0). (Fonte: Li e Bai, 2012).	16
Figura 2.4 - Perfis de composição da mistura Acetona-Metanol-Água em uma coluna de destilação extrativa. (Fonte: Luyben, 2010).....	20
Figura 2.5 - Perfis de composição da mistura Acetona-Metanol-Clorobenzeno em uma coluna de destilação extrativa. (Fonte: Luyben, 2010).....	21
Figura 2.6 - Perfis de composição da mistura Acetona-Metanol-DMSO em uma coluna de destilação extrativa. (Fonte: Luyben, 2010).....	21
Figura 2.7 - Perfis de composição da mistura Acetona-Clorofórmio-DMSO em uma coluna de destilação extrativa. (Fonte: Luyben, 2010).....	23
Figura 3.1 - Esquema de um prato utilizado na modelagem matemática da coluna.	29

Figura 3.2 - Esquema de uma cascata de separação com n estágios. (Fonte: Henley & Seader, 2011).....	31
Figura 3.3 - Incorporação das correlações para o cálculo das propriedades termodinâmicas dentro de loops de iteração: (a) Ponto de bolha e Soma das Taxas. (b) Método inside-out. (Fonte: Seader & Henley, 2011).....	33
Figura 4.1- Fluxograma da coluna de destilação extrativa.	40
Figura 4.2 - Fluxograma metodológico da abordagem proposta.	47
Figura 4.3 - Perfis de composição da fase líquida para a coluna com 24 pratos.	48
Figura 4.4 - Perfis de composição da fase líquida, em base livre de solvente, para a coluna com 24 pratos.....	49
Figura 4.5 - Fator de Separação ETOH/H ₂ O.....	50
Figura 4.6 - Composição do etanol, em base livre de solvente, ao longo da coluna de 24 estágios.	51
Figura 4.7 - Perfis de composição da fase líquida, em base livre de solvente, para a coluna com 50 pratos.....	52
Figura 4.8 - Carga térmica do refeedor em função de <i>XEG</i>	53
Figura 4.9 - Comportamento da razão de refluxo e da vazão de solvente em função de <i>XEG</i>	53
Figura 4.10 - Comportamento da carga térmica do refeedor em função de NE e <i>XEG</i>	54
Figura 4.11 - Perfil de temperatura.....	55
Figura 5.1 - Fluxograma usado para a desidratação de mistura aquosa de etanol usando EG como solvente.	58

Figura 5.2 - Razão de refluxo, vazão de solvente (a) e consumo de energia (b) do refeedor da coluna extrativa em função do teor de EG no prato de alimentação dessa espécie na coluna extrativa..... 64

Figura 5.3 - Fração vaporizada da corrente azeotrópica em função do teor de EG no prato de alimentação dessa espécie na coluna extrativa..... 65

Figura 5.4 - Razão de refluxo, vazão de solvente (a) e consumo de energia (b) do refeedor da coluna de recuperação (a) em função do teor de EG no prato de alimentação dessa espécie na coluna extrativa..... 66

Figura 5.5 - Consumo de energia total (a) e percentual do consumo de energia (b) de cada refeedor em função do teor de EG no prato de alimentação dessa espécie na coluna extrativa..... 67

Figura 5.6 - Vazão de make-up de solvente em função do teor de EG no prato de alimentação dessa espécie na coluna extrativa..... 67

Figura 5.7 - Consumo de energia global em função do prato de alimentação do azeótropo (a), do prato de alimentação de coluna de recuperação (b) e do teor de EG no prato de alimentação dessa espécie na coluna extrativa..... 68

Lista de Tabelas

Tabela 2-1 Volatilidade relativa para diferentes concentrações (Fonte: Li e Bai, 2012).....	16
Tabela 4-1 Dados para a coluna de destilação extrativa.	41
Tabela 4-2 Especificações e variáveis manipuladas.	46
Tabela 4-3 Comparação dos pontos de ebulição do sistema acetona-metanol-solvente.	20
Tabela 4-4 Comparação dos pontos de ebulição do sistema acetona-clorofórmio-DMSO.	22
Tabela 5-1 Dados das Colunas.	59
Tabela 5-2 Especificações e variáveis manipuladas.	60
Tabela 5-3 Resultados para a análise de sensibilidade e ponto ótimo.	63

Nomenclatura

a - parâmetro da equação do modelo termodinâmico NRTL

b - parâmetro da equação do modelo termodinâmico NRTL

C - número de componentes

D - vazão de destilado

E - relação de equilíbrio

F - vazão de alimentação

fr - fração recuperada do componente

G_{ij} - parâmetro de interação binária da equação NRTL

H - balanço de energia (entalpia (kcal/kg))

K - constante de equilíbrio/volatilidade

L - vazão de líquido

M - balanço de massa

N - número de estágios

NE – tamanho da região extrativa (região entre as alimentações de solvente e azeótropo)

NFA - estágio de alimentação da corrente da mistura azeotrópica

NFL - estágio de retirada da corrente de retirada lateral

NFS - estágio de alimentação da corrente de solvente

Q - carga térmica

Q_r - carga térmica do refeedor

Q_{r1} - carga térmica do refeedor da coluna de destilação extrativa

Q_{r2} - carga térmica do refeedor da coluna de recuperação

R - constante universal dos gases perfeitos

R_L - vazão de retirada lateral

R - razão de refluxo

s - somatório das frações molares

S - vazão de solvente

S_{bj} - fator de stripping para o componente base

T - temperatura

T_b - temperatura de bolha

U - vazão de retirada lateral de líquido

V - vazão de vapor

W - vazão de retirada lateral de vapor

x - fração do componente na fase líquida

X_{EG} - composição da fase líquida do etileno glicol (EG) na coluna extrativa

y - fração do componente na fase vapor

z - fração mássica do componente na alimentação

α_{ij} - constante não-randômica para interação binária do modelo termodinâmico NRTL

ϕ_i - coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor

γ_i - coeficiente de atividade do componente i na fase líquida

Subscritos

i - componente i (1,2,...,C)

j - estágio j (1,2,...,N)

Siglas e definições

ANP – Agência Nacional do Petróleo

INPM - Instituto Nacional de Pesos e Medidas

MESH – Conjunto de equações de balanço de massa (M), relações de equilíbrio (E), somatório das frações molares (S), balanços de energia (H).

ELV - Equilíbrio Líquido-Vapor

NRTL - Non-Random Two Liquid, modelo para o cálculo do coeficiente de atividade

EG - Etileno glicol

DMSO - Dimetilsulfóxido

Sumário

Capítulo 1	Introdução.....	1
1.1	Contextualização e Problemática.....	3
1.2	Objetivos.....	9
1.3	Contribuições.....	10
1.4	Visão Geral da Tese.....	11
Capítulo 2	Revisão Bibliográfica	12
2.1	Mistura Azeotrópica Etanol/Água.....	12
2.2	Destilação Extrativa para a Desidratação de Etanol com o EG	14
2.3	Perfis de Composição da Fase Líquida em uma Coluna de Destilação Extrativa para Diferentes Misturas.....	19
2.4	Procedimentos de Otimização e Análise na Destilação Extrativa: Estado da Arte	23
Capítulo 3	Modelagem Matemática	28
3.1	Equações MESH.....	29
3.2	Método Inside-Out.....	32
Capítulo 4	Efeito do Teor de Solvente em uma Coluna de Destilação Extrativa	39
4.1	Simulação do Processo	40
4.1.1	Metodologia para a nova abordagem.....	45
4.2	Resultados e Discussão	47

4.3	Considerações Finais	55
Capítulo 5	Otimização do Processo de Destilação Extrativa	56
5.1	Simulação do Processo	56
5.1.1	Metodologia para análise e otimização	60
5.2	Ponto ótimo	62
5.3	Análise de Sensibilidade	64
5.4	Considerações Finais	69
Capítulo 6	Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	70
6.1	Conclusões	70
6.1.1	Nova abordagem de análise em uma coluna de destilação extrativa	70
6.1.2	Efeito do teor de EG sobre a separação	70
6.1.3	Região de retificação	70
6.1.4	Tamanho da região extrativa e da coluna.....	71
6.1.5	Nova abordagem de análise em um processo completo de destilação extrativa	71
6.1.6	O consumo (global) mínimo de energia do processo completo	72
6.1.7	Influência da vazão de solvente sobre o consumo de energia do refeedor de cada coluna.....	72
6.1.8	Impacto do consumo de energia de cada refeedor (Q_{r1} e Q_{r2}) sobre o consumo total (Q_r)	72
6.1.9	Perda de solvente.....	73

6.1.10 Tamanho da região extrativa	73
6.2 Sugestões para trabalhos futuros	74
Referências Bibliográficas.....	75
Apêndice A	82
Apêndice B	106

Capítulo 1 Introdução

A destilação é um dos mais antigos e importantes processos de separação utilizados nas indústrias química e petroquímica. Por outro lado, este processo de separação é o que responde pelo maior percentual do consumo global de energia de uma planta química. De acordo com Biddulph (2002), a operação de colunas de destilação realiza quase 95% de todas as separações nas indústrias químicas e consome em torno de 3% do total de consumo energético mundial. Tipicamente, mais do que a metade da energia envolvida nos processos de troca térmica de uma planta química é dedicada aos refeedores de colunas de destilação (SOAVE & FELIU, 2002). Nesse sentido, a destilação é o mais visado dos processos quando trata-se de consumo energético e, segundo Engelien e Skogestad (2005), a otimização de uma coluna complexa pode reduzir em até 70% o seu consumo energético, representando um impacto significativo na rentabilidade de uma planta química.

O processo de destilação baseia-se na diferença de volatilidade dos componentes a serem separados. Entretanto, no caso de misturas onde se observa a presença de azeótropos, a destilação convencional se mostra inviável de promover a separação desejada. Um azeótropo é uma mistura de dois ou mais componentes voláteis que quando submetida a um processo de destilação convencional tem as composições da fase líquida e vapor idênticas, se comportando como um componente puro.

As principais técnicas empregadas industrialmente na separação de misturas azeotrópicas são a destilação extrativa e destilação azeotrópica, cujo princípio de funcionamento de ambas está baseado na adição de um agente de separação capaz de alterar a volatilidade relativa do componente-chave da mistura, e conseqüentemente o equilíbrio líquido-vapor.

Lynn e Hanson (1986) foram os primeiros a afirmar que a destilação extrativa era competitiva, do ponto de vista energético, com a destilação azeotrópica. Os autores realizaram a desidratação de misturas aquosas de etanol utilizando etileno glicol como solvente. Em 1990, Knapp e Doherty, afirmaram: "... contrariando a opinião popular,

um sistema bem projetado de destilação extrativa, é o modo mais econômico de obtenção de etanol anidro”.

A destilação azeotrópica tem sido estudada em vários artigos encontrados na literatura consultada e amplamente aplicada na desidratação de etanol. No entanto, alguns autores relatam algumas desvantagens da destilação azeotrópica, tais como: comportamento dinâmico complexo; presença de múltiplos estados estacionários; formação de duas fases líquidas no interior da coluna; formação de um novo azeótropo; processo com elevado consumo de energia; necessidade de grandes quantidades do agente de separação; utilização de um amplo espaço para as instalações, além das operações requisitarem bastante atenção a fim de minimizarem perdas do agente azeotrópico (ROVAGLIO & DOHERTY, 1990; WONG *et al.*, 1991; WIDAGDO & SEIDER, 1996; CHIEN, *et al.*, 1997; KAMINSKI *et al.*, 2007).

Vários trabalhos sobre a obtenção de etanol anidro via destilação extrativa têm sido publicados na literatura. Estes trabalhos abordam aspectos em relação ao projeto e otimização, todos eles no sentido de reforçar a destilação extrativa como uma alternativa viável para obtenção do etanol anidro, frente à destilação azeotrópica, devido ao seu baixo consumo de energia e flexibilidade na seleção do solvente. Além disso, a quantidade de solvente na destilação azeotrópica normalmente é grande, o que resulta em maior consumo de energia (BRITO, 1997; LEI *et al.*, 2003; GIL *et al.*, 2012; LEI *et al.*, 2013).

De acordo com a definição de Doherty e Malone (2001), a destilação extrativa convencional utiliza um solvente que apresenta um elevado ponto de ebulição, maior do que o ponto de ebulição dos componentes a serem separados e ao contrário da destilação azeotrópica, a adição deste solvente não causa a formação de um novo azeótropo e não há formação de duas fases líquidas.

De acordo com Meirelles (2006), cerca de 35% de todo o álcool anidro produzido na indústria sucroalcooleira do Brasil é produzido pelo processo de destilação extrativa com etileno glicol (EG). À vista disso, como estudo de caso para a destilação extrativa neste trabalho, decidiu-se pelo processo de produção de etanol anidro com EG, cujo solvente é o mais utilizado nas destilarias brasileiras, além de ter a vantagem de apresentar maior ponto de ebulição dentre os solventes mais utilizados para este tipo de

separação (MEIRELLES *et al.*, 1992; BRITO, 1997; MEIRELLES, 2006; DIAS *et al.*, 2008).

O etanol anidro é amplamente utilizado na indústria química como matéria-prima, ademais é utilizado como aditivo oxigenante à gasolina, proporcionando o aumento da octanagem e redução/limitação das emissões dos gases precursores do efeito estufa, conforme demandado para alguns países pelo Protocolo de Quioto. Desde julho de 2007, a partir da publicação da Portaria nº 143 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, toda gasolina vendida no Brasil contém 25% de etanol combustível anidro (BRASIL, 2005).

1.1 Contextualização e Problemática

Um típico processo de destilação extrativa convencional pode ser visualizado na Figura 1.1, para produção de etanol anidro com o EG como solvente. Este solvente, ao ser adicionado próximo ao topo da coluna, interage diferentemente com os componentes da mistura e deste modo arrasta consigo, para a base da coluna, o componente de ponto de ebulição intermediário da mistura (no caso do sistema etanol/água, a água), enquanto o componente mais volátil (no caso, etanol) é obtido no topo. Em seguida, a mistura de solvente e água passa por uma coluna de destilação convencional, denominada de coluna de recuperação, onde são obtidos água no topo e solvente na base, o qual é reciclado de volta à coluna extrativa. Deve-se ter um baixo teor de impurezas no solvente que retorna no reciclo, de modo a não afetar adversamente o desempenho da coluna extrativa. Como parte do solvente é perdido no processo, mesmo que seja uma quantidade mínima, a corrente de reciclo deve ser misturada a uma corrente de reposição deste solvente. Deve-se enfatizar que o solvente escolhido, o EG, não forma azeótropos adicionais na coluna de destilação extrativa.

A coluna extrativa apresenta três seções de separação: a seção de retificação que corresponde aos estágios localizados acima da alimentação do solvente, onde sua função é remover o solvente do produto de topo; a seção extrativa onde estão os estágios situados entre o prato de entrada do solvente e o da alimentação, na qual ocorre a separação dos componentes da mistura binária inicial, sendo que um deles é arrastado

pelo solvente; e a seção exaustão ou *stripping*, que são os estágios situados abaixo da alimentação, onde o componente leve é removido do produto de fundo.

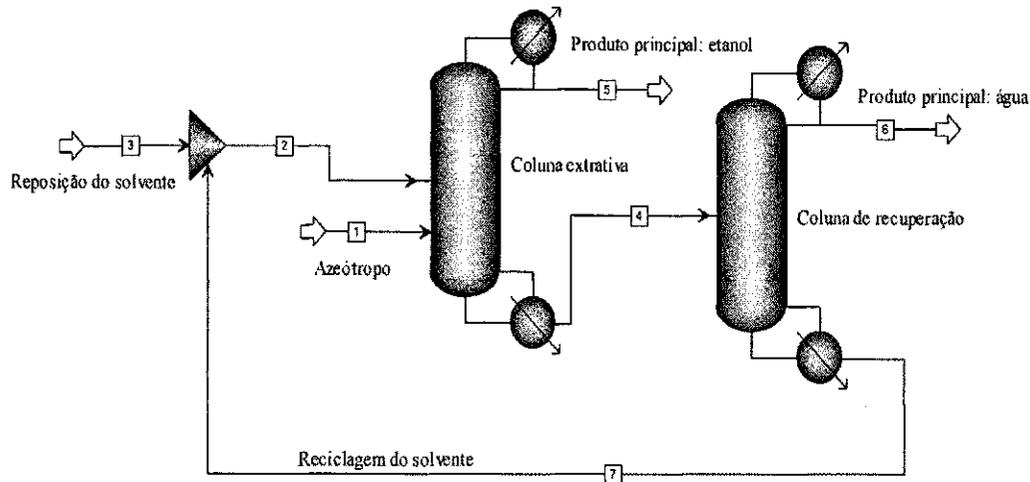


Figura 1.1 - Fluxograma simplificado de um processo de destilação extrativa para separação de etanol e água.

Luyben (2013), em um de seus livros, afirma que a fundamentação teórica da destilação não muda, nem a importância de se economizar o consumo de energia em uma destilação. O que modifica é a gama de aplicações e métodos de análise e otimização que proporcionam mais conhecimentos e melhorias no projeto de uma coluna de destilação. Dentre estes métodos de análise tem-se a abordagem clássica, encontrada em inúmeros artigos sobre destilação extrativa, na qual, razão de refluxo (R), vazão de solvente (S) e tamanho da região extrativa (NE) são as principais variáveis de decisão utilizadas para analisar a separação e o consumo energético, mais especificamente, a carga térmica do refeedor (Q_r) de uma coluna de destilação extrativa. Estes autores, que utilizam esta abordagem clássica, com o uso de um simulador de processos, executam uma análise de sensibilidade, com a qual no máximo duas variáveis de decisão são analisadas enquanto todas as outras são mantidas constantes nos seus respectivos valores originais, a partir da construção de gráficos tridimensionais (superfície de resposta) do tipo: R - S - Q_r , R - NE - Q_r ou S - NE - Q_r (HILAL et al., 2002; LANGSTON et al., 2005; GIL et al., 2009, LI e BAI, 2012; GIL et al.,

2012). Apesar deste procedimento levar a um grande número de resultados, as conclusões são limitadas, pois as três variáveis (R, S e NE) não estão sendo consideradas simultaneamente, além de envolver repetidas simulações.

Outra opção para a otimização do consumo energético de uma coluna de destilação extrativa é fazer uso de Programação Não Linear Inteira Mista (MINLP) (EMHAMED *et al.*, 2008). Neste caso, o procedimento não envolve o uso de um simulador de processos, apesar dos autores enfatizarem o fato de não necessitar realizar diversas simulações na tentativa de obter a condição ótima. Por outro lado, os algoritmos da MINLP ainda apresentam problemas de robustez e convergência, além de exigirem uma boa estimativa inicial (KOSSACK *et al.*, 2008).

Portanto firmou-se neste trabalho um questionamento de como analisar um processo de destilação extrativa em que os fatores são analisados simultaneamente, reduzindo assim o número de simulações, sendo possível otimizar as variáveis ao mesmo tempo. A partir daí despertou-se o interesse em desvendar uma nova estratégia de análise, sendo a primeira decisão tomada foi garantir que os produtos de topo e base estejam sempre em suas especificações requeridas, eliminando assim a análise de todos os gráficos que relacionam as variáveis de decisão com a composição do produto requerido.

A avaliação de influência da vazão de solvente (S) é de fundamental importância para o desempenho de uma coluna de destilação extrativa. A inclusão de S na avaliação da separação tem como base o seu efeito sobre a volatilidade dos componentes que constituem o azeótropo. A Figura 1.2 apresenta a curva de equilíbrio em base livre de solvente para o sistema etanol-água-EG, onde pode ser observado o deslocamento significativo do ponto azeotrópico quando o teor de EG é igual à 10 %, e o seu desaparecimento para frações acima de 50 % de EG. Os dados desta figura são obtidos a partir do cálculo de ponto de bolha, usando um vaso de flash. Desta forma, o teor de EG é função única de S que alimenta o vaso de flash.

Todavia, analisando o teor de EG ao longo de uma coluna de destilação extrativa, considerando que a vazão de destilado (D) esteja fixa, além de S, o teor de EG é função também de R. À vista disso, plotou-se perfis de composição da fase líquida do sistema etanol-água-EG, característico de colunas de destilação extrativa, para

diferentes condições operacionais, conforme mostra a Figura 1.3. Pode-se observar que dependendo de S e R , o teor de solvente ao longo da coluna varia para mais ou para menos, sem que, necessariamente, as especificações do produto de topo e de base sejam alteradas. Na Figura 1.3a, onde o teor de EG é maior em relação à Figura 1.3b, pode ser claramente distinguida as três seções da coluna: a seção de retificação, a seção extrativa e a seção de exaustão. Em cada uma dessas regiões, com diferentes teores de EG, curvas de equilíbrio diferentes se aplicam. Por outro lado, na Figura 1.3b, cujo teor de solvente ao longo da coluna é menor, a distinção entre as três regiões na coluna fica pouco nítida.

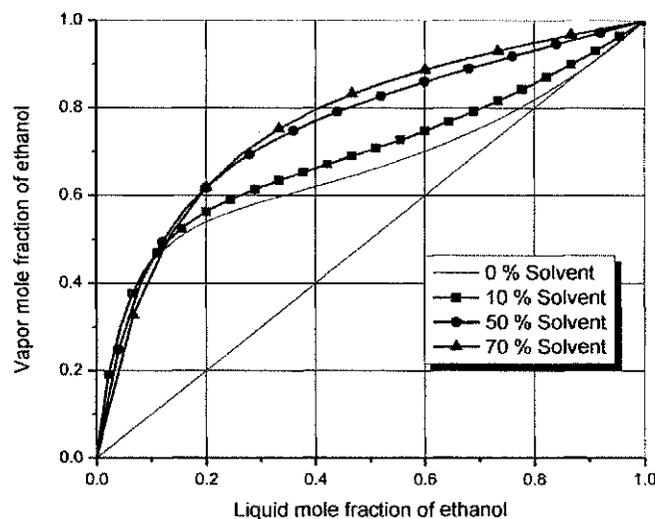


Figura 1.2 - Curva de equilíbrio líquido-vapor em base livre de solvente para o sistema etanol/água/etileno glicol à 1 bar.

Desta forma, com base nas Figuras 1.2 e Figura 1.3 deduz-se que a separação é fortemente dependente do teor de EG ao longo da coluna, que por sua vez é resultado dos valores de S e R . Isto posto, ao analisar o efeito do teor de EG, está sendo considerado, simultaneamente, o efeito de R e S , as quais se enquadram dentre as variáveis de decisão apontadas na literatura como as de maiores repercussões no consumo energético de uma coluna de destilação extrativa. Esta análise do teor de EG ao longo de uma coluna de destilação extrativa inexistente na literatura consultada. Portanto, como deve-se proceder à análise do efeito de teor de EG?

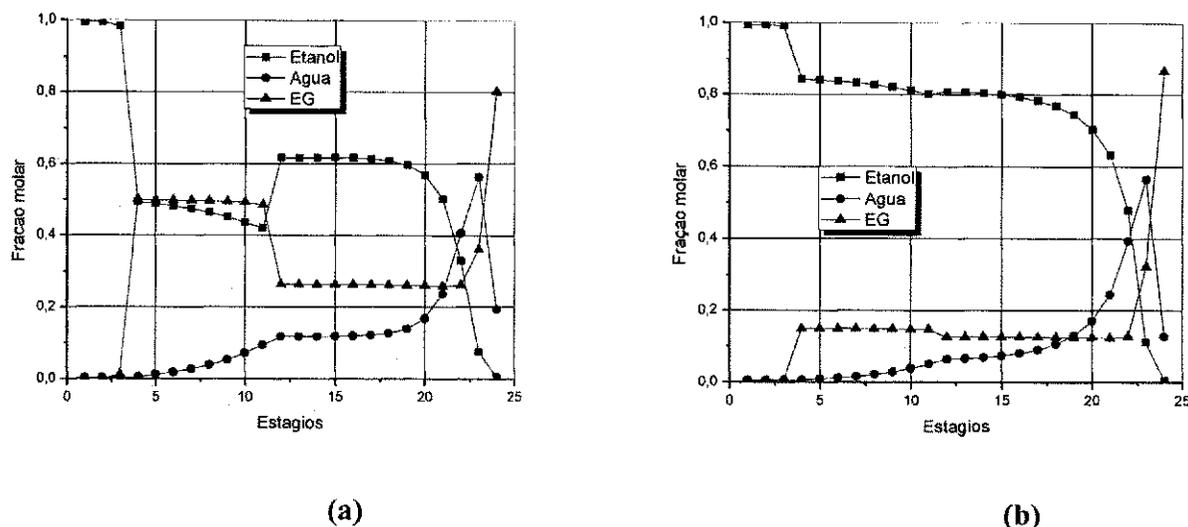


Figura 1.3 - Perfil de composição da fase líquida, para diferentes condições operacionais, para a coluna de destilação extrativa do fluxograma da Figura 1.1.

Visualizando novamente os casos da Figura 1.3, observa-se que o teor de EG é praticamente constante na seção de extrativa: isto se mantém aproximadamente igual a 50 e 18%, para a Figura 1.3a e Figura 1.3b, respectivamente. A presença deste patamar na seção extrativa, no perfil de composição do solvente na fase líquida referente às colunas de destilação extrativa convencional, é notório em todos os perfis de composição de solventes com alto ponto de ebulição.

Com base nesta nova observação a respeito do teor de EG na fase líquida (X_{EG}) na seção extrativa, mais especificamente, no estágio de alimentação de solvente, é proposta uma nova abordagem, a partir da análise do teor de EG, que permite avaliar simultaneamente o efeito das principais variáveis de decisão: refluxo (R); vazão de solvente (S) e tamanho (NE) da região de extração (região entre as alimentações de solvente e de azeótropo), com a construção de um único gráfico tridimensional X_{EG} -NE-Qr. Além disso, é possível calcular a vazão mínima de solvente e o consumo mínimo de energia. Adicionalmente, o estudo é realizado para duas colunas com número de estágios diferentes.

Há procedimentos na literatura para determinação da quantidade mínima de solvente necessária para realizar a separação. Por exemplo, Bruggemann e Marquardt (2004) propuseram um método de determinação da vazão mínima de solvente. Contudo os próprios autores afirmaram que é um método aproximado para esta vazão mínima de solvente, mesmo utilizando uma análise não linear complexa e extensa, que envolve 15 etapas. O procedimento destes autores avalia apenas a separação considerando a região de extração, sem levar em conta o efeito do tamanho das outras regiões da coluna sobre o consumo de energia.

Já outros inúmeros estudos encontrados na literatura realizam uma análise de sensibilidade da vazão de solvente com o intuito de avaliar a influência desta variável de decisão sobre o grau de pureza do produto requerido e do consumo energético. Estes estudos divergem com relação à proporcionalidade ou não entre a vazão de solvente e a carga térmica do refeedor. (GIL et al., 2012; LUYBEN, 2013).

Como consequência das divergências encontradas na literatura, firmou-se neste trabalho um outro questionamento quanto à existência ou não da proporcionalidade entre o consumo mínimo de energia e mínima de vazão de solvente.

Os artigos que tratam do processo de destilação extrativa, em geral, consideram apenas a coluna extrativa. E, quando a coluna de recuperação é considerada, a otimização é realizada em duas partes separadas: para a coluna extrativa e para a coluna de recuperação; o que, de acordo com os autores, é justificado pela simplicidade da separação que ocorre na coluna de recuperação. Entretanto, como abordar as questões apresentadas a seguir:

- a) Qual o impacto da otimização da coluna extrativa sobre o processo completo?
- b) Qual a influência da vazão de solvente sobre o consumo de energia do refeedor de cada coluna?
- c) Quanto, percentualmente, o consumo de energia de cada refeedor (Q_{r1} e Q_{r2}) representa do consumo total (Q_r), dependendo da vazão de solvente?
- d) Em termos de consumo energético, qual o ponto ótimo (variáveis de decisão – razão de refluxo de cada coluna, vazão de solvente da coluna extrativa e posições de alimentação das colunas) do processo completo?

Desta forma decidiu-se por estender o uso de tal procedimento para o processo completo de destilação extrativa (envolvendo as duas colunas de destilação – extrativa e recuperação). A abordagem adotada permite uma avaliação minuciosa do processo como um todo, incluindo o pré-aquecimento da corrente de azeótropo. E, com o uso da análise de sensibilidade, permite responder e/ou abordar as questões colocadas acima.

1.2 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo propor uma nova abordagem de avaliação sobre a separação e o consumo energético da coluna de destilação extrativa e do processo completo de destilação extrativa, utilizando como principal parâmetro o teor de solvente ao longo da coluna.

Os objetivos específicos para alcançar este propósito são:

1. Análise do efeito do teor de solvente ao longo de uma coluna de destilação extrativa;
2. Avaliação simultânea das variáveis de decisão S, R e NE a partir do efeito do teor de solvente sobre a separação e o consumo de energia de uma coluna de destilação extrativa;
3. Determinação do consumo mínimo de energia de uma coluna de destilação extrativa a partir da nova abordagem de análise proposta;
4. Determinação da vazão mínima de solvente em uma coluna de destilação extrativa a partir da nova abordagem de análise proposta;
5. Otimização da coluna extrativa bem como seu impacto sobre o processo completo de destilação extrativa a partir da nova abordagem de análise proposta;
6. Determinação da influência da vazão de solvente sobre o consumo de energia do refeedor de cada coluna a partir da nova abordagem de análise proposta;
7. Otimização do processo completo de destilação extrativa.

1.3 Contribuições

Definida a problematização e a partir da solução para os objetivos traçados para este trabalho, as principais contribuições são:

- Comprovação de que a separação é fortemente dependente do teor de solvente ao longo de uma coluna de destilação extrativa;
- Inclusão do teor de solvente da região extrativa como uma nova variável na análise de destilação extrativa e do processo completo de destilação extrativa;
- Propiciar a avaliação simultânea do efeito das principais variáveis de decisão sobre a separação e o consumo energético de uma coluna de destilação extrativa e do processo completo de destilação extrativa, a partir da nova variável de análise (teor de solvente ao longo da seção extrativa);
- Esclarecimento das divergências sobre a proporcionalidade ou não entre a vazão mínima de solvente e o consumo de energia de uma coluna de destilação extrativa;
- Determinação da vazão mínima de solvente e o consumo energético mínimo, a partir da proposta de análise do efeito do teor de solvente ao longo de uma coluna de destilação extrativa;

São submetidos dois artigos em revistas internacionais gerados diretamente por este trabalho:

1. *“Effect of Solvent Content on the Separation and the Energy Consumption of Extractive Distillation Columns”*, o qual está submetido para o periódico *“Chemical Engineering Communications”* e que se encontra no Apêndice A deste trabalho.

2. *“Optimal Design of Extractive Distillation Process”*, o qual está submetido para o periódico *“Chemical Engineering Communications”* e que se encontra no Apêndice B deste trabalho.

1.4 Visão Geral da Tese

O restante deste documento está organizado como segue:

- **CAPÍTULO 2:** Expõe um levantamento bibliográfico com os principais trabalhos relacionados encontrados na literatura relacionados à área de concentração deste trabalho. Também é descrito o sistema abordado durante a elaboração deste trabalho.
- **CAPÍTULO 3:** Apresenta a fundamentação teórica sobre a modelagem matemática de colunas de destilação, em regime estacionário, bem como o método utilizado para a resolução do modelo.
- **CAPÍTULO 4:** Este capítulo é dedicado ao detalhamento da nova abordagem para a análise da separação e do consumo de energia de colunas de destilação extrativa, utilizando o teor de solvente como principal parâmetro, bem como a determinação da vazão mínima de solvente e o consumo energético mínimo.
- **CAPÍTULO 5:** Este capítulo mostra os resultados obtidos da otimização a partir da nova abordagem proposta de análise, descrita no capítulo anterior, para o processo completo de destilação extrativa (envolvendo as duas colunas de destilação – extrativa e recuperação).
- **CAPÍTULO 6:** Apresenta as conclusões obtidas durante o desenvolvimento deste trabalho bem como as propostas para trabalhos futuros que podem dar continuidade a pesquisa iniciada neste trabalho.
- **APÊNDICES:** Divulgação de Estudos Associados à Tese com apêndices dos artigos submetidos.

Capítulo 2 Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta a revisão bibliográfica realizada ao longo do desenvolvimento do trabalho. A revisão parte desde uma visão geral sobre misturas azeotrópicas, passando pelo processo de destilação extrativa para a desidratação de etanol com EG, bem como os trabalhos relacionados a respeito de otimização e análise em processos de destilação extrativa.

2.1 Mistura Azeotrópica Etanol/Água

A presença de um azeótropo é uma indicação de que a mistura não apresenta um comportamento ideal, ou seja, de que há desvios em relação à lei de Raoult. O desvio positivo implica em ser o coeficiente de atividade maior que 1,0, onde as moléculas dos componentes do sistema repelem-se e apresentam uma alta pressão parcial. Por este motivo, observa-se a formação de um azeótropo de mínimo ponto de ebulição (temperatura de ebulição menor que a dos componentes puros). O desvio negativo significa que o coeficiente de atividade é menor que 1,0, resultando em baixas pressões parciais e na formação de azeótropos de máximo ponto de ebulição. De acordo com McKetta (1993), azeótropos de mínimo ponto de ebulição são mais freqüentes.

O desvio em relação à Lei de Raoult não é suficiente para provocar a ocorrência de um azeótropo. Os pontos de ebulição dos componentes puros devem estar suficientemente próximos para que haja a possibilidade de ocorrência de uma temperatura de máxima ou de mínima. Os componentes que tem ebulições próximas, com pequenos desvios em relação à idealidade, podem formar azeótropo, enquanto outros compostos, que formam soluções muito pouco ideais, não podem apresentar azeotropismo em virtude da grande diferença entre seus pontos de ebulição. Os azeótropos são raros com substâncias cujos pontos de ebulição diferem em mais de 30°C (PERRY, 1999).

Um azeótropo, independente de ser de mínimo ou de máximo de temperatura de ebulição, pode ser homogêneo ou heterogêneo. Quando numa mistura azeotrópica formar apenas uma simples fase líquida em equilíbrio com a fase vapor, a mistura é azeotrópica homogênea. Se o comportamento de múltiplas fases líquidas for exibido na condição azeotrópica, o azeótropo é heterogêneo. Neste caso, a composição da fase vapor é igual à composição global das duas (ou mais) fases líquidas (VAN NESS *et al.*, 1996), pois há um equilíbrio entre uma fase vapor e duas fases líquidas.

O sistema etanol / água em estudo forma um azeótropo homogêneo de mínimo ponto de ebulição, onde há formação de uma única fase líquida em equilíbrio com a fase vapor. Na Figura 2.1 está representado o diagrama x-y e T-xy para este sistema à 1 atm, com dados experimentais apresentados na literatura (DIAS *et al.*, 2008) e com valores estimados pelo simulador Aspen PlusTM utilizando-se o modelo NRTL. Nesta figura é possível verificar a formação do ponto de azeotropia do sistema com teor de etanol igual a 89.0% molar, correspondente a 95.6% massa, à 78.15°C.

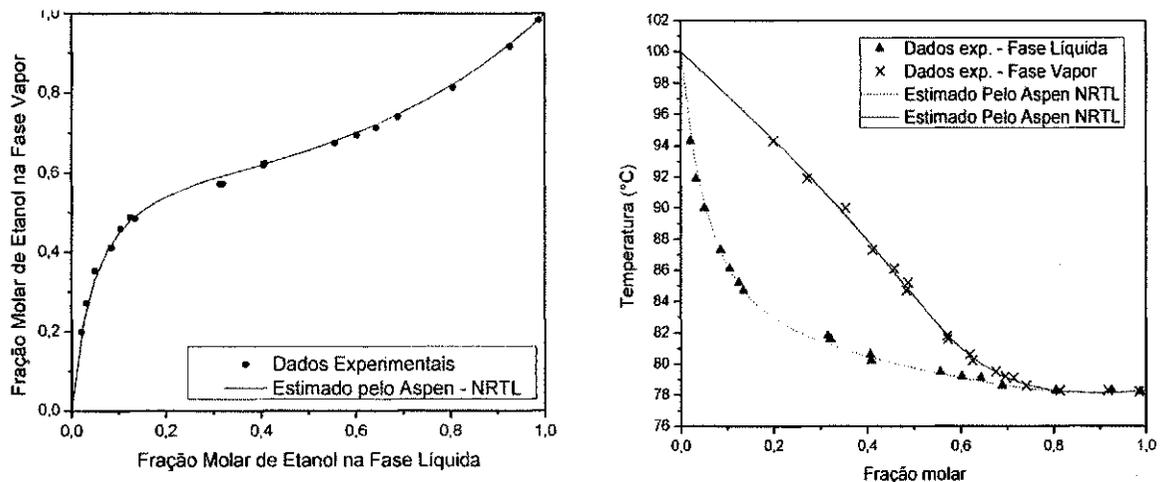


Figura 2.1 - Curva xy e T-xy para o sistema etanol/água.

As especificações para o grau de pureza do álcool anidro dependem basicamente da aplicação que será dada a este produto. Por exemplo, a especificação exigida do grau alcoólico do álcool anidro carburante (AEAC) é de, no mínimo, 99,3° INPM (fixado pela Resolução ANP n.º 36/05), equivalente a 99,3% em peso, para que seja utilizado em mistura com a gasolina. Esta especificação corresponde à 98,4% molar de etanol, o que seria superior à composição azeotrópica (89,0% molar). Daí existe a necessidade de se utilizar outras técnicas de separação para misturas azeotrópicas, por exemplo a destilação extrativa, já que através da destilação convencional seria impossível separar os componentes da mistura.

2.2 Destilação Extrativa para a Desidratação de Etanol com o EG

A implantação industrial no Brasil do processo de destilação extrativa com EG foi iniciada na safra de 2001. Apesar de ser um processo de industrialização bem recente, ele foi sendo implantado com integrações energéticas e malhas de controle que já permitiram a diminuição do consumo de vapor (MEIRELLES, 2006).

O solvente mais utilizado nas destilarias brasileiras, para a desidratação de etanol, é o etileno glicol (DIAS *et al.*, 2008). O EG tem a vantagem de apresentar menor ponto de ebulição dentre os solventes mais utilizados para este tipo de separação.

Devido à baixa volatilidade do etileno glicol, a sua concentração na fase vapor pode ser negligenciada e sua concentração na fase líquida considerada constante. Isto torna possível reduzir o sistema ternário a um pseudo-binário. Tal aproximação foi sugerida por Van Winkle (1967) para destilação extrativa com solventes muito pouco voláteis.

Lynn e Hanson (1986) usaram esta aproximação para investigar o consumo de energia da destilação extrativa da mistura etanol/água com etileno glicol como solvente. No método pseudo-binário, as composições são calculadas em base livre de solvente.

Brito (1997) construiu um gráfico pseudo-binário para a mistura etanol/água/EG (Figura 2.2), variando a fração do solvente de 0,0 a 70,0 %, em base molar, à 1 atm. Observou-se que a partir de 20,0 % de solvente, o azeótropo já é quebrado tornando

favorável à destilação. Para concentrações maiores do que 50,0 % de solvente o sistema se aproxima de um binário ideal, entretanto, o deslocamento da curva de equilíbrio torna-se pequeno.

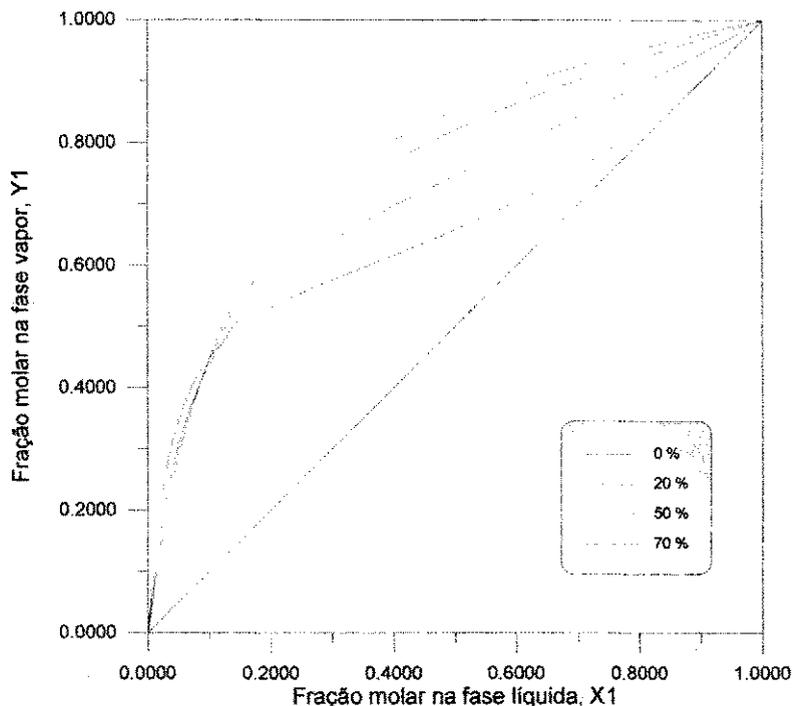


Figura 2.2 - Curva de equilíbrio do sistema etanol/água/etileno glicol em base livre de solvente à pressão de 1.0 atm. (Fonte: Brito, 1997)

É importante enfatizar que o estudo da curva de equilíbrio pseudo-binário permite avaliar o efeito da concentração de EG na fase líquida sobre a volatilidade relativa, sua presença na fase vapor e o efeito da pressão sobre a volatilidade relativa e a temperatura de bolha.

Os dados de ELV com um solvente é usado para avaliar a viabilidade da destilação extrativa. Em geral, o fenômeno azeotrópico desaparece quando uma alimentação adequada de solvente e um aumento na razão entre solvente e alimentação também causa um aumento na volatilidade relativa. No entanto, existe um fenômeno especial sob as condições de ELV. Quando os solventes especificados estão presentes na mistura correspondente com um desvio positivo, o solvente mostra desvio positivo com um componente leve e desvio negativo com um componente pesado, tal como

etanol-água com EG. Através da curva de equilíbrio etanol-água plotada por Li & Bai (2012), a volatilidade relativa com o solvente é menor do que quando o sistema está sem solvente, enquanto que a concentração de etanol é inferior a 21% em mol, o que é o oposto da região de concentração mais elevada, obviamente. Os resultados das simulações são apresentados na Figura 2.3 e Tabela 2-1. Estes autores apontam a destilação extrativa com o etileno glicol como uma alternativa mais competitiva para a produção do etanol anidro.

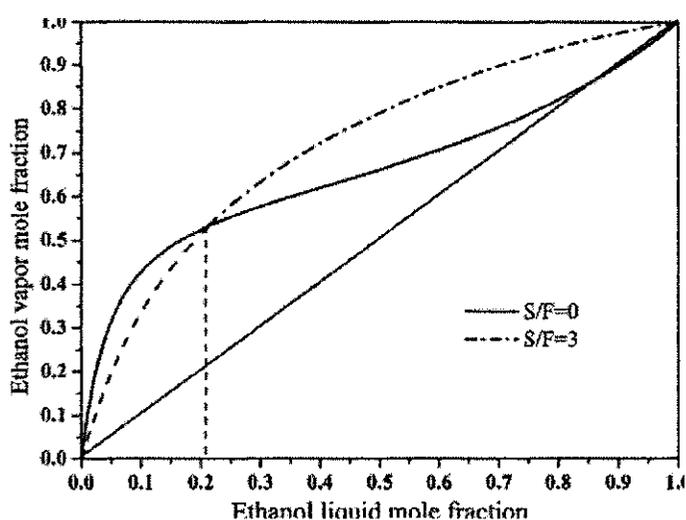


Figura 2.3 -Curva de equilíbrio do sistema etanol/água com solvente ($S/F=3$) e sem solvente ($S/F=0$). (Fonte: Li e Bai, 2012).

Tabela 2-1 Volatilidade relativa para diferentes concentrações (Fonte: Li e Bai, 2012).

Sistema	Solvente	S/F	Concentração da interseção	
			α_1 (10 mol%)	α_2 (60 mol%)
			(fração molar)	
Etanol/água	EG	3	4.502	3.746
		0	6.736	1.609

Meirelles *et al.* (1992) avaliou a desidratação de etanol utilizando EG como solvente, obtendo perfis de concentração em diferentes vazões de alimentação e razão de refluxo. Solventes como EG e glicerina são viáveis para o caso onde a alimentação é concentrada em etanol (VASCONCELOS, 1999). Para soluções diluídas seriam necessárias pesquisas com um solvente que apresentasse afinidade com o etanol, e não com a água. Não existe na literatura consultada nenhum trabalho considerando essa possibilidade. O EG apresenta um maior desvio do comportamento ideal com o etanol do que com a água.

De acordo com o estudo de Meirelles *et al.* (1992), a concentração do EG é constante na seção de retificação e na de exaustão, embora seu valor sofra uma mudança brusca na passagem de uma seção para outra. De fato, quando a mistura azeotrópica a ser separada é alimentada na forma líquida, ela mesma dilui o solvente na região de exaustão da coluna. A queda brusca de concentração do solvente na região da alimentação da mistura azeotrópica corresponde a uma queda também nítida de temperatura, de forma que o perfil de temperatura na destilação extrativa é muito característico: temperaturas próximas a 80°C no topo da coluna, temperaturas maiores, entre 84-88°C na região situada entre a alimentação de solvente e da mistura azeotrópica, queda de temperatura na proximidade desta última alimentação, atingindo valores que se mantêm relativamente constantes até a região de fundo da coluna, onde a temperatura apresenta um brusco e acentuado aumento, alcançando valores iguais ou superiores a 150°C.

Brito (1997) avaliou o desempenho do processo de destilação extrativa mediante o uso de etileno glicol como solvente para o sistema etanol/água, comparando-o com o desempenho de uma nova configuração utilizando apenas uma coluna de destilação para o processo de destilação extrativa. Esta nova configuração para o processo de destilação extrativa mostrou-se capaz de efetuar a desidratação de misturas aquosas de etanol, com eficiência semelhante àquela observada para a configuração convencional da destilação extrativa. Em termos de consumo energético os valores apresentados pelas duas configurações também são semelhantes.

Pla-Franco *et al.* (2013) estudaram dois possíveis solventes, o etileno glicol e glicerol, para a desidratação de etanol pela destilação extrativa. Curvas residuais das misturas água/etanol/etileno glicol e água/etanol/glicerol mostraram que, com a adição de qualquer um destes solventes o ponto azeotrópico formado por etanol e água desaparece. Contudo, os autores não avaliam qual quantidade percentual de cada solvente elimina o ponto azeotrópico.

Noriler *et al.* (2012) empregou a mistura etanol/ água, avaliando o etileno glicol, o trietileno glicol, o tetraetileno glicol, a morfolina e a glicerina como solventes alternativos para a obtenção de álcool anidro. Os autores concluíram a similaridade no comportamento do etileno glicol quando comparado com o trietileno glicol e o tetraetileno glicol quanto à capacidade de recuperação do etanol no topo da coluna. Já a morfolina se mostrou pouco habilitada para a separação da mistura proposta, pois os valores da pureza do destilado são dificilmente alcançados. A morfolina também demonstrou dificuldade de recuperação na segunda coluna elevando os custos de operação. Para a glicerina, constatou-se que grandes concentrações do etanol no topo da coluna são possíveis mediante baixa razão de refluxo e valores reduzidos da relação solvente/alimentação, ocasionada pelas características físicas desse componente.

Nestas avaliações, percebeu-se que a utilização do trietileno glicol e do tetraetileno glicol é mais deficiente, pois a alta pureza do componente mais volátil no destilado somente é possível mediante grandes valores na concentração do solvente, e, conseqüentemente, na relação S/F, parâmetros que aumentam os custos de operação na primeira coluna da unidade de destilação extrativa.

Dentre os solventes que tiveram resultados satisfatórios, encontra-se o etileno glicol que se comporta de forma desejável e pode ser utilizado, segundo os autores, como agente extrativo com custos de processo reduzidos.

2.3 Perfis de Composição da Fase Líquida em uma Coluna de Destilação Extrativa para Diferentes Misturas

Como observado anteriormente na Figura 1.3, há a presença de um patamar na seção extrativa de uma coluna de destilação extrativa convencional, no perfil de composição na fase líquida do solvente.

Embora a visualização do patamar na Figura 1.3 seja para a mistura etanol/água/EG, a presença deste patamar é notório em todos os perfis de composição da fase líquida de solventes com alto ponto de ebulição.

Podem-se citar outras misturas, onde a destilação extrativa seja satisfatória para o processo de separação, como forma de comprovação da existência do patamar na região extrativa. Por exemplo, Luyben (2010) avalia o efeito dos solventes: água, dimetilsulfóxido (DMSO) e clorobenzeno, sobre o processo de separação de destilação extrativa do sistema acetona/metanol. Este sistema forma um azeótropo homogêneo, onde há formação de uma única fase líquida em equilíbrio com a fase vapor e de mínimo ponto de ebulição, pois temperatura de ebulição do azeótropo é menor que a dos componentes puros, conforme mostra a Tabela 2-2. Deve-se observar também que os três solventes utilizados têm pontos de ebulição maiores do que os componentes da mistura a ser separada.

A partir dos gráficos apresentados neste livro do Luyben (2010), de perfis de composição na fase líquida para cada solvente utilizado, pode-se observar a presença do patamar nos perfis de composição dos três tipos de solventes, na região extrativa, conforme comprovam as Figuras 2.4, 2.5 e 2.6.

Tabela 2-2 Comparação dos pontos de ebulição do sistema acetona-metanol-solvente.

Substância	Ponto de ebulição (K), à 1 atm.
Acetona	329
Metanol	338
Água	373
DMSO	464
Clorobenzeno	405
Acetona (77.6%) / Metanol	328

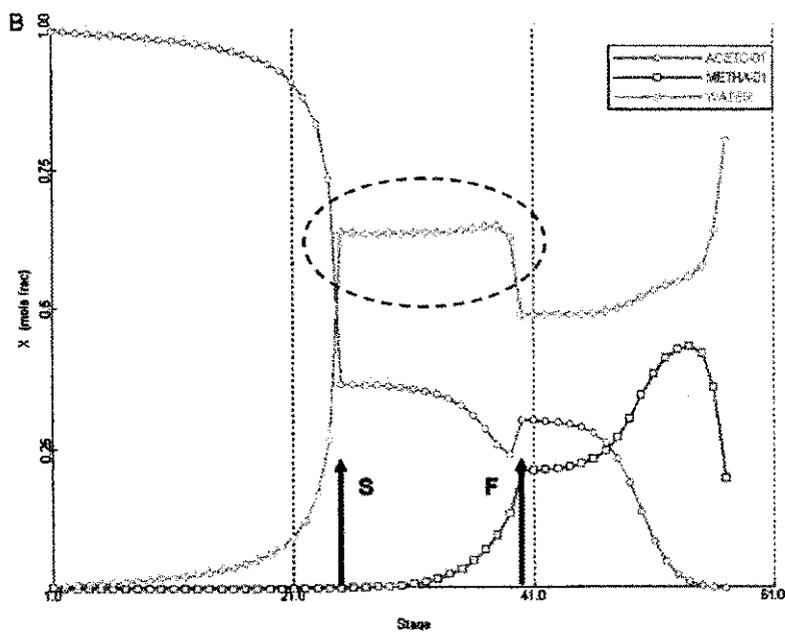


Figura 2.4 - Perfis de composição da mistura Acetona-Metanol-Água em uma coluna de destilação extrativa. (Fonte: Luyben, 2010)

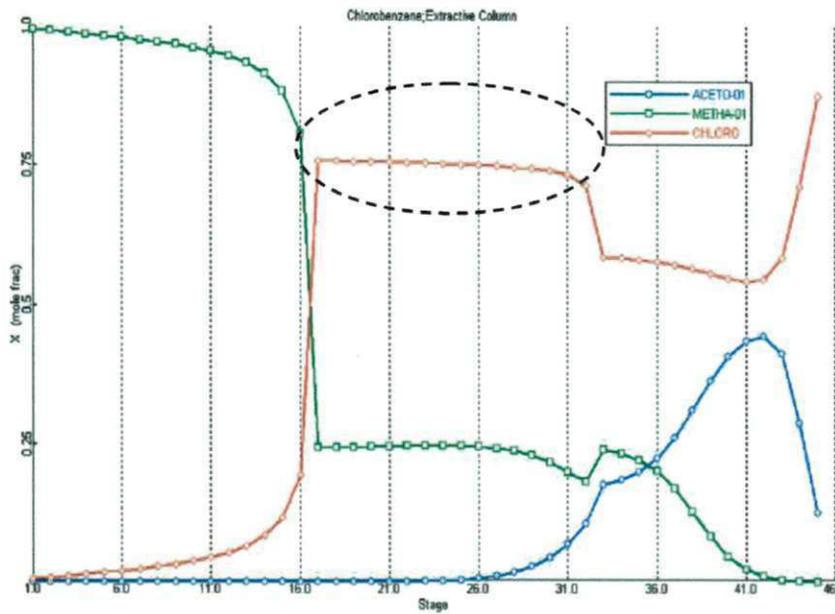


Figura 2.5 - Perfis de composição da mistura Acetona-Metanol-Clorobenzeno em uma coluna de destilação extrativa. (Fonte: Luyben, 2010)

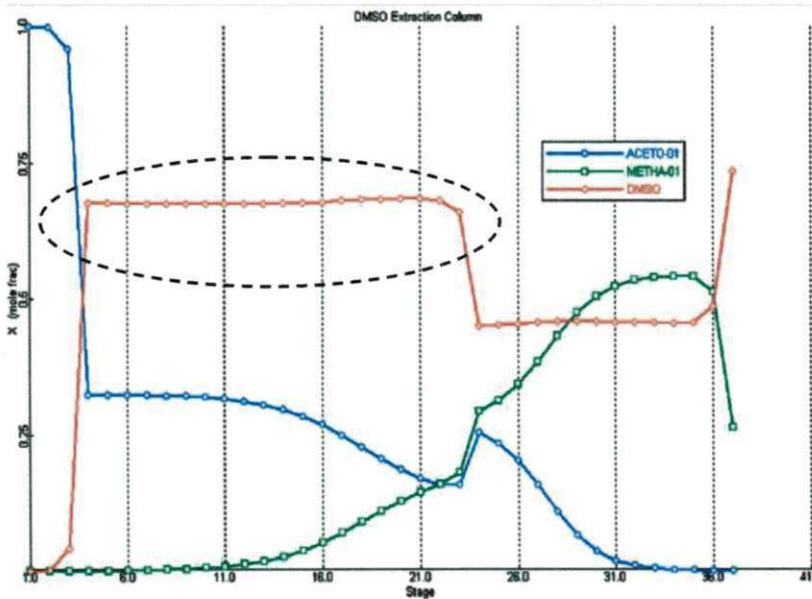


Figura 2.6 - Perfis de composição da mistura Acetona-Metanol-DMSO em uma coluna de destilação extrativa. (Fonte: Luyben, 2010)

Outro exemplo do Luyben (2010) é o sistema acetona/ clorofórmio que forma um azeótropo homogêneo e de máximo ponto de ebulição, pois a temperatura de ebulição do azeótropo é maior que a dos componentes puros, conforme mostra a Tabela 2-3. A partir dos gráficos expostos neste livro de perfis de composição na fase líquida para cada solvente utilizado, pode-se observar também a presença do patamar no perfil de composição do solvente, na região extrativa, conforme mostra a Figura 2.7. Foi utilizado o DMSO como solvente, podendo observar, assim como nos exemplos anteriores, que o ponto de ebulição deste solvente é maior do que os componentes da mistura a ser separada.

Tabela 2-3 Comparação dos pontos de ebulição do sistema acetona-clorofórmio-DMSO.

Substância	Ponto de ebulição (K), à 1 atm.
Acetona	329
Clorofórmio	334
DMSO	464
Acetona (34.09%) / Clorofórmio	338

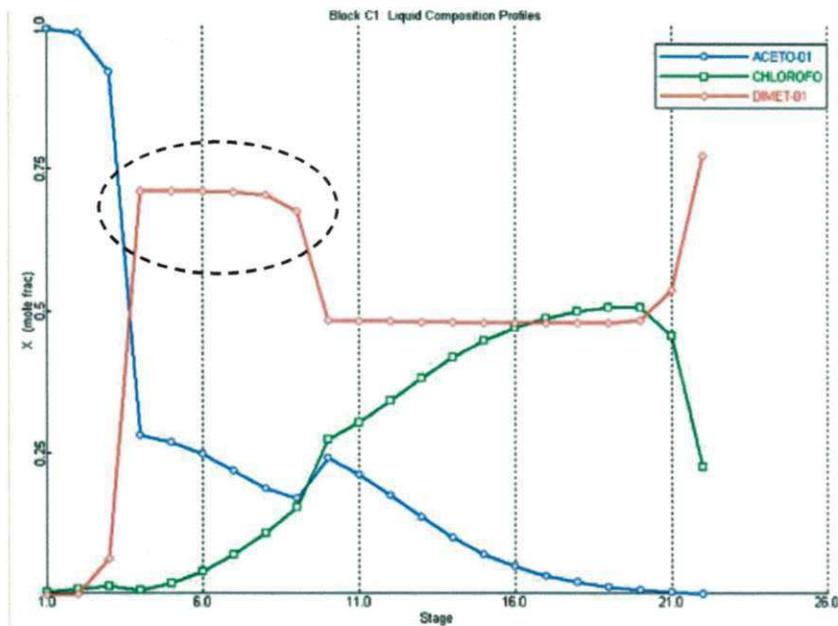


Figura 2.7 - Perfis de composição da mistura Acetona-Clorofórmio-DMSO em uma coluna de destilação extrativa. (Fonte: Luyben, 2010)

2.4 Procedimentos de Otimização e Análise na Destilação Extrativa: Estado da Arte

Nos trabalhos abordando a otimização do processo de destilação extrativa, uma vez definido o solvente a ser usado na separação, obter respostas para as questões abaixo, no mínimo, se faz necessário para alcançar a condição de um “bem projetado sistema de destilação extrativa”:

1. Qual o número ótimo de pratos?
2. Qual a localização ótima dos pratos de alimentação do binário azeotrópico, e do solvente?
3. Qual o valor ótimo da razão de refluxo?
4. Qual o valor ótimo da vazão de solvente?

As respostas para as questões colocadas acima, normalmente, são obtidas usando um simulador de processo, cuja grande vantagem está no pacote termodinâmico, além da modelagem rigorosa. Entretanto, as respostas somente são obtidas após várias simulações (HILAL *et al.*, 2001; LANGSTON *et al.*, 2005; GIL *et al.*, 2009). De fato, a otimização é realizada sem o uso de uma função objetivo e através apenas de uma análise de sensibilidade e, muitas vezes, não consideram nenhuma restrição na base da coluna.

Ito (2002) estudou os processos de destilação convencional, destilação extrativa e azeotrópica e a implementação no simulador bem como suas otimizações quanto à posição da corrente de alimentação, posição da corrente de alimentação de solvente, razão entre solvente/alimentação, temperatura da corrente de alimentação, composição da corrente de alimentação. A otimização feita foi a partir de uma análise de sensibilidade de cada variável de decisão, separadamente, sobre o consumo energético e o grau de pureza no destilado.

O trabalho de Bek-Pedersen e Gani (2004) focou no projeto e síntese de um sistema de destilação usando uma abordagem baseada na força motriz, o que tira proveito das diferenças nas propriedades físico-químicas entre duas fases co-existent de uma unidade de separação. A força motriz é inversamente proporcional à energia adicionada ao sistema para criar e manter o sistema de duas fases (líquido-vapor). Portanto, o projeto de destilação baseada na maximização da força motriz pode conduzir a um projeto de energia eficiente. O método consiste em um conjunto de algoritmos para o projeto de colunas de destilação simples e complexas, para o sequenciamento de colunas de destilação, além da determinação de condições de operação e geração de sistemas de separação de híbridos bem como o "retrofit" de colunas de destilação. A principal característica de todos esses algoritmos é que eles fornecem uma solução "visual" de determinação aproximada do ponto ótimo em termos de consumo de energia, juntamente com a determinação das variáveis de decisão tais quais; os estágios de alimentação, razão de refluxo e número de pratos.

No entanto, a metodologia com base na força motriz não mostra como se determina a quantidade mínima de solvente em casos de destilação extrativa e os

resultados obtidos para os sistemas utilizados por eles como exemplo não são valores otimizados e sim aproximados se comparados com os resultados obtidos através de simulação rigorosa.

Figueirêdo *et al.* (2011) simulou e otimizou o processo de obtenção de álcool anidro através da destilação extrativa a partir do uso do etileno glicol. A otimização foi realizada com um procedimento de otimização sugerido pelo autor, utilizando o *Aspen Plus* que avaliou simultaneamente todas as variáveis de decisão em busca do ponto ótimo. Isto é, a otimização alcançada com o procedimento sistemático utilizado para obtenção da condição ótima (projeto e processo) em colunas de destilação extrativa, é caracterizada pelo fato de não ser necessária a realização de diversas simulações, além de levar em consideração uma função objetivo e as restrições impostas ao processo. No entanto, este trabalho não analisou o efeito das variáveis de decisão sobre a separação.

Um dos exemplos da abordagem clássica é o trabalho de Li e Bai (2012). Um novo fluxograma operacional é proposto, incluindo três colunas: uma coluna de destilação extrativa, uma coluna de recuperação de solvente, e um concentrador. Foi realizada uma análise de sensibilidade a fim de obter as melhores condições e de configuração para o novo processo com um mínimo de exigências de energia. Os parâmetros analisados foram: o número de estágios (NE), a razão de refluxo (R), estágio da mistura de alimentação (FS), estágio de alimentação de solvente (EFS) e a razão molar entre a alimentação do solvente e da mistura azeotrópica (S / F). A análise de sensibilidade foi realizada a partir da geração de gráficos tridimensionais, sempre correlacionando apenas duas variáveis de decisão, sejam elas em função do consumo energético ou da composição da pureza de etanol.

Gil *et al.* (2012) fez uma investigação do projeto e controle de um processo de destilação extrativa para produzir etanol anidro utilizando glicerol como solvente. Os efeitos da razão entre a vazão molar do solvente e a vazão molar da alimentação da mistura azeotrópica, a razão de refluxo, o estágio de alimentação da mistura azeotrópica, estágio de alimentação do solvente e a temperatura de alimentação do solvente foram estudados para obter-se o melhor projeto com exigências mínimas de energia.

A partir da análise de sensibilidade é possível estabelecer as principais condições operacionais do sistema e determinar o efeito das variáveis de decisão sobre o processo de destilação extrativa. A conclusão deste trabalho diante da análise de sensibilidade foi semelhante às encontradas em artigos relacionados. Os autores afirmam que a razão de refluxo sobre a coluna de destilação extrativa tem o maior efeito sobre o consumo de energia e deve ser operado a valores baixos. Em relação à razão molar entre as correntes de alimentação da coluna de destilação extrativa, observaram que esta razão é útil para compensar algumas alterações nas condições operacionais sem afetar o consumo de energia de uma maneira importante, quando comparado com o efeito da razão de refluxo, embora haja uma proporcionalidade entre a vazão de solvente e o consumo energético da coluna extrativa. Os autores afirmaram que o único inconveniente possível para a desidratação de etanol através de destilação extrativa é que as duas colunas precisam ser operadas a temperaturas mais elevadas exigindo, para os dois refeedores, vapor de alta pressão.

Noriler et al. (2012) avaliaram a influência da razão de refluxo, a relação solvente/alimentação e a eficiência de transferência de massa sobre a pureza do componente mais volátil no topo de uma coluna de destilação extrativa. Para a execução deste trabalho, foi utilizado um simulador comercial (PRO II) usado nas indústrias petroquímicas para avaliar processos químicos reais, baseado nas técnicas de simulação numérica.

Os autores enfatizaram que cada solvente modifica diferentemente o ponto de azeotropia e proporciona a capacidade de separação dependente da razão de refluxo e da relação dos fluxos de alimentação utilizados nesse processo. Para estes solventes existe uma faixa da razão de refluxo e a relação solvente/alimentação que permite a obtenção de alta pureza do etanol no destilado.

Relacionando os dados de concentração de etanol no topo da coluna com os dados da relação S/F, pode-se estimar o valor ideal para a vazão de solvente necessário para a separação especificada na destilação extrativa.

Luyben (2013) fez uma comparação entre os processos de separação, destilação por variação de pressão e destilação extrativa, para a separação da mistura azeotrópica de máximo ponto de ebulição, acetona e clorofórmio, utilizando o dimetil sulfóxido

(DMSO) como solvente. Os resultados mostram que o processo de destilação extrativa é muito mais atraente do ponto de vista do investimento de capital e consumo de energia em relação à destilação por variação de pressão, embora este processo evite problemas de contaminação do produto pelo solvente na coluna de extração. O autor enfatiza que a razão ótima entre as alimentações da coluna de destilação extrativa assim como a razão de refluxo ótima são duas variáveis importantes do projeto de otimização de uma coluna de destilação extrativa.

O autor afirma que a separação na coluna de extração depende da quantidade de solvente que circula em torno do sistema. A vazão ótima de solvente é encontrada pela determinação do consumo mínimo de energia dos refeedores das colunas extrativa e de recuperação. Os resultados mostram que a carga térmica do refeedor da coluna extrativa decresce com o aumento da vazão de solvente, enquanto que a carga térmica do refeedor da coluna de recuperação aumenta. Logo, é necessário encontrar o ponto ótimo da vazão de solvente que determina o consumo mínimo global do processo completo de destilação extrativa.

Embora o número de trabalhos envolvendo a destilação extrativa seja elevado, na pesquisa bibliográfica realizada não foi encontrada nenhuma publicação que aborda o efeito do teor de solvente ao longo da coluna sobre a separação.

Capítulo 3 Modelagem Matemática

Este trabalho utiliza a modelagem matemática para representação de um sistema real. A simulação foi realizada no estado estacionário utilizando como ferramenta o simulador comercial Aspen PlusTM, versão 2010 (V7.2), da Aspen Technology Inc.

Como modelagem para a coluna de destilação foi escolhido a rotina *Rad Frac*. Essa rotina é um modelo rigoroso de simulação que engloba todos os tipos de operações de múltiplos estágios e que envolvem fases líquidas e vapor. Dentre estas operações está incluída a destilação extrativa. Tal rotina também é apropriada para sistemas de duas fases, sistemas de três fases, sistemas com pontos de ebulição próximos e sistemas que exibem a fase líquida fortemente não-ideal.

O *Radfrac* assume estágios de equilíbrio, que é um dos conceitos mais utilizado na modelagem de colunas de destilação, principalmente devido a 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.

O cálculo preciso de uma coluna de destilação multicomponente requer a determinação rigorosa da temperatura, das vazões e composições das correntes e da taxa de transferência de calor em cada estágio. Esta determinação é alcançada através da resolução do balanço material, do balanço de energia e das relações de equilíbrio para cada estágio.

As equações que modelam um estágio de equilíbrio são conhecidas como Equações MESH: M – balanços materiais, E – relações de equilíbrio, S – equações restritivas de somatório, H – balanço de energia. A maior dificuldade na resolução deste sistema de equações não lineares é a determinação da entalpia do vapor, além da complexidade adicional quando trabalha-se com sistemas multicomponentes.

Os simuladores, em geral, necessitam de uma técnica iterativa para encontrar o valor da variável desejada com o objetivo de satisfazer o valor desejado para a variável especificada. O simulador *Aspen Plus*, utilizado durante o desenvolvimento deste

trabalho, utiliza o método “inside-out” para promover essa convergência. Portanto, neste capítulo apresentará uma breve descrição deste método de resolução.

Este capítulo apresenta uma fundamentação teórica sobre a modelagem matemática para um modelo teórico para um estágio de equilíbrio, no qual baseia-se no capítulo de modelagem de estágio de equilíbrio em destilação multicomponente do livro dos autores Seader, J.D.; Henley, E.J.; Roper, K. (2011).

3.1 Equações MESH

Considerando uma coluna de destilação com N estágios, numerados de cima para baixo, a representação esquemática de um prato j é mostrada na Figura 3.1. A alimentação entrando no estágio j pode ser um líquido, um vapor ou uma mistura de líquido e vapor. O sinal da carga térmica Q será negativo se o calor estiver sendo retirado do prato e positivo caso contrário.

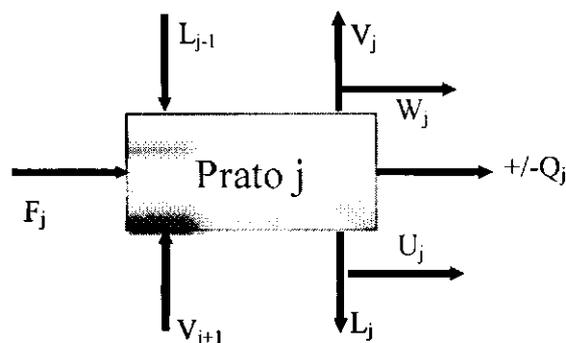


Figura 3.1 - Esquema de um prato utilizado na modelagem matemática da coluna.

Com base na Figura 3.2, os balanços são realizados e as equações MESH obtidas são:

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

$$M_{i,j} = L_{j-1} \cdot x_{i,j-1} + V_{j+1} \cdot y_{i,j+1} + F_j z_{i,j} - (L_j + U_j)x_{i,j} - (V_j + W_j)y_{i,j} = 0 \quad (3.1)$$

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

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j} \cdot x_{i,j} = 0 \quad (3.2)$$

Equação S - Somatório das frações molares (uma equação para cada estágio):

$$(s_y)_j = \sum_{i=1}^c y_{i,j} - 1.0 = 0 \quad (3.3)$$

$$(s_x)_j = \sum_{i=1}^c x_{i,j} - 1.0 = 0 \quad (3.4)$$

Equação H - Balanço de Energia no prato j (Uma equação para cada estágio):

$$H_j = L_{j-1} \cdot H_{L,j-1} + V_{j+1} \cdot H_{V,j+1} + F_j \cdot H_{F,j} - (L_j + U_j) \cdot H_{L,j} - (V_j + W_j) \cdot H_{V,j} - Q_j = 0 \quad (3.5)$$

A determinação do número do grau de liberdade de uma coluna de destilação é realizada considerando-se o esquema apresentado na Figura 3.2. Nessa figura, a vazão de destilado é representada pela retirada lateral do estágio 1 (U(1)), enquanto a vazão de refluxo pela variável (L(1)). A razão de refluxo é dada pela vazão (L(1)/ U(1)). A vazão de vapor (V(1)) indicará se o condensador é total (V(1)=0,0). A carga térmica do

condensador é $Q(1)$ e $Q(N)$ representa a carga térmica do refeedor. A vazão do produto de base é dada pela corrente $L(N)$.

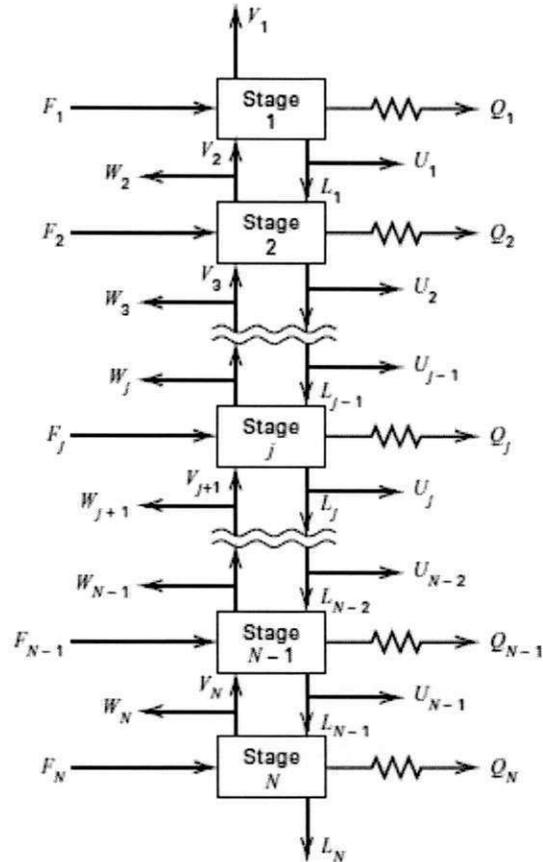


Figura 3.2 - Esquema de uma cascata de separação com n estágios. (Fonte: Henley & Seader, 2011)

A partir das equações MESH pode-se obter $N(2C+3)$ equações. Analisando a cascata apresentada na Figura 3.2 temos as seguintes variáveis: $x_{i,j}$, $y_{i,j}$, L_j , V_j e T_j , além das cargas térmicas do refeedor e condensador. Temos assim, $N(2C+3)+2$ variáveis e o sistema, dessa forma, está indeterminado. O número de graus de liberdade do sistema é, portanto, igual a dois, de modo que têm-se que especificar duas variáveis ou arranjar duas equações para tornar o sistema determinado. Vale salientar que no procedimento

acima se admite que as cargas térmicas nos demais pratos sejam conhecidas, bem como as vazões de retirada lateral (HENLEY e SEADER, 1981).

3.2 Método Inside-Out

Nos métodos tradicionais de resolução do modelo estacionário de uma coluna de destilação, ponto de bolha e soma das taxas, a maior porcentagem do esforço computacional é empregado no cálculo dos valores das constantes de equilíbrio e entalpias das fases, líquida e vapor, particularmente quando modelos rigorosos para o cálculo das propriedades termodinâmicas são utilizados. Estes cálculos, assim como as derivadas das funções, se realizam em cada iteração. Isto faz com que estes métodos sejam lentos e/ou tenham problemas de convergência.

Em 1974, Boston e Sullivan apresentaram um algoritmo desenvolvido para reduzir de forma significativa o tempo despendido nos cálculos das propriedades termodinâmicas, no projeto de operações de separação multicomponentes, multiestágios, em estado estacionário. A Figura 3.3 apresenta de forma comparativa a incorporação das correlações para o cálculo das propriedades termodinâmicas das Equações MESH.

Na Figura 3.3b dois modelos para o cálculo das propriedades termodinâmicas são aplicados: (1) um simples, consistindo em um grupo aproximado de equações empíricas, utilizado frequentemente para convergir o loop interno e (2) um rigoroso e complexo grupo de equações utilizado ao menos uma vez no loop externo.

As equações MESH são sempre resolvidas no loop interno com o modelo aproximado. Os parâmetros das equações empíricas do modelo simples são atualizados no loop externo a partir do modelo rigoroso. A presença dos loops internos e externos é o que diferencia o método de Boston-Sullivan dos demais e confere a esta classe de métodos a denominação de métodos inside-out.

Outra diferença que distingue o método inside-out dos demais é a escolha das variáveis de iteração. Para os métodos do ponto de bolha e soma das taxas as variáveis

são as composições das fases líquida e vapor (x_{ij} , y_{ij}), a temperatura e as vazões de líquido e vapor de cada estágio (T_j , L_j e V_j).

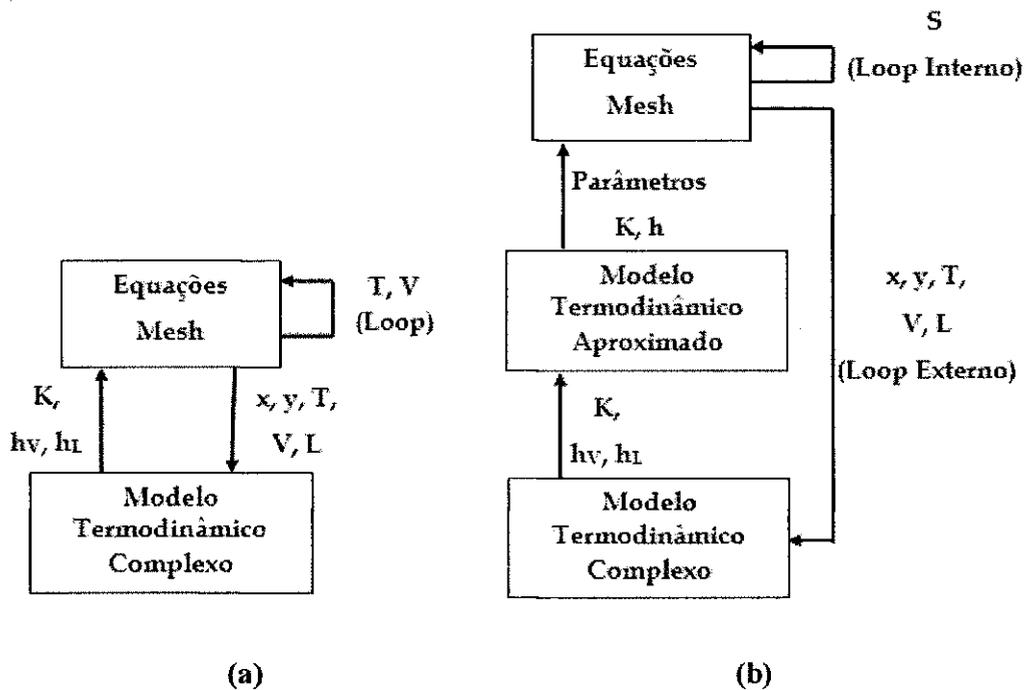


Figura 3.3 - Incorporação das correlações para o cálculo das propriedades termodinâmicas dentro de loops de iteração: (a) Ponto de bolha e Soma das Taxas. (b) Método inside-out. (Fonte: Seader & Henley, 2011)

No método inside-out as variáveis de iteração para o loop externo são os parâmetros das equações do modelo aproximado para o cálculo das propriedades termodinâmicas. As variáveis de iteração para o loop interno estão relacionadas com os fatores de stripping ($S_{ij} = (K_{ij} \cdot V_j) / L_j$). Este loop utiliza a volatilidade relativa, energia e fatores de stripping para prover estabilidade e reduzir o tempo de computação.

A extensa implementação do método inside-out pelo simulador *Aspen Plus*, em módulos chamados de RADFRAC e MULTFRAC, inclui:

1. Absorção, stripping, absorção com reboiler, stripping com reboiler, destilação extrativa e destilação azeotrópica;

2. Sistemas trifásicos;
3. Sistemas com reação;
4. Sistemas altamente não-ideais que requerem modelos de coeficiente de atividade;
5. Sistemas interligados de unidades de separação;
6. Presença de água livre;
7. Uso da eficiência de Murphree para os estágios.

O método inside-out apresenta como vantagem as seguintes características apresentadas durante os cálculos iterativos:

1. As volatilidades dos componentes variam bem menos do que as constantes de equilíbrio dos componentes;
2. A entalpia de vaporização varia bem menos do que as entalpias das fases;
3. Os fatores de stripping dos componentes combinam os efeitos da temperatura e dos fluxos de líquido e vapor em cada estágio.

Assim como nos métodos do ponto de bolha e soma das taxas, o modelo de estágio de equilíbrio é novamente utilizado. De forma adicional as seguintes equações para o loop interno são definidas:

$$\alpha_{i,j} = \frac{K_{i,j}}{K_{b,j}} \quad (3.6)$$

$$S_{b,j} = K_{b,j} \cdot \frac{V_j}{L_j} \quad (3.7)$$

$$R_{i,j} = 1 + \frac{U_j}{L_j} \quad (3.8)$$

$$R_{Vj} = 1 + \frac{W_j}{V_j} \quad (3.9)$$

onde K_b é a constante de equilíbrio para um componente hipotético de referência ou componente base, $S_{b,j}$ é o fator de stripping para o componente base, $R_{L,j}$ é o fator de retirada lateral na fase líquida e $R_{V,j}$ é o fator de retirada lateral na fase vapor. Para os estágios sem retirada lateral $R_{L,j}$ e $R_{V,j}$ se reduzem a 1. As vazões de vapor e líquido em cada estágio são definidas por:

$$V_j = \sum_{i=1}^C v_{i,j} \quad (3.10)$$

$$L_j = \sum_{i=1}^C l_{i,j} \quad (3.11)$$

onde $v_{i,j}$ e $l_{i,j}$ são as vazões de vapor e líquido de cada componente em cada estágio. As frações molares nas fases vapor e líquida são definidas por:

$$y_{i,j} = \frac{v_{i,j}}{V_j} \quad (3.12)$$

$$x_{i,j} = \frac{l_{i,j}}{L_j} \quad (3.13)$$

Utilizando estas equações juntamente com as equações MESH, obtemos as seguintes equações:

Equilíbrio de fases:

$$v_{i,j} = \alpha_{i,j} \cdot S_{b,j} \cdot l_{i,j}, \quad i=1 \text{ a } C, \quad j=1 \text{ a } N \quad (3.14)$$

Balço Material por Componente:

$$l_{i,j-1} - (R_{L,j} + \alpha_{i,j} \cdot S_{b,j} \cdot R_{V,j})l_{i,j} + (\alpha_{i,j+1} \cdot S_{b,j+1})l_{i,j+1} = -f_{i,j}, \quad (3.15)$$

$$i=1 \text{ a } C, \quad j=1 \text{ a } N$$

Balço de energia:

$$H_j = h_{L,j} \cdot R_{L,j} \cdot L_j + h_{V,j} \cdot R_{V,j} \cdot V_j - h_{L,j-1} \cdot L_{j-1} - h_{V,j+1} \cdot V_{j+1} - h_{F,j} \cdot F_j - Q_j = 0, \quad (3.16)$$

$$j=1 \text{ a } N$$

$$\text{onde } S_{i,j} = \alpha_{i,j} \cdot S_{b,j}$$

O complexo modelo termodinâmico pode incluir qualquer tipo de modelo inclusive os baseados nas equações de estado (Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson) e os baseados na energia livre de Gibbs para predição do coeficiente de atividade da fase líquida (Wilson, NRTL, UNIQUAC). Estes modelos são utilizados para gerar os parâmetros do modelo termodinâmico aproximado. Em geral, os modelos termodinâmicos rigorosos possuem as seguintes formas:

$$K_{i,j} = K_{i,j} \{P_j, T_j, x_j, y_j\} \quad (3.17)$$

$$h_{Vj} = h_{Vj} \{P_j, T_j, y_j\} \quad (3.18)$$

$$h_{Lj} = h_{Lj} \{P_j, T_j, x_j\} \quad (3.19)$$

Os modelos aproximados foram desenvolvidos para facilitar o cálculo das temperaturas dos estágios e dos fatores de stripping. Para o componente base a constante de equilíbrio pode ser calculada a partir da equação:

$$K_{b,j} = \exp\left(A_j - \frac{B_j}{T_j}\right) \quad (3.20)$$

A equação (3.20) pode ser combinada com a equação (3.6). Qualquer componente da alimentação pode ser selecionado como um componente base b , ou de referência. O componente base pode também ser determinado a partir da composição ponderada do vapor usando as seguintes relações para a constante de equilíbrio:

$$K_{b,j} = \exp\left(\sum_i w_{i,j} \cdot \ln K_{i,j}\right) \quad (3.21)$$

onde $w_{i,j}$ são as funções ponderadas dadas por:

$$w_{i,j} = \frac{y_{i,j} \left[\partial \ln K_{i,j} / \partial (1/T) \right]}{\sum y_{i,j} \left[\partial \ln K_{i,j} / \partial (1/T) \right]} \quad (3.22)$$

Um único modelo para K_b e os valores para $\alpha_{i,j}$ são obtidos para cada estágio j a partir dos valores de $K_{i,j}$ que por sua vez são obtidos a partir do modelo rigoroso. No estágio de topo, o componente base será o componente mais leve, enquanto no estágio da base, o componente base será o componente mais pesado. As derivadas da equação (3.22) são obtidas numericamente ou analiticamente a partir do modelo rigoroso. Para determinar os valores de A_j e B_j da equação (3.20), duas temperaturas devem ser escolhidas para cada estágio. Por exemplo, as temperaturas dos dois estágios adjacentes, $j - 1$ e $j + 1$ devem ser escolhidas para este propósito. Chamando estas temperaturas de T_1 e T_2 e utilizando a equação (3.20) em cada estágio, temos:

$$B = \frac{\ln(K_{bT_1} / K_{bT_2})}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \quad (3.23)$$

$$A = \ln K_{bT_1} + B/T_1 \quad (3.24)$$

Na presença de soluções líquidas altamente não-ideais, o modelo rigoroso para o cálculo dos valores de K é dividido em duas partes. Para os componentes individuais, temos:

$$K_i = \gamma_{iL}(\phi_{iL} / \bar{\phi}_{iV}) \quad (3.25)$$

Então, $(\phi_{iL} / \bar{\phi}_{iV})$ é utilizado para determinar K_b e os valores de γ_{iL} em cada estágio são ajustadas em uma temperatura de referência T^* para a fração molar da fase líquida por uma função linear:

$$\gamma_{iL}^* = a_i + b_i x_i \quad (3.26)$$

A equação (3.4) é então modificada, substituindo α_{ij} por $(\alpha_{ij} \cdot \gamma_{ij}^*)$, onde:

$$\alpha_{i,j} = \frac{(\phi_{iL} / \bar{\phi}_{iV})_j}{K_{b,j}} \quad (3.27)$$

Esta modificação torna o cálculo mais rápido do que quando o mesmo é realizado utilizando α_{ij} dado pela equação (3.1).

Capítulo 4 Efeito do Teor de Solvente em uma Coluna de Destilação Extrativa

Utilizando o teor de solvente como principal parâmetro, este capítulo apresenta uma nova abordagem de análise da separação e do consumo de energia de colunas de destilação extrativa, bem como a determinação da vazão mínima de solvente e o consumo mínimo energético. O estudo é realizado para duas colunas de tamanhos diferentes (24 e 50 estágios). O efeito do teor de EG sobre o fator de separação (SF) da mistura etanol/água também é considerado no estudo.

Devido à sua importância industrial, é escolhida como um estudo de caso a desidratação de misturas aquosas de etanol utilizando etileno glicol (EG) como solvente. No entanto, como dito anteriormente, esta abordagem proposta tem êxito para qualquer separação de uma mistura azeotrópica, por destilação extrativa convencional, a qual utiliza um solvente com alto ponto de ebulição, em relação aos componentes da mistura, visto que a exigência para que esta metodologia seja eficaz é a presença do patamar na seção extrativa, no perfil de composição do solvente na fase líquida e este patamar é notório em todos os perfis de composição de solventes com alto ponto de ebulição, referentes à colunas de destilação extrativa convencional.

4.1 Simulação do Processo

As simulações são realizadas, no estado estacionário, utilizando como ferramenta o simulador comercial *Aspen Plus™*, versão 7.2.

A coluna de destilação extrativa simulada neste trabalho segue o fluxograma exposto na Figura 4.1, que tem como finalidade produzir o etanol anidro, como produto de topo, numa composição molar de 99.5%, em função da mistura azeotrópica original etanol/água que apresenta composição molar de 85% de etanol hidratado. O componente mais volátil, o etanol, é obtido no topo como destilado e relativamente puro, e os componentes menos voláteis, água e solvente, saem na base da coluna.

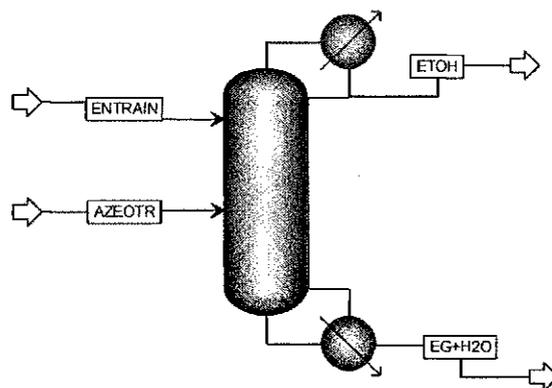


Figura 4.1- Fluxograma da coluna de destilação extrativa.

As condições operacionais para a coluna de destilação extrativa foram pré-fixadas baseadas em artigos encontrados na literatura (MEIRELLES *et al.*, 1992; BRITO, 1997; DIAS, 2008), conforme mostra a Tabela 4-1. O Caso 1 são as especificações para uma coluna com 24 estágios, enquanto o Caso 2 são as especificações para uma coluna com 50 estágios.

A rotina *RadFrac™* é utilizada para a modelagem da coluna. Esta rotina assume que em cada estágio o equilíbrio entre as fases é estabelecido e utiliza valores especificados para eficiências de pratos. Durante as simulações, a pressão em cada prato da coluna, bem como nos outros equipamentos, é mantida constante. A pressão de topo

foi fixada em 1 atm, enquanto a perda de carga ao longo da coluna em 0.2 atm. A numeração dos pratos das colunas é crescente do topo para a base da coluna.

Tabela 4-1 Dados para a coluna de destilação extrativa.

Parâmetro	Caso 1	Caso 2
Vazão de alimentação do azeótropo, kmol/h	100	100
Vazão de alimentação do solvente, kmol/h	60	60
Número de estágios	24	50
Estágio de alimentação do solvente	4	4
Estágio de alimentação do azeótropo	12	25
Temperatura da vazão de solvente, °C	80	80
Temperatura da vazão de azeótropo, °C	40	40
Composição molar de ETOH na vazão de azeótropo	0.85	0.85
Composição molar de EG na vazão de solvente	1.0	1.0

Para representação do equilíbrio líquido-vapor (ELV) foi utilizada uma abordagem do tipo $\gamma - \varphi$. A fugacidade da fase vapor é representada por:

$$f_i^v = \varphi_i^v y_i P \quad (4.1)$$

onde,

φ_i^v é o coeficiente de fugacidade da fase vapor do componente i

y_i é a fração molar do componente i na fase vapor

P é a pressão do sistema

Garantindo a representação do sistema, algumas simplificações tornam as equações mais simples de serem resolvidas matematicamente. Neste estudo, a fase vapor pode ser considerada ideal, uma vez que trabalha-se com pressão atmosférica. Assim, $\varphi_i^v = 1$. Portanto:

$$f_i^v = y_i P \quad (4.2)$$

A fase líquida do sistema estudado neste trabalho apresenta uma não-idealidade, logo esta fase é descrita utilizando um coeficiente de atividade da fase líquida (γ_i) que representa o desvio da idealidade da mistura:

$$f_i^l = x_i \gamma_i f_i^{*,1} \quad (4.3)$$

onde

x_i é a fração molar do componente i na fase líquida

$f_i^{*,1}$ fugacidade de referência da fase líquida do componente i

γ_i coeficiente de atividade da fase líquida

A fugacidade de referência da fase líquida ($f_i^{*,1}$) é dada por:

$$f_i^{*,1} = \varphi_i^{*,V}(T, P_i^*)P_i^*\theta_i^* \quad (4.4)$$

onde

$\varphi_i^{*,V}$ é o coeficiente de fugacidade do componente puro i, a temperatura do sistema (T) e pressão de vapor, tal como calculado a partir da equação de estado da fase de vapor

P_i^* pressão de vapor do componente i a temperatura do sistema (T)

θ_i^* é a correção de Poynting para pressão = $\exp\left(\frac{1}{RT} \int_{P_i^*}^P V_i^{*,1} dP\right)$

Em baixas pressões, a correção de Poynting é próxima da unidade e pode ser ignorada. Assim, a relação de equilíbrio global de líquido-vapor (ELV) para a o sistema etanol/água segue descrito com a seguinte equação:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^* \quad (4.5)$$

Para o cálculo da pressão de vapor, a equação de Antoine estendida é usada, tal como função da temperatura T do sistema:

$$\ln P_i^* = C_{1i} + \frac{C_{2i}}{T+C_{3i}} + C_{4i}T + C_{5i}\ln T + C_{6i}\ln T^{7i} \text{ Para } C_{8i} \leq T \leq C_{9i} \quad (4.6)$$

onde C_{1i} a C_{7i} são os parâmetros do modelo, e C_{8i} e C_{9i} representam o intervalo de temperatura válido.

O coeficiente de atividade da fase líquida, γ_i , foi calculado através da equação NRTL. O modelo termodinâmico NRTL (Non-Random-Two-Liquid) baseia-se no conceito de composição local e é aplicável a sistemas com miscibilidade parcial, sistemas moderadamente não ideais e sistemas multicomponentes líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor (HENLEY e SEADER, 1981). Para sistemas fortemente não ideais, a equação NRTL fornece uma boa representação dos dados

experimentais, embora sejam necessários dados de boa qualidade para estimar os seus parâmetros de interação.

Para um sistema multicomponente, a expressão NRTL para o coeficiente de atividade é:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j (\tau_{ji} G_{ji} x_j)}{\sum_k (G_{ki} x_k)} + \sum_j \left[\frac{(x_j G_{ij})}{\sum_k (G_{kj} x_k)} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m^c (\tau_{mj} G_{mj} x_m)}{\sum_k (G_{kj} x_k)} \right) \right] \quad (4.7)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T \quad (4.9)$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T - 273.15K) \quad (4.10)$$

$$\tau_{ij} = 0 \quad (4.11)$$

$$G_{ii} = 1 \quad (4.12)$$

onde,

α_{ij} é a constante não-randômica para interação binária;

a_{ij} é o parâmetro de energia de interação entre os pares de moléculas i e j, não dependente da temperatura

b_{ij} é o parâmetro de energia de interação entre os pares de moléculas i e j, dependente da temperatura

4.1.1 Metodologia para a nova abordagem

De acordo com a problemática definida anteriormente e observando que o teor de EG na região de extração é praticamente constante, é fixado o valor do teor no prato de alimentação do solvente (X_{EG}) como estratégia para uma nova abordagem de análise para colunas de destilação extrativa. Tomando esta decisão, três opções podem ser consideradas:

- (i) Fixar S, deixando como variável de decisão R;
- (ii) Fixar R, deixando como variável de decisão S;
- (iii) Fixar as especificações de topo e de base, deixando como variáveis de decisão S e R.

As opções (i) e (ii) poderiam resultar em especificações dos produtos de base e de topo que não seriam, necessariamente, as requeridas (acima ou abaixo). Além disso, essas duas opções geram um número muito grande de resultados para serem analisados, dificultando conclusões mais precisas.

A opção (iii) gera muito menos resultados, possibilitando conclusões mais precisas e com a garantia de que os produtos de topo e base estarão sempre especificados. Portanto, esta opção é a opção escolhida neste trabalho.

Com o uso da ferramenta “*Design Spec*” do Aspen Plus[®], define-se como variáveis manipuladas as variáveis de decisão S e R, a fim de atingir as especificações requeridas de frações (em base molar) de EG no prato de alimentação do solvente (X_{EG}), de etanol na vazão de topo (x_{EtOH}^{Top}) e de etanol na vazão de base (x_{EtOH}^{Bott}), conforme mostra a Tabela 4-2.

Tabela 4-2 Especificações e variáveis manipuladas.

Especificações	Variáveis Manipuladas	Equações
$0.20 \leq X_{EG} \leq 0.80$		(4.13)
$x_{ETOH}^{Top} = 0.995$	S e R	(4.14)
$x_{ETOH}^{Bott} = 0.005$		(4.15)

A equação (4.13) mostra uma variação de 20 (baixo) à 80% (alto), em incrementos de 10%. Esta variável foi incluída na ferramenta “*Sensitivity*” do Aspen PlusTM, de modo a obter um resultado para cada valor desta especificação.

Posteriormente, para estudar o efeito do tamanho da região extrativa (NE), também, foi adicionada a posição do estágio de alimentação do azeótropo na ferramenta “*Sensitivity*” do Aspen PlusTM.

Para todas as simulações realizadas o teor de EG no produto de topo ficou abaixo de 500 ppm. Pelas simulações realizadas, foi observado que o teor de 20 % está próximo do valor mínimo necessário para realizar a separação.

A Figura 4.2 ilustra as principais etapas da abordagem proposta neste trabalho.

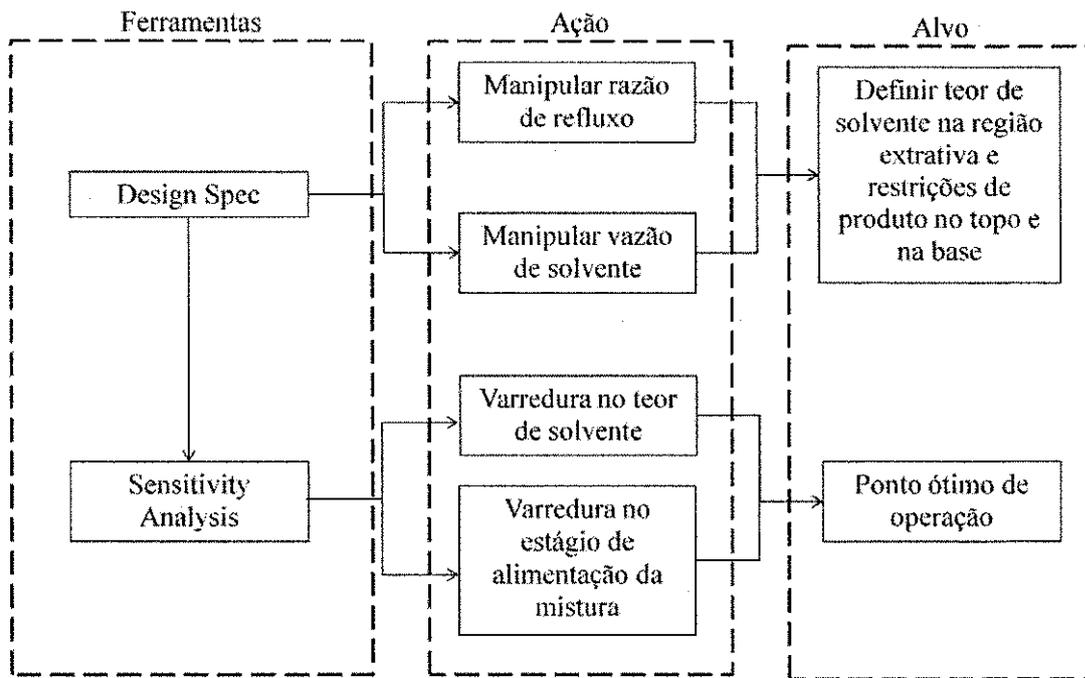


Figura 4.2 - Fluxograma metodológico da abordagem proposta.

4.2 Resultados e Discussão

A Figura 4.3 apresenta o perfil de composição da fase líquida, para a coluna de 24 pratos, para X_{EG} (teor de solvente no estágio 4) iguais a 20 e 70 % em mol, bem como os resultados para as variáveis de decisão R e S, e para a carga térmica do refeedor (Q_r). Neste caso, a variável de decisão NE foi mantida a um valor fixo. A partir da comparação das Figura 4.3a e Figura 4.3b é possível observar que X_{EG} influencia fortemente os perfis de etanol e de EG.

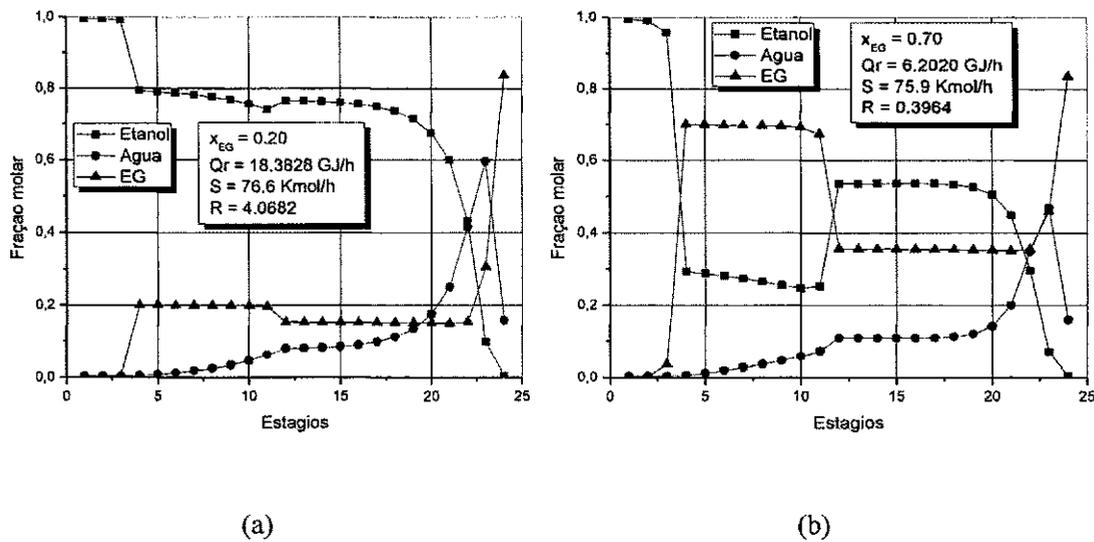


Figura 4.3 - Perfis de composição da fase líquida para a coluna com 24 pratos.

Uma análise mais minuciosa do efeito de X_{EG} pode ser realizada com auxílio dos perfis em base livre de solvente. De acordo com a Figura 4.4, proporcionalmente, a operação com maior X_{EG} apresenta, relativamente, mais água e, portanto, menos etanol ao longo da coluna; isso mostra que para essa condição operacional a taxa transferência de massa dessas espécies na região de extração é mais acentuada.

A análise em base livre de solvente torna possível avaliar a coluna de destilação extrativa como se fosse uma coluna convencional, para a qual o refluxo tem importância crucial sobre a separação. Do ponto de vista de uma coluna convencional, por causa da maior taxa de transferência de massa na região superior da coluna, o perfil apresentado na Figura 4.4b seria resultado de uma operação com maior refluxo do que o da Figura 4.4a. Entretanto, conforme apresentado na Figura 4.3, ocorre exatamente o contrário, demonstrando a importância do teor de solvente na separação.

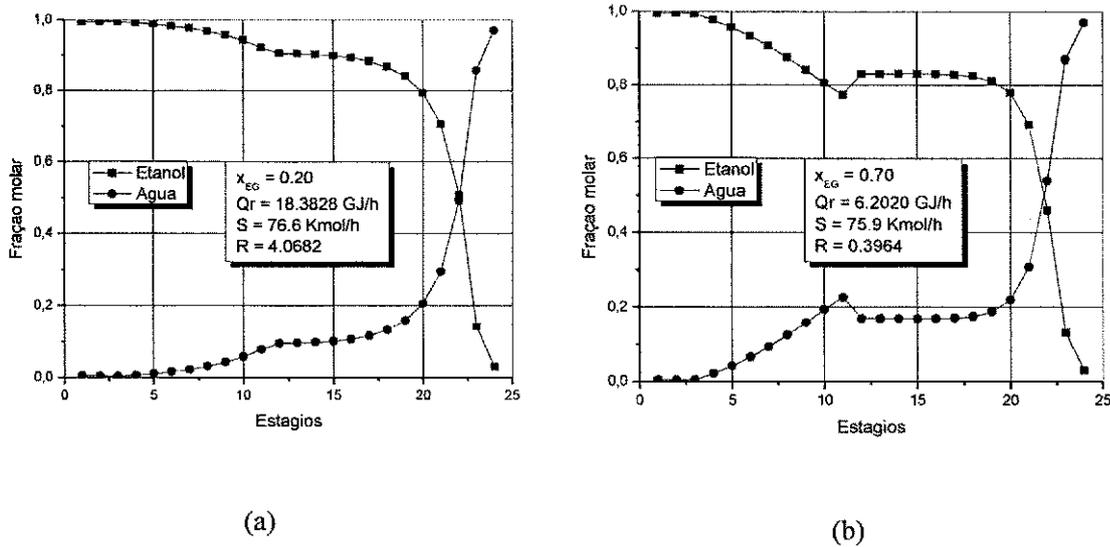


Figura 4.4 - Perfis de composição da fase líquida, em base livre de solvente, para a coluna com 24 pratos.

A Figura 4.5a apresenta o Fator de Separação (SF) ETOH/H₂O, definido pela Equação (4.16), onde fica explícito o efeito de X_{EG} sobre a separação; principalmente na região extrativa.

$$SF = \frac{y_{ETOH} / x_{ETOH}}{y_{H2O} / x_{H2O}} \quad (4.16)$$

onde, x_i é a fração molar do componente i na fase líquida e y_i é a fração molar do componente i na fase vapor. Conforme pode ser observado na Figura 4.5, há um forte efeito de X_{EG} sobre a separação, principalmente na região extrativa. Na região de retificação praticamente não há separação, indicando que os estágios dessa região são usados, primordialmente, para a separação do solvente. Ou seja, a separação ETOH/H₂O ocorre na região de extração e na de exaustão. Essa observação permite excluir com segurança a localização do prato de alimentação do solvente da lista de variáveis de decisão.

A análise do FS é importante, porém, é fundamental salientar que, além da quebra do azeótropo ETOH-H₂O (obtenção de etanol anidro), a separação deve satisfazer as especificações de topo e base. Por exemplo, algumas simulações realizadas (sem o uso da ferramenta *Design Spec*) apresentaram SF maior para operações com maior X_{EG} , conforme a Figura 4.5. Entretanto, a pureza de ETOH no topo foi menor e a perda de ETOH pela base foi maior do que o desejado.

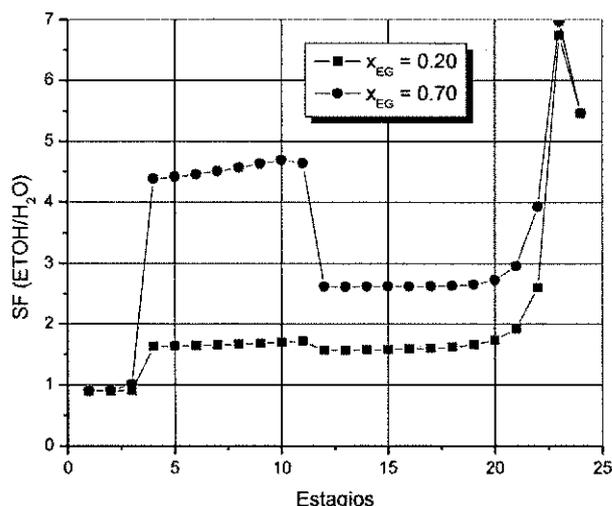


Figura 4.5 - Fator de Separação ETOH/H₂O.

Em termos de consumo energético, de acordo com os valores apresentados na Figura 4.4, a operação com maior X_{EG} apresenta desempenho consideravelmente melhor. Esses resultados estão de acordo com o método de McCabe-Thiele: i) quando a curva de equilíbrio é mais fechada (baixo teor de EG), o consumo energético tende a ser alto (a reta de retificação está mais próxima da diagonal); ii) quando a curva de equilíbrio é mais aberta (alto X_{EG}), o consumo energético tende a ser baixo (a reta de retificação está mais distante da diagonal). A forma das curvas de equilíbrio para ambos os casos é confirmada pela Figura 4.6. Conforme já discutido acima, esse resultado é uma consequência das regiões com diferentes X_{EG} na coluna, onde curvas de equilíbrio diferentes se aplicam.

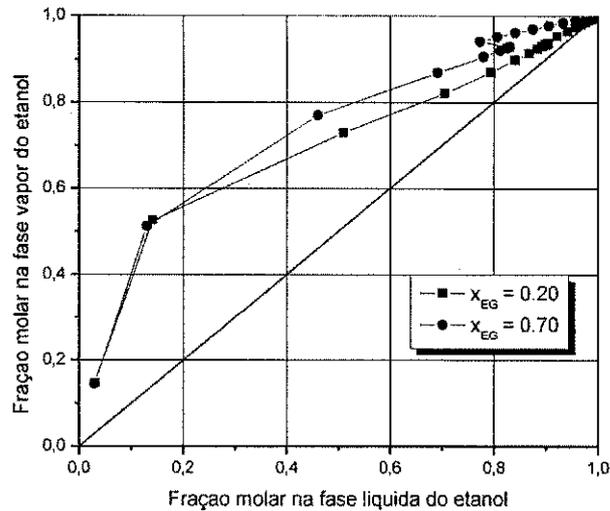


Figura 4.6 - Composição do etanol, em base livre de solvente, ao longo da coluna de 24 estágios.

A mesma análise foi realizada para uma coluna com 50 estágios (Caso 2), descrita na Tabela 4-1. Nesse caso, foi modificado (aumentado) o tamanho das regiões de extração e exaustão, enquanto que a região de retificação permaneceu com a mesma quantidade de estágios. A Figura 4.7 apresenta os perfis em base livre de solvente, além dos valores das variáveis de decisão R e S , e da carga térmica do refeedor, onde também é possível perceber mais uma vez a forte influência do teor de EG sobre a separação.

Para a operação com menor X_{EG} , conforme acontece com uma coluna convencional, o aumento do número de estágios favorece fortemente a redução do consumo energético (redução do refluxo). Entretanto, para um maior X_{EG} , a redução no consumo energético é pouco significativa, indicando que, com o aumento do X_{EG} o consumo energético se torna independente do número de estágios da coluna. A Figura 4.8 confirma essa conclusão e também mostra que, quanto maior a coluna, menor será o X_{EG} para que a carga térmica do refeedor assumira um valor constante.

A Figura 4.9 mostra o comportamento do refluxo e da vazão de solvente para os experimentos da Figura 4.8. A análise da Figura 4.9 mostra que até determinado valor

de X_{EG} , o refluxo e a vazão de solvente diminuem juntos. A redução do refluxo não representa surpresa; entretanto, a redução da vazão de solvente sim! De fato, esperava-se que a vazão de solvente fosse diretamente proporcional ao X_{EG} ; o que somente acontece depois de certo valor do X_{EG} .

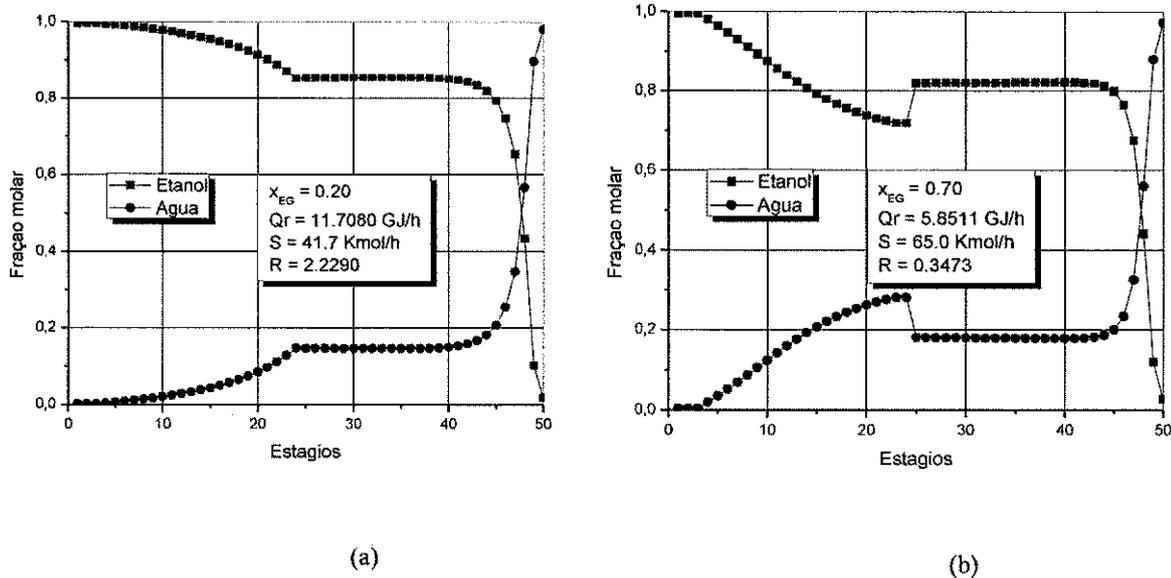


Figura 4.7 - Perfis de composição da fase líquida, em base livre de solvente, para a coluna com 50 pratos.

As curvas da Figura 4.9b apresentam ponto de mínimo que representa o valor mínimo da vazão de solvente para que a separação com a especificação desejada seja alcançada. Considerando que as Figura 4.8 e Figura 4.9 foram construídas a partir dos mesmos experimentos (simulações), esse valor não corresponde ao mínimo do consumo energético; ou seja, o consumo energético mínimo é obtido para o refluxo mínimo e não para a vazão mínima de solvente. Obviamente, esse consumo energético mínimo dependerá do tamanho das regiões extrativa e exaustão.

De acordo com a Figura 4.10, o tamanho da região extrativa influencia fortemente o consumo energético para operações com baixo valor do teor de EG; para coluna com menos estágios, essa influência é ainda maior. A explicação para esse comportamento está no fato de que, quanto maior a região extrativa, maior será a ação

(mais contato) do solvente sobre a volatilidade relativa dos componentes que formam o azeótropo e menor a razão de refluxo. A figura também confirma que a partir de determinado teor de EG, o consumo energético passa a ser independente do número de estágios da coluna.

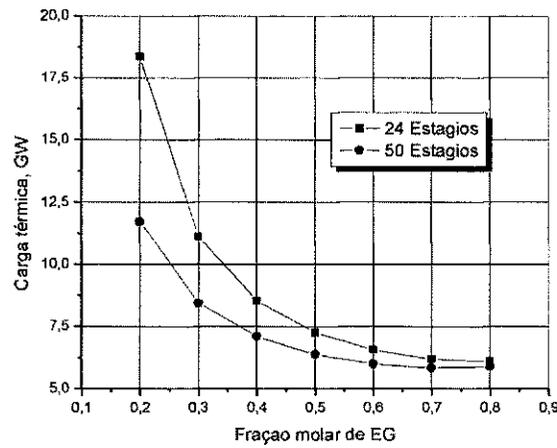
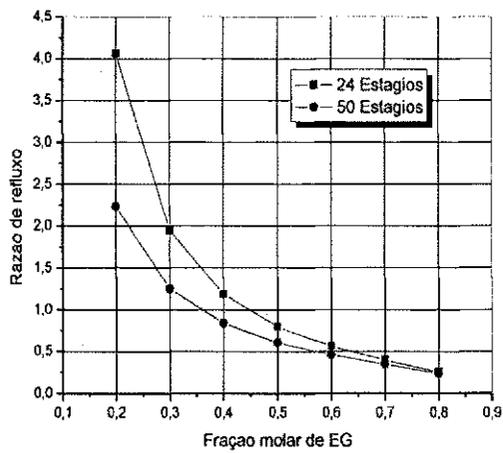
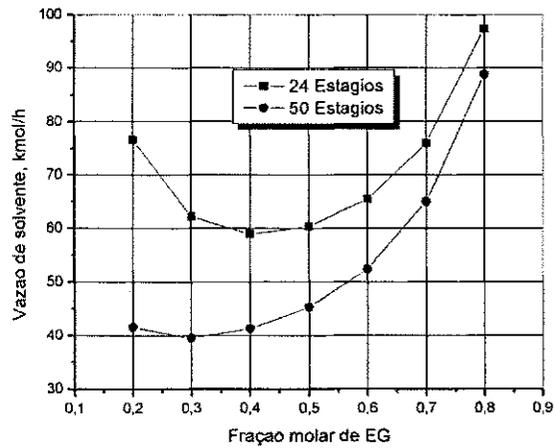


Figura 4.8 - Carga térmica do refeedor em função de X_{EG} .



(a)



(b)

Figura 4.9 - Comportamento da razão de refluxo e da vazão de solvente em função de X_{EG} .

É importante observar que algumas simulações não convergiram, por não satisfazerem as especificações. Esse insucesso foi observado principalmente para a coluna com menor número de estágios (Figura 4.10a), o que nos leva à conclusão de que a coluna com maior número de estágios apresenta mais opções de condições operacionais. E essa é uma informação fundamental para o projeto do sistema de controle do processo.

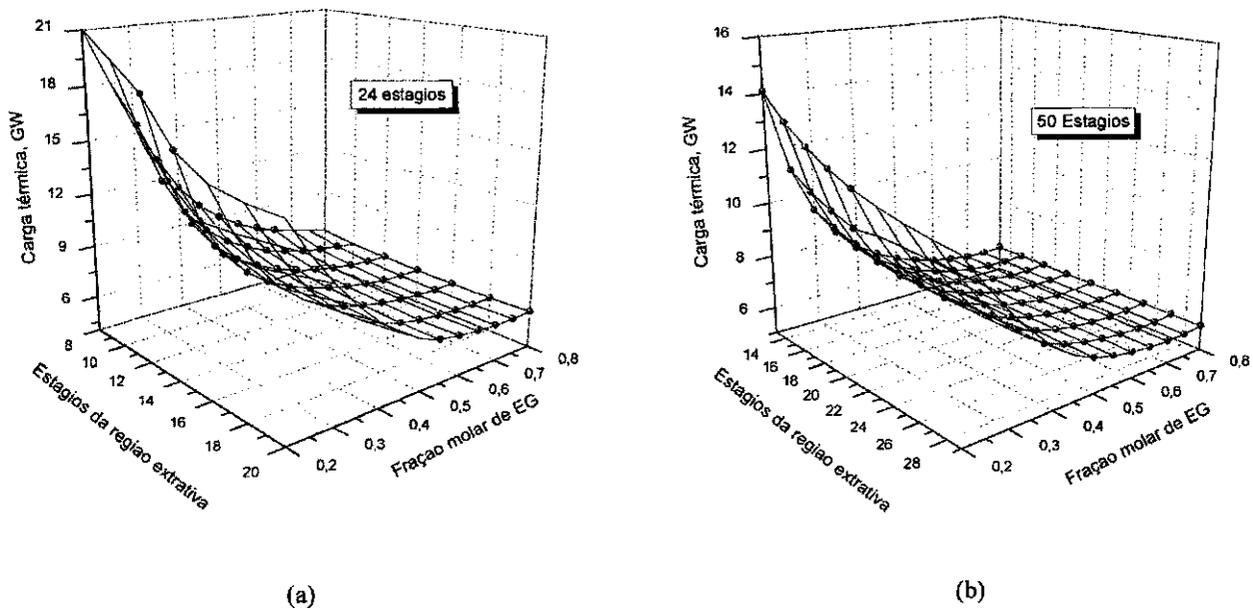


Figura 4.10 - Comportamento da carga térmica do refeedor em função de NE e X_{EG} .

a) 24 estágios e b) 50 estágios.

Em se tratando do projeto do sistema de controle, considerando controle por inferência, a temperatura passa a ser a variável de decisão (variável controlada). A Figura 4.11 apresenta os perfis de temperatura para as duas colunas avaliadas, para dois teores de EG. São perfis bem semelhantes e, conforme esperado, em função do teor de EG, a temperatura na região extrativa é maior ou menor. Porém, na região de exaustão praticamente não existe diferença nos valores das temperaturas.

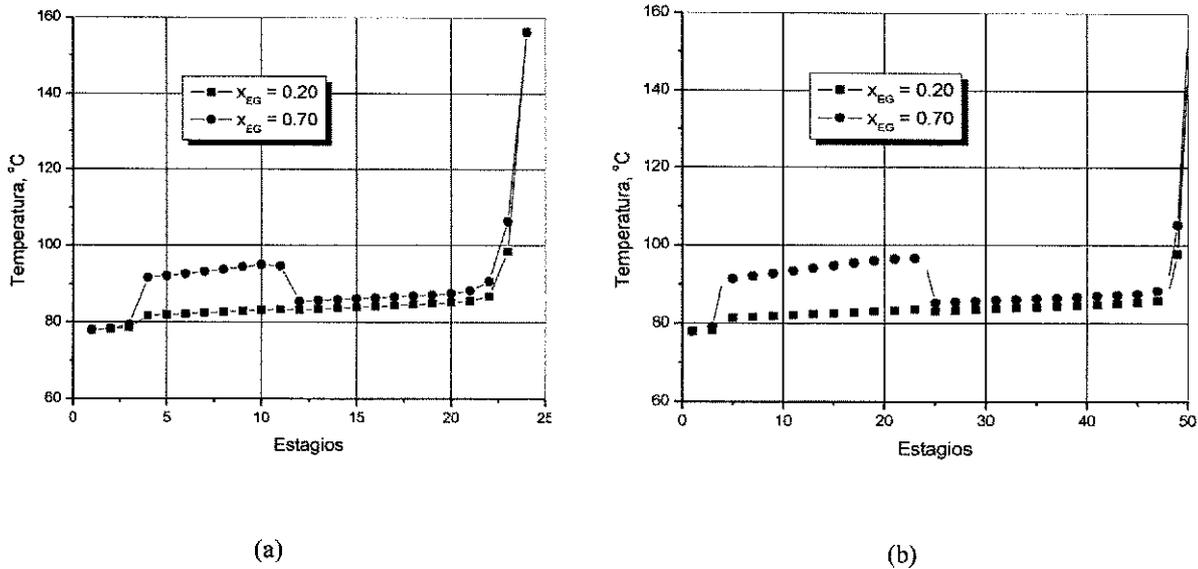


Figura 4.11 - Perfil de temperatura.

4.3 Considerações Finais

Este capítulo apresentou uma nova abordagem para a análise da separação e do consumo de energia de colunas de destilação extrativa, incluindo o X_{EG} como principal parâmetro. O procedimento proposto permitiu avaliar simultaneamente o efeito das principais variáveis de decisão (razão de refluxo, vazão de solvente e número de estágios da região extrativa) sobre a separação, bem como determinar a vazão mínima de solvente e o consumo energético mínimo.

Diante os resultados obtidos, observou-se que a operação com maior X_{EG} apresenta desempenho consideravelmente melhor, assim sendo, o consumo de energia do refeedor da coluna extrativa é fortemente dependente do teor de EG ao longo da coluna e que o consumo mínimo de energia desse refeedor não ocorre para a vazão mínima de solvente, e sim para a menor razão de refluxo.

Concluiu-se também que o aumento do teor de solvente faz com que o consumo de energia torne-se independente do número de estágios da coluna.

Capítulo 5 Otimização do Processo de Destilação Extrativa

Este capítulo estende o estudo da nova abordagem proposta de análise, descrita no capítulo anterior, para o processo completo de destilação extrativa (envolvendo as duas colunas de destilação – extrativa e recuperação), incluindo o reciclo entre as colunas de extração e de recuperação, o que, normalmente, adiciona problemas de convergência.

A partir da utilização da nova abordagem, este capítulo expõe os resultados obtidos da avaliação simultânea do efeito das principais variáveis de decisão, razão de refluxo, vazão de solvente, número de estágios da região extrativa e posição da alimentação da coluna de recuperação sobre a separação; da determinação da vazão mínima de solvente; da otimização do consumo energético global além do cálculo da perda de solvente.

5.1 Simulação do Processo

Fluxogramas que apresentam reciclo, pela própria natureza, apresentam grande dificuldade para convergir. No caso do sistema de destilação extrativa, essa dificuldade é acentuada pelo fato do solvente influenciar fortemente o equilíbrio de fases (ELV). De fato, dependendo da vazão de solvente, para uma mesma especificação de topo e de base, várias soluções são possíveis. O problema pode ser descrito da seguinte forma:

1. A convergência da coluna extrativa, satisfazendo as especificações de topo e de base, é alcançada para determinado valor da razão de refluxo e da vazão de solvente; a corrente de base dessa coluna é enviada para a coluna de recuperação;
2. A convergência da coluna de recuperação é alcançada e a vazão de base dessa coluna, contendo o EG que veio da coluna extrativa, é enviada para a coluna extrativa;
3. Na próxima iteração, novamente a vazão de solvente será manipulada para alcançar a convergência da coluna extrativa; e é nesse ponto que os balanços de massa

(principalmente para o EG) e energia apresentam dificuldades para fechar, visto que a nova solução pode ser diferente da anterior.

Implementou-se para o processo completo de destilação extrativa a nova abordagem de análise proposta anteriormente, a qual tem como estratégia a especificação de um valor fixo para o teor de solvente no prato dessa espécie (x_{EG}^{NFE}). Tomando esta decisão, pôde-se garantir solução única para a coluna de destilação extrativa, o que permite a convergência da simulação do processo completo. Portanto, como o problema de convergência desaparece (desde que as restrições sejam atendidas), decidiu-se por estender o uso de tal abordagem para o sistema completo de destilação extrativa (envolvendo as duas colunas de destilação – extrativa e recuperação).

As simulações foram realizadas, no estado estacionário, utilizando como ferramenta o simulador comercial *Aspen Plus*TM, versão 7.2. O processo de destilação extrativa para a desidratação do etanol simulado neste trabalho segue o fluxograma exposto na Figura 5.1, o qual é semelhante ao observado em algumas indústrias de produção de etanol anidro, que utilizam este mesmo processo de separação.

Neste fluxograma a coluna de destilação extrativa tem como finalidade produzir o etanol anidro, como produto de topo, numa composição molar de 99.9%, em função da mistura azeotrópica original etanol / água que apresenta composição molar de 85% de etanol hidratado. Na coluna de recuperação é obtida a separação entre a água e o etileno glicol (EG), onde o produto de base é refrigerado e reciclado à coluna extrativa. Deve-se ter um baixo teor de impurezas no solvente que retorna no reciclo, de modo a não afetar adversamente o desempenho da coluna extrativa. Como parte do solvente é perdido no processo, mesmo que seja uma quantidade mínima, a corrente de reciclo deve ser misturada a uma pequena quantidade de solvente (corrente *make-up*).

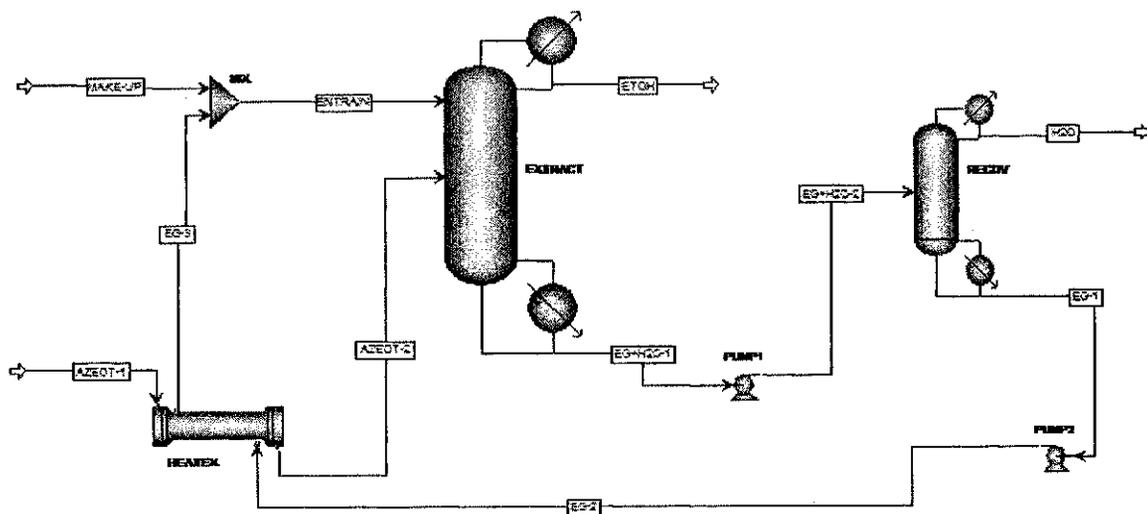


Figura 5.1 - Fluxograma usado para a desidratação de mistura aquosa de etanol usando EG como solvente.

As condições operacionais para a simulação do fluxograma do processo de destilação extrativa foram pré-fixadas baseadas em artigos encontrados na literatura (Meirelles *et al.*, 1992; Brito, 1997; Dias, 2008), conforme mostra a Tabela 5-1.

Tabela 5-1 Dados das Colunas.

Parâmetros	Coluna Extrativa	Coluna de Recuperação
Vazão de alimentação do azeótropo, mol/s	100	-
Número de estágios (N)	24	10
Estágio de alimentação do solvente (NF _{solv})	4	-
Tamanho da seção extrativa (Estágios)	$10 \leq NE \leq 16$	-
Feed stage (N _{Feed2})	-	$3 \leq NF2 \leq 8$
Temperatura da vazão de solvente, K	353.15	-
Temperatura da vazão de azeótropo, K	313.15	-
Composição molar de ETOH na mistura	0.85	-

Semelhantemente ao capítulo anterior, para representação do equilíbrio de fases (ELV) foi usado um procedimento γ - ϕ ; com a equação do NRTL para cálculo do coeficiente de atividade (γ). As pressões de topo e base foram mantidas constantes, bem como a perda de carga ao longo de cada coluna.

A temperatura de saída da corrente de EG do pré-aquecedor da corrente de azeótropo (HEATEX) foi fixada em 353.15 K, visto que essa é a temperatura aproximada do prato de alimentação do solvente.

5.1.1 Metodologia para análise e otimização

Para obtenção de produtos com especificação desejada, foi usada a ferramenta *Desig Spec* *Desig Spec* do Aspen™. A

Tabela 5-2 apresenta as especificações dos produtos de topo e base para as duas colunas (x_{ETOH}^{Top1} , x_{ETOH}^{Bot1} , x_{EG}^{Top2} , x_{EG}^{Bot2}), da fração recuperada de ETOH e ETOH-H2O em cada coluna (Rec_{ETOH}^{Dist1} , $Rec_{ETOH-H2O}^{Dist2}$) e do teor de EG (x_{EG}^{NFEG}) no prato de alimentação dessa espécie na coluna extrativa, bem como as variáveis manipuladas para alcançar tal especificação: vazão de solvente (S), razão de refluxo da coluna extrativa (R1), razão de refluxo da coluna de recuperação (R2) e razão entre as vazões de destilado e de alimentação na coluna de recuperação (Dist2/Feed2).

Tabela 5-2 Especificações e variáveis manipuladas.

Especificação	Variáveis manipuladas	Equações
$x_{ETOH}^{Top1} = 0.999$		(5.1)
$x_{ETOH}^{Bot1} = 0.001$		(5.2)
	S e R1	
$Rec_{ETOH}^{Dist1} = 0.9999$		
$0.30 \leq x_{EG}^{NFEG} \leq 0.75$		(5.3)
$x_{EG}^{Top2} = 0.001$		(5.4)
	R2 e Dist2/Feed2	
$x_{EG}^{Bot2} = 0.999$		(5.5)
$Rec_{ETOH-H2O}^{Dist2} = 0.9999$		(5.6)

A ferramenta *Sensitivity* do Aspen™ foi usada para avaliar o efeito das variáveis de decisão: posição do prato de alimentação do azeótropo (NFazeot), teor de EG (x_{EG}^{NFE}) no prato de alimentação dessa espécie (o que indica variação de R1 e de S) e da posição do prato de alimentação da coluna de recuperação (NFeed2).

A posição do prato de alimentação do solvente foi mantida fixa, visto que resultados anteriores deste trabalho indicam que o Fator de Separação na região de retificação praticamente se mantém constante.

A variação do teor de EG foi mantida dentro do intervalo [0.30, 0.75], pois fora deste a convergência não era obtida, em função de não satisfazer as especificações das correntes de topo e de base.

Com um único “*enter*”, dependendo do incremento das variáveis de decisão, dezenas ou até centenas de resultados podem ser obtidos. Considerando que as especificações indicadas na Tabela 5.2 forçam a existência de solução única, problema de convergência somente é observado se os balanços de massa e energia não satisfizerem tais especificações. Considerando-se as variáveis de decisão, a matriz com todos os resultados contemplará o ponto que representa o consumo de energia mínimo do processo completo.

O número de estágios de cada coluna também pode ser considerado como variável de decisão. Entretanto, o número de linhas da matriz com os resultados será exageradamente alto, bem como o esforço computacional.

Conforme citado anteriormente, embora a abordagem proposta permita a inclusão do número de estágios de cada coluna como variáveis de decisão, o estudo foi realizado para as colunas descritas na Tabela 5-1. Inicialmente, para determinação do ponto ótimo do processo em termos de consumo energético, variou-se o teor de EG, a posição dos pratos de alimentação da coluna extrativa (solvente e azeótropo) e de alimentação da coluna de recuperação.

5.2 Ponto ótimo

A Tabela 5-3 mostra apenas alguns resultados das simulações envolvendo as variáveis de decisão: x_{EG}^{NFEg} , NF_{azeot} e $NFeed_2$. Ao todo, são 160 resultados, dentre os quais se encontra a condição que representa o consumo (global) mínimo de energia. Mais especificamente, isso acontece para o caso 158 (destacado em cinza), ponto de maior teor de EG, o maior tamanho da região extrativa (coluna extrativa) e quando a alimentação da coluna de recuperação é realizada na região intermediária.

A análise da Tabela 5-3 mostra o forte efeito de x_{EG}^{NFEg} , da coluna de destilação extrativa, sobre o consumo de energia do processo. A partir desta análise, foram fixadas as posições de alimentação da mistura azeotrópica na coluna extrativa e da alimentação da coluna de recuperação, o que garante a localização do ótimo global, e procedeu-se com a avaliação da influência do teor de EG ao longo da coluna extrativa sobre o consumo de energia do processo como um todo.

Tabela 5-3 Resultados para a análise de sensibilidade e ponto ótimo.

Case	Status	x_{EG}^{NFEQ}	NFazeot	NFeed2	Qr1 (kW)	Qr2 (kW)	S (kmol/s)	R1	R2	Make-up (kmol/s)	Vapor fraction	Qr (kW)
1	OK	0.30	10	3	2.2239E+07	6.1981E+06	181.48	5.6257	8.5694	0.0158	0.6477	2.8437E+07
2	OK	0.30	10	5	2.2239E+07	1.9106E+06	181.47	5.6257	1.7358	0.0158	0.6477	2.4149E+07
3	OK	0.30	10	7	2.2238E+07	2.4597E+06	181.47	5.6256	2.6108	0.0158	0.6477	2.4698E+07
4	OK	0.30	10	8	2.2237E+07	3.5204E+06	181.46	5.6253	4.3015	0.0158	0.6476	2.5758E+07
9	OK	0.30	14	3	1.3534E+07	3.5402E+06	97.25	3.0280	4.1739	0.0160	0.2282	1.7074E+07
10	OK	0.30	14	5	1.3535E+07	1.4240E+06	97.26	3.0282	0.7933	0.0160	0.2282	1.4959E+07
17	OK	0.35	10	3	1.6713E+07	5.5546E+06	161.08	3.9677	7.4896	0.0159	0.5461	2.2268E+07
18	OK	0.35	10	5	1.6714E+07	1.7989E+06	161.09	3.9679	1.5006	0.0159	0.5462	1.8513E+07
24	OK	0.35	12	8	1.2763E+07	2.8514E+06	113.04	2.7926	3.0861	0.0161	0.3068	1.5615E+07
25	OK	0.35	14	3	1.0913E+07	3.3224E+06	90.31	2.2367	3.8243	0.0162	0.1936	1.4235E+07
33	OK	0.40	10	3	1.3302E+07	5.1619E+06	148.65	2.9430	6.8345	0.0161	0.4843	1.8464E+07
34	OK	0.40	10	5	1.3303E+07	1.7292E+06	148.67	2.9433	1.3587	0.0161	0.4843	1.5032E+07
41	OK	0.40	14	3	9.2440E+06	3.2164E+06	86.94	1.7325	3.6552	0.0165	0.1768	1.2460E+07
42	OK	0.40	14	5	9.2440E+06	1.3584E+06	86.93	1.7325	0.6864	0.0165	0.1768	1.0602E+07
43	OK	0.40	14	7	9.2439E+06	1.7164E+06	86.93	1.7324	1.2584	0.0165	0.1768	1.0960E+07
44	OK	0.40	14	8	9.2439E+06	2.5396E+06	86.94	1.7325	2.5737	0.0165	0.1768	1.1784E+07
60	OK	0.45	14	8	8.0928E+06	2.5258E+06	85.87	1.3847	2.5518	0.0169	0.1715	1.0619E+07
61	OK	0.45	16	3	7.5553E+06	2.8588E+06	75.53	1.2213	3.0899	0.0171	0.1199	1.0414E+07
62	OK	0.45	16	5	7.5552E+06	1.2836E+06	75.53	1.2213	0.5721	0.0171	0.1199	8.8388E+06
63	OK	0.45	16	7	7.5554E+06	1.6069E+06	75.53	1.2213	1.0889	0.0171	0.1199	9.1623E+06
71	OK	0.50	12	7	7.9643E+06	1.8647E+06	103.42	1.3448	1.5008	0.0171	0.2589	9.8290E+06
72	OK	0.50	12	8	7.9645E+06	2.7415E+06	103.42	1.3449	2.9011	0.0171	0.2589	1.0706E+07
73	OK	0.50	14	3	7.2521E+06	3.2059E+06	86.60	1.1308	3.6382	0.0175	0.1751	1.0458E+07
74	OK	0.50	14	5	7.2518E+06	1.3563E+06	86.59	1.1307	0.6828	0.0175	0.1751	8.6080E+06
75	OK	0.50	14	7	7.2515E+06	1.7132E+06	86.59	1.1306	1.2531	0.0175	0.1751	8.9647E+06
81	OK	0.55	10	3	8.2987E+06	4.8278E+06	138.07	1.4363	6.2792	0.0172	0.4316	1.3127E+07
82	OK	0.55	10	5	8.2988E+06	1.6687E+06	138.07	1.4363	1.2388	0.0172	0.4316	9.9675E+06
83	OK	0.55	10	7	8.2988E+06	2.1467E+06	138.08	1.4364	2.0015	0.0172	0.4316	1.0446E+07
94	OK	0.55	16	5	6.2938E+06	1.3104E+06	79.57	0.8408	0.6119	0.0186	0.1400	7.6043E+06
95	OK	0.55	16	7	6.2938E+06	1.6464E+06	79.57	0.8408	1.1488	0.0186	0.1401	7.9403E+06
96	OK	0.55	16	8	6.2938E+06	2.4430E+06	79.57	0.8408	2.4218	0.0186	0.1401	8.7368E+06
97	OK	0.60	10	3	7.4173E+06	4.9277E+06	141.24	1.1688	6.4443	0.0179	0.4473	1.2345E+07
98	OK	0.60	10	5	7.4174E+06	1.6870E+06	141.24	1.1689	1.2744	0.0179	0.4473	9.1044E+06
99	OK	0.60	10	7	7.4178E+06	2.1709E+06	141.24	1.1689	2.0464	0.0179	0.4473	9.5887E+06
109	OK	0.60	16	3	5.8545E+06	3.1224E+06	83.94	0.7085	3.5047	0.0198	0.1618	8.9769E+06
110	OK	0.60	16	5	5.8548E+06	1.3392E+06	83.95	0.7085	0.6558	0.0198	0.1618	7.1940E+06
111	OK	0.60	16	7	5.8547E+06	1.6885E+06	83.95	0.7085	1.2137	0.0198	0.1619	7.5431E+06
122	OK	0.65	14	5	5.6891E+06	1.4408E+06	99.95	0.6580	0.8208	0.0210	0.2416	7.1299E+06
123	OK	0.65	14	7	5.6892E+06	1.8346E+06	99.95	0.6580	1.4496	0.0210	0.2416	7.5238E+06
124	OK	0.65	14	8	5.6891E+06	2.7007E+06	99.95	0.6580	2.8327	0.0210	0.2416	8.3898E+06
140	OK	0.70	14	8	5.3422E+06	2.8204E+06	110.22	0.5515	3.0312	0.0236	0.2928	8.1627E+06
141	OK	0.70	16	3	5.1871E+06	3.6391E+06	100.37	0.5062	4.3298	0.0246	0.2437	8.8262E+06
142	OK	0.70	16	5	5.1874E+06	1.4436E+06	100.38	0.5063	0.8250	0.0246	0.2437	6.6310E+06
143	OK	0.70	16	7	5.1873E+06	1.8386E+06	100.38	0.5063	1.4555	0.0246	0.2437	7.0259E+06
144	OK	0.70	16	8	5.1872E+06	2.7062E+06	100.38	0.5062	2.8406	0.0246	0.2437	7.8934E+06
155	OK	0.75	14	7	5.0387E+06	2.0569E+06	126.49	0.4555	1.8340	0.0282	0.3738	7.0955E+06
156	OK	0.75	14	8	5.0385E+06	2.9985E+06	126.48	0.4555	3.3356	0.0282	0.3738	8.0369E+06
157	OK	0.75	16	3	4.9160E+06	4.1242E+06	115.77	0.4214	5.1155	0.0296	0.3204	9.0402E+06
158	OK	0.75	16	5	4.9162E+06	1.8381E+06	115.78	0.4214	0.9902	0.0296	0.3204	6.4543E+06
159	OK	0.75	16	7	4.9159E+06	1.9700E+06	115.77	0.4214	1.6791	0.0296	0.3204	6.8859E+06
160	OK	0.75	16	8	4.9160E+06	2.8830E+06	115.77	0.4214	3.1356	0.0296	0.3204	7.7991E+06

5.3 Análise de Sensibilidade

A Figura 5.2 apresenta o comportamento de $R1$, de S e de $Qr1$ em função de x_{EG}^{NFE} , onde se observa que o consumo de energia do refeedor da coluna extrativa ($Qr1$) é fortemente dependente do teor de EG ao longo da coluna e que o consumo mínimo de energia desse refeedor (Figura 5.2 b) não ocorre para a vazão mínima de solvente, e sim para a menor razão de refluxo (Figura 5.2 a).

Esse resultado é reforçado pela análise da Figura 5.3, que mostra que o maior valor da fração de vapor (0.3204), o que normalmente favorece a redução do consumo de energia no refeedor, ocorre para o maior teor de EG (0.75).

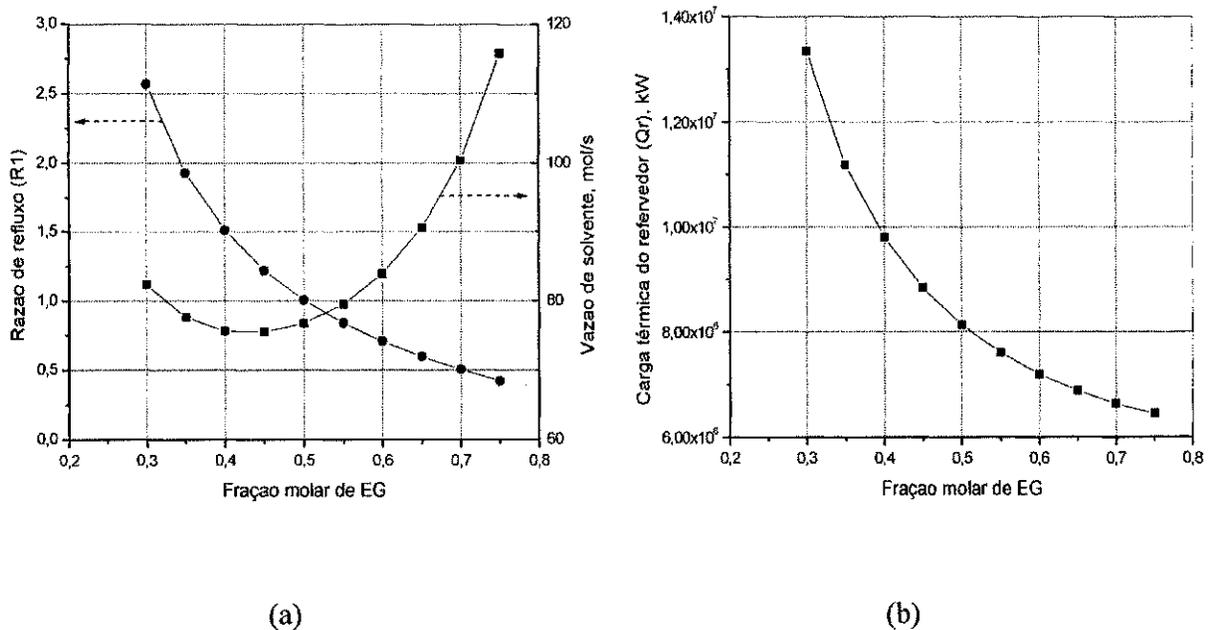


Figura 5.2 - Razão de refluxo, vazão de solvente (a) e consumo de energia (b) do refeedor da coluna extrativa em função do teor de EG no prato de alimentação dessa espécie na coluna extrativa.

Entretanto, é importante observar que, de acordo com os dados da Tabela 5-3, percebe-se que o maior valor da fração de vapor (0.6477) corresponde ao menor valor do Teor de EG (0.30); o que é explicado pelo valor da vazão de solvente que é muito alta (181.48 kmol/s). Ou seja, comparando os dados da Figura 5.3 com os da Tabela 5-3

percebe-se que o teor de EG tem mais influência sobre o consumo de energia do retervedor da coluna extrativa do que a fração de vapor da corrente azeotrópica (após trocar calor com a corrente da base da coluna de recuperação).

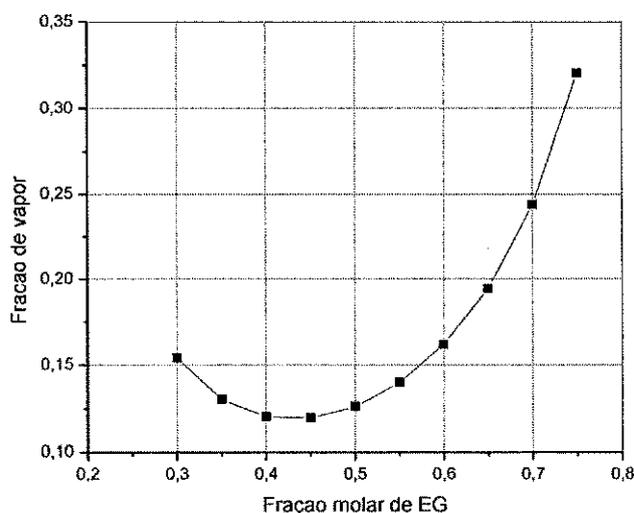


Figura 5.3 - Fração vaporizada da corrente azeotrópica em função do teor de EG no prato de alimentação dessa espécie na coluna extrativa.

A Figura 5.4 apresenta o comportamento de R_2 e Q_{r2} em função do teor de EG e, da mesma forma que na coluna extrativa, observa-se que consumo mínimo de energia no retervedor da coluna de recuperação (Figura 5.4b) ocorre para o valor mínimo da razão de refluxo (Figura 5.4a). Entretanto, ao contrário da coluna extrativa, esse mínimo ocorre para o valor mínimo da vazão de solvente (Figura 5.4a); o que é explicado pela menor vazão da alimentação (devido à menor quantidade de solvente) da coluna.

A Figura 5.5 mostra o consumo de energia dos dois retervedores e o percentual do retervedor da coluna extrativa sobre o consumo global, em função do teor de EG no prato de alimentação dessa espécie na coluna extrativa. Comparando as Figuras 5.5b e Figura 5.5a percebe-se que, mesmo o consumo de energia da coluna de recuperação aumentando com o teor de EG, o consumo global de energia diminui com o aumento dessa variável; demonstrando assim a superioridade da coluna extrativa sobre o

consumo global de energia do processo. O que nos leva a concluir que a melhor opção é a operação com o máximo teor de EG.

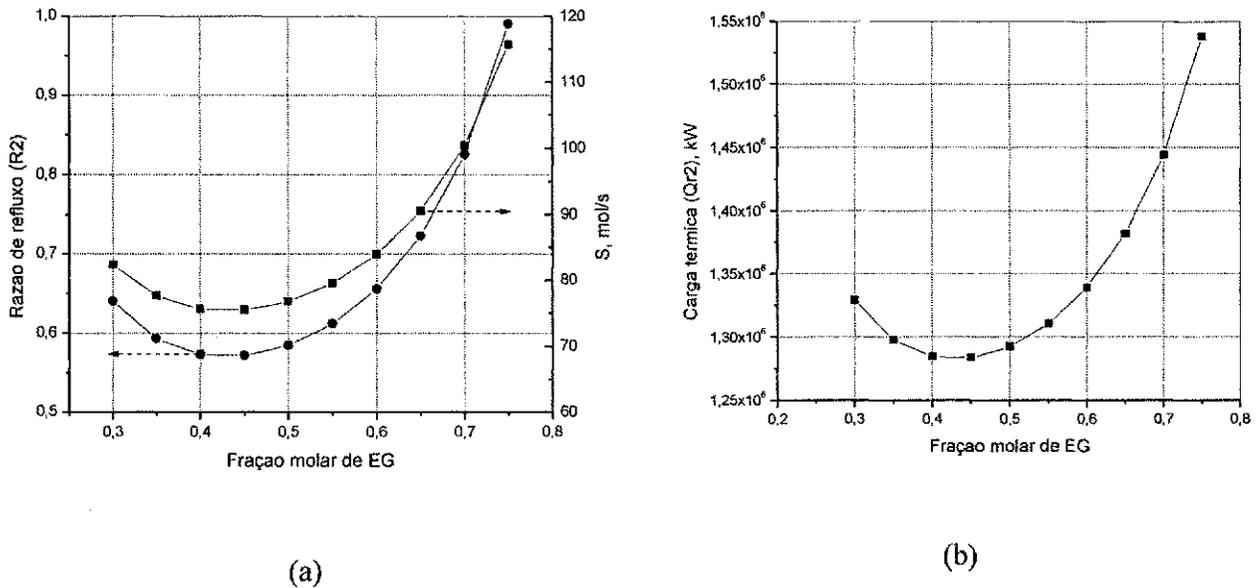


Figura 5.4 - Razão de refluxo, vazão de solvente (a) e consumo de energia (b) do refeedor da coluna de recuperação (a) em função do teor de EG no prato de alimentação dessa espécie na coluna extrativa.

Em termos percentuais, a Figura 5.5b mostra que, dependendo do teor de EG, o consumo de energia do refeedor da coluna de recuperação pode representar de 10 até 24% do consumo global da energia do processo. Essa informação é relevante, pois o vapor usado nessa coluna é de alta pressão, por causa do alto ponto de ebulição do EG, o que significa maior valor agregado desse vapor e, conseqüentemente, maior custo para o processo.

Considerando que a operação com maior teor de EG é favorável à redução do consumo global de energia, é importante avaliar a perda de EG (vazão de make-up). Na Figura 5.6 observa-se que a perda de EG é proporcional ao teor de EG no prato de alimentação dessa espécie na coluna extrativa; entretanto, a perda é pequena e, para a condição ótima (caso 158 da Tabela 5-3), representa apenas 0.0296% da vazão de

solvente que circula no processo. Ou seja, mesmo considerando o valor dessa espécie em uma função objetivo, o resultado final será pouco afetado.

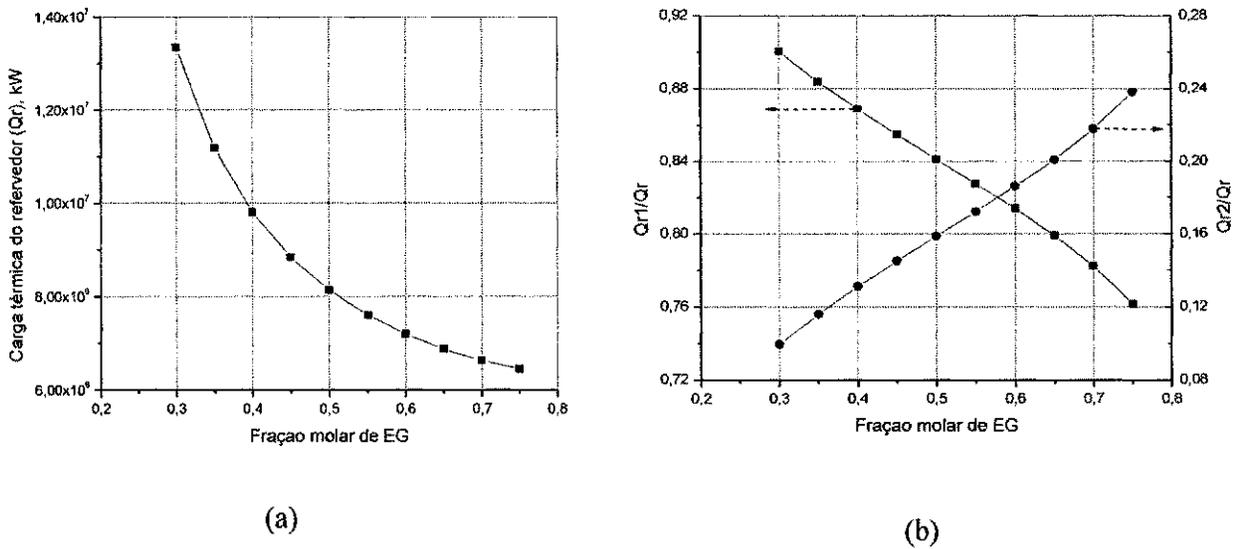


Figura 5.5 - Consumo de energia total (a) e percentual do consumo de energia (b) de cada refeedor em função do teor de EG no prato de alimentação dessa espécie na coluna extrativa.

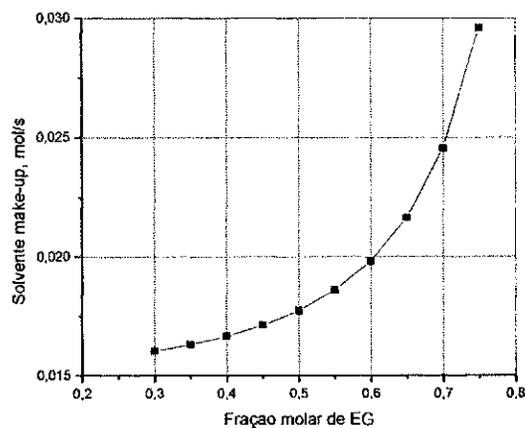


Figura 5.6 - Vazão de make-up de solvente em função do teor de EG no prato de alimentação dessa espécie na coluna extrativa.

Outra variável que tem impacto significativo no consumo de energia do processo é o tamanho da região extrativa. A figura 5.7 apresenta o consumo global de energia como função do teor de EG e da posição da alimentação: no caso da coluna extrativa, da corrente de azeótropo. Conforme os resultados da Tabela 5-3, para construção da Figura 5.7a a alimentação da coluna de recuperação foi realizada no 5º estágio; para a Figura 5.7b, a posição de alimentação da corrente azeotrópica foi realizada no 16º estágio. Comparando as Figura 5.7a e Figura 5.7b percebe-se que a localização do estágio de alimentação do azeótropo, o que implica na mudança do tamanho da região extrativa, tem muito mais influência sobre o consumo global de energia do que a localização do estágio de alimentação da coluna de recuperação. No caso da coluna extrativa, dependendo do estágio de alimentação do azeótropo, o consumo de energia alcança até $1.7e7$ kW. Para a variação do estágio de alimentação da coluna de recuperação o consumo de energia alcança, no máximo, $1.2e7$ kW.

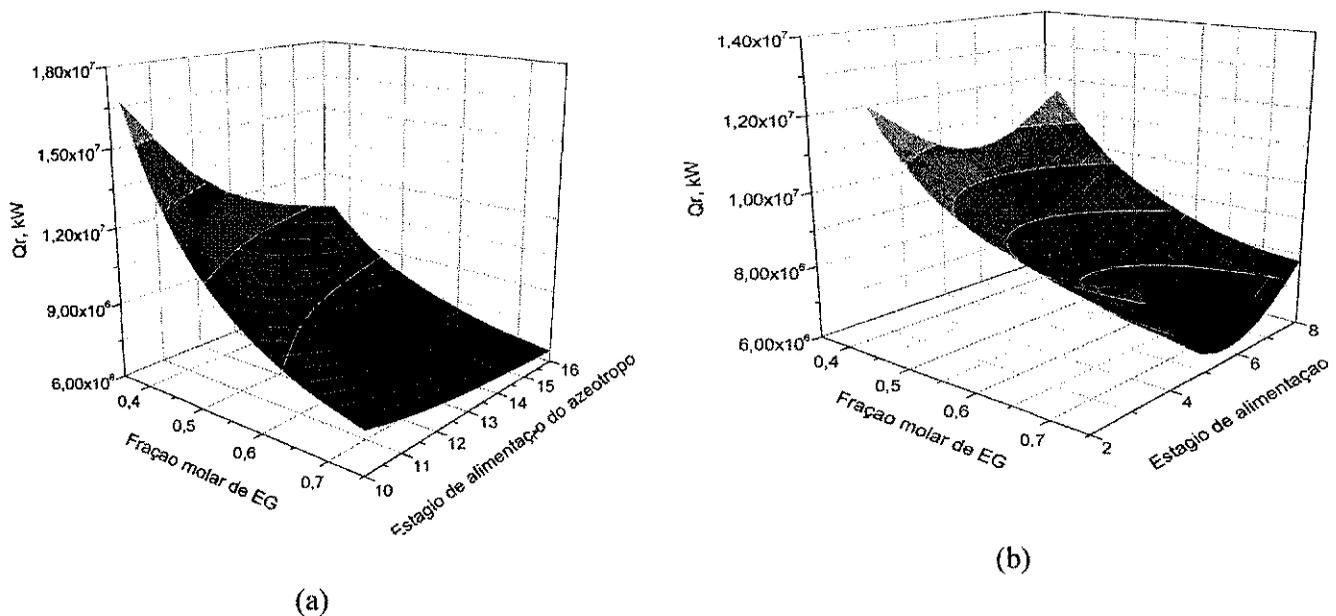


Figura 5.7 - Consumo de energia global em função do prato de alimentação do azeótropo (a), do prato de alimentação de coluna de recuperação (b) e do teor de EG no prato de alimentação dessa espécie na coluna extrativa.

5.4 Considerações Finais

Usando como principal variável o teor de solvente ao longo da coluna, o presente trabalho apresentou um novo procedimento para análise do processo de destilação extrativa, incluindo as colunas extrativa e de recuperação.

Uma vez fixado o número de estágios, o procedimento proposto permitiu: i) avaliar simultaneamente o efeito das principais variáveis de decisão (razão de refluxo, vazão de solvente, número de estágios da região extrativa e posição da alimentação da coluna de recuperação) sobre a separação; ii) determinação da vazão mínima de solvente; iii) o consumo energético global mínimo e iv) a perda de solvente.

De acordo com os resultados obtidos, o consumo global mínimo de energia não ocorre para a vazão mínima de solvente, e sim para a menor razão de refluxo da coluna extrativa; o que implica em maior teor de EG ao longo da coluna. Esse comportamento independe da otimização da coluna de recuperação e resulta em uma perda de solvente desprezível. Entretanto, dependendo do teor de EG ao longo da coluna extrativa, o consumo de energia da coluna de recuperação pode representar um percentual considerável do consumo de energia global.

Capítulo 6 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

6.1 Conclusões

6.1.1 Nova abordagem de análise em uma coluna de destilação extrativa

O presente trabalho apresentou uma nova abordagem de análise do processo de destilação extrativa, usando como principal variável o teor de solvente ao longo da coluna, mais especificamente, na seção extrativa.

Com esta nova abordagem proposta, pôde-se avaliar simultaneamente o efeito das principais variáveis de decisão, razão de refluxo (R), vazão de solvente (S) e número de estágios da região extrativa (NE), sobre a separação, bem como a determinação da vazão mínima de solvente e o consumo energético mínimo.

6.1.2 Efeito do teor de EG sobre a separação

Com base nos resultados deste trabalho, verificou-se que a separação é fortemente dependente do teor de EG ao longo da coluna, que por sua vez é resultado dos valores de S e R. Logo fazendo a análise do efeito de EG sobre a separação, fez-se a avaliação do efeito de R e S, simultaneamente, sobre a separação.

Em termos de consumo energético, de acordo com os resultados apresentados, a operação com maior teor de EG apresenta desempenho consideravelmente melhor.

6.1.3 Região de retificação

De acordo com os resultados, na região de retificação praticamente não há separação da mistura etanol/água, indicando que os estágios dessa região são usados, primordialmente, para a separação do solvente. Ou seja, a separação da mistura

azeotrópica ocorre na região de extração e na de exaustão. Essa observação permite excluir com segurança a localização do prato de alimentação do solvente da lista de variáveis de decisão.

6.1.4 Tamanho da região extrativa e da coluna

O tamanho da região extrativa influencia fortemente o consumo energético para operações com baixo valor do teor de EG e para coluna com menos estágios, essa influência é ainda maior.

Para a operação com menor teor de EG, conforme acontece com uma coluna convencional, o aumento do número de estágios favorece fortemente a redução do consumo energético (redução do refluxo). Entretanto, para um maior teor de EG, a redução no consumo energético é pouco significativa, indicando que, com o aumento do teor de EG o consumo energético se torna independente do número de estágios da coluna.

Observou-se alguns insucessos de convergência das simulações, principalmente para a coluna com menor número de estágios, o que nos leva a concluir de que a coluna com maior número de estágios apresenta mais opções de condições operacionais.

6.1.5 Nova abordagem de análise em um processo completo de destilação extrativa

Visto que, com o uso desta nova abordagem proposta, o problema de convergência desaparece (desde que as restrições sejam atendidas), decidiu-se por estender o uso de tal abordagem para o sistema completo de destilação extrativa (envolvendo as duas colunas de destilação – extrativa e recuperação).

Uma vez fixado o número de estágios, o procedimento proposto permitiu: i) avaliar simultaneamente o efeito das principais variáveis de decisão (razão de refluxo, vazão de solvente, número de estágios da região extrativa e posição da alimentação da

coluna de recuperação) sobre a separação; ii) determinar a vazão mínima de solvente; iii) o consumo energético global mínimo e; iv) a perda de solvente.

6.1.6 O consumo (global) mínimo de energia do processo completo

Em termos de consumo energético, o ponto ótimo do processo completo (variáveis de decisão – razão de refluxo de cada coluna, vazão de solvente da coluna extrativa e posições de alimentação das colunas) ocorre para o maior teor de EG, o maior tamanho da região extrativa (coluna extrativa) e quando a alimentação da coluna de recuperação é realizada na região intermediária.

A análise mostrou o forte efeito do teor de EG no prato de alimentação dessa espécie na coluna extrativa sobre o consumo de energia do processo.

6.1.7 Influência da vazão de solvente sobre o consumo de energia do refeedor de cada coluna

O consumo de energia do refeedor da coluna extrativa é fortemente dependente do teor de EG ao longo da coluna e que o consumo mínimo de energia desse refeedor não ocorre para a vazão mínima de solvente, e sim para a menor razão de refluxo.

O consumo mínimo de energia no refeedor da coluna de recuperação ocorre para o valor mínimo da razão de refluxo. Entretanto, ao contrário da coluna extrativa, esse mínimo ocorre para o valor mínimo da vazão de solvente; o que é explicado pela menor vazão da alimentação (devido à menor quantidade de solvente) da coluna.

6.1.8 Impacto do consumo de energia de cada refeedor (Q_{r1} e Q_{r2}) sobre o consumo total (Q_r)

Mesmo o consumo de energia da coluna de recuperação aumentando com o teor de EG, o consumo global de energia diminui com o aumento dessa variável; o que

demonstra a superioridade da coluna extrativa sobre o consumo global de energia do processo. O que nos leva a concluir que a melhor opção é a operação com o máximo teor de EG.

Em termos percentuais, dependendo do teor de EG, o consumo de energia do refeedor da coluna de recuperação pode representar de 10 até 24% do consumo global da energia do processo. Essa informação é relevante, pois o vapor usado nessa coluna é de alta pressão, por causa do alto ponto de ebulição do EG, o que significa maior valor agregado desse vapor e, conseqüentemente, maior custo para o processo.

6.1.9 Perda de solvente

Observou-se que a perda de EG é proporcional ao teor de EG no prato de alimentação dessa espécie na coluna extrativa; entretanto, a perda é pequena e, para a condição ótima representou apenas 0.0255% da vazão de solvente que circula no processo. Ou seja, mesmo considerando o valor dessa espécie em uma função objetivo, o resultado final será pouco afetado.

6.1.10 Tamanho da região extrativa

Outra variável que tem impacto significativo no consumo de energia do processo é o tamanho da região extrativa. Verificou-se que a localização do estágio de alimentação do azeótropo, o que implica na mudança do tamanho da região extrativa, tem muito mais influência sobre o consumo global de energia do que a localização do estágio de alimentação da coluna de recuperação. No caso da coluna extrativa, dependendo do estágio de alimentação do azeótropo, o consumo de energia alcança até $1.7e7$ kW. Para a variação do estágio de alimentação da coluna de recuperação o consumo de energia alcança, no máximo, $1.2e7$ kW.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

Como dito anteriormente, a maioria das simulações que não obtiveram a convergência, por não satisfazerem as especificações, foi principalmente na coluna de destilação extrativa com menor número de estágios, o que nos leva a concluir de que a coluna com maior número de estágios apresenta mais opções de condições operacionais. E essa é uma informação fundamental para o projeto do sistema de controle do processo.

Para fins de controle, o teor de EG desejado ao longo da coluna pode ser obtido pela manipulação simultânea de R e de S (variáveis manipuladas). O projeto do sistema de controle pode ser objeto de futuras pesquisas em andamento e uma das questões que deve ser investigada é a influência do teor de EG sobre a controlabilidade do processo. Mais especificamente, pode-se levantar o seguinte questionamento para um futuro trabalho: Uma coluna com maior número de estágios operando com menor teor de EG é mais fácil de controlar do que uma coluna com menor número de estágios operando com maior teor de EG?

Referências Bibliográficas

BARBA, D.; BRANDANI, V.; DI GIACOMO, G.. Hyperazeotropic ethanol salted-out by extractive distillation. Theoretical evaluation and experimental check. **Chemical Engineering Science**, v.40, p.2287-2292, 1985.

BEK-PEDERSEN E., GANI R. Design and synthesis of distillation systems using a driving-force-based approach. **Chemical Engineering and Processing**, v.43, p.251–262, 2004.

BIDDULPH, M.W. Distillation in Practice – From Design to Trouble-shooting. *In: International Conference on Distillation and Absorption*, Baden-Baden, Germany. 2002.

BLACK, C. Distillation modeling of ethanol recovery and dehydration processes for ethanol and gasohol. **Chemical Engineering Process**, p. 78-85, 1980.

BOSTON, J.F., AND S.L. SULLIVAN, JR., CAN. J. **Chem. Eng.**, 52, 52–63, 1974.

BRASIL. Resolução ANP n. 36, de 06/12/2005. Brasília, 2005. Publicada no Diário Oficial da União em 07/12/2005.

BRITO, R. P. **Processo de destilação extrativa: modelagem dinâmica, simulação e avaliação de nova configuração**. Campinas, 1997. 202 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

BRUGGEMANN, S.; MARQUARDT, W. Shortcut methods for nonideal multicomponent distillation columns: 3. Extractive Distillation Column. **AIChE Journal**. v.50,n.6, p.1129-1149, 2004.

CHIANESE, A.; ZINNAMOSCA, F. Ethanol dehydration by azeotropic with mixed solvent entrainer. **The Chemical Engineering Journal**, v.43, p.59-65, 1990.

CHIEN, I.L.; TANG, Y.T.; CHANG, T.S. Simple nonlinear controller for high-purity distillation columns. *AichE Journal*, v.43, n. 11, p.3111-3116, 1997.

DIAS, M. O. S.; MATEUS, F.A.D.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M.R.W.; ROSSELL, C.E.V. Anhydrous Bioethanol for Fuel and Chemicals – Evaluations of Alternative Distillations and Solvents. **18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering (Escape18)**, Lyon. Amsterdam: Elsevier, 2008.

DOHERTY, M.F., MALONE, M.F. *Conceptual Design of Distillation Systems*. New York: Mc-Graw Hill, 2001.

EDGAR, T. F.; HIMMELBLAU, D. M. **Optimization of Chemical Processes**. New York: McGraw-Hill, 1988.

EMHAMED, A. M.; CZUCZAI, B.; REV, E.; LELKES, Z. Analysis of Extractive Distillation with Mathematical Programming. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.47, n.24, p. 9983-9995, 2008.

ENGELIEN, H.; SKOGESTAD, S. Multi-effect distillation applied to an industrial case study. *Chemical Engineering Process*, v. 44, p. 819–826, 2005.

FIEN, G.; LIU, Y., Heuristic Synthesis and Shortcut Design of Separation Processes Using Residue Curves Maps: A Review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v.33, p.2505-2522, 1994.

FIGUEIRÉDO, M. F.; GUEDES, B.P.; ARAÚJO, J. M.M.; VASCONCELOS, L. G. S.; BRITO, R. P. Optimal Design of Extractive Distillation Columns: A Systematic Procedure Using a Process Simulator. *Chemical Engineering Research and Design*, v.89, n.3, p. 341-346, 2011.

FURTER, W. Extractive distillation by salt effect. *Advances in Chemistry Series*, v.115, p. 35-45, 1972.

FURTER, W.F. Extractive distillation by salt effect. *Chem. Eng Commun*, 116, p.35-40, 1992.

GADALLA, M. A.; OLUJIC, Z.; JANSSENS, P. J.; JOBSON, M.; SMITH, R. Reducing CO₂ emissions and energy consumption of heat-integrated distillation systems. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 17, p. 6860-6870, 2005.

GIL, I. D.; BOTÍA, D.C.; ORTIZ, P.; SÁNCHEZ, O.F. Extractive Distillation of Acetone/Methanol Mixture Using Water as Entrainer. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.48, p.4858-4865, 2009.

GIL, I. D.; GÓMEZ, J.M.; RODRÍGUEZ G. Control of an extractive distillation process to dehydrate ethanol Using glycerol as entrainer. **Computers and Chemical Engineering**, v.39, p.129-142, 2012.

GUTIÉRREZ-GUERRA ET AL. Reducing energy consumption and CO₂ in extractive distillation. **Chemical Engineering Research and Design**. 2008

HANSON, N.; LYNN, F.; SCOTT, D. Multi-effect extractive distillation for separating aqueous azeotropes. **Industrial Engineering Chemical Process. Des. Dev.**, v.25, p.936-341, 1988.

HENLEY, E. J. and SEADER, J. D. **Equilibrium-Stage Separation Operation in Chemical Engineering**. 2.ed. New York: John Wiley and Sons, 1981.

HILAL, N.; YOUSEF, G.; LANGSTON, P. The reduction of extractive agent in extractive distillation and auto-extractive distillation. **Chemical Engineering and Processing**, v.41, p.673-679, 2001.

HOUGHTON, J.; Global warming and climate change-a scientific update. **Environ. Protect. Bull.**, (066):21, 2002.

HUANG, H. J. et al. A review of separation technologies in current and future biorefineries. **Separation and Purification Technology**, v. 62, n. 1, p. 1-21, 2008.

ITO, V. M. **Otimização de coluna de destilação complexas**. Campinas, 2002. 146 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

JACQUES, K.; LYONS, T.; KELSALL, D. **The Alcohol Textbook**. Notting University Press. 3^a Ed. Cap 17 e 19, 1999.

KAMINSKI, W.; MARSZALEK, J; CIOLKOWSKA. Pervaporation for drying and dewatering. **Chemical Engineering Journal**, v. 135, p. 835-847, 2007.

KISTER, H. Z. **Distillation Design**. McGraw Hill, New York, 1992.

KNAPP, J. P.; DOHERTY, M. F. Thermal Integration of Homogeneous Azeotropic Distillation Sequences. **AIChE Journal**, v.36, n.7, 1990.

KNAPP, J. P.; DOHERTY, M. F. A New Pressure-swing-Distillation Process for Separating Homogeneous. Azeotropic Mixtures, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.31, n.1, p.346, 1992, 1992.

KNIGHT, J. R; DOHERTY, M. F., Optimal Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillation Sequences. **Industrial Engineering Chemical Research**, v.28, n.5, p.564-572, 1989.

KOSSACK, S.; KRAEMER, K.; GANI, R.; MARQUARDT, W. A Systematic Synthesis Framework for Extractive Distillation Processes. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 86, p. 781-792, 2008.

KUJAWSKI, W; Application of pervaporation and vapor permeation in environmental protection, **Pol. J. Environ. Stud.** 9, p.13-26, 2000.

LANGSTON, P.; HILAL, N.; SHINGFIELD, S.; WEBB, S. Simulation and optimisation of extractive distillation with water as solvent. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v.44, n. 3, p. 345-351, 2005.

LAROCHE, L.; BEKIARIS, N.; ANDERSEN, W.; MORARI, M. The Curious Behavior of Homogeneous Azeotropic Distillation – Implications for Entrainer Selection. **AIChE Journal**, v.31, n.9, p.2190-2209, 1992.

LEE, F.M.; PAHL, R. H. Solvent Screening Study and Conceptual Extractive Distillation Process to Produce Anhydrous Ethanol from Fermentation Broth. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design**, v.24, p.168-172, 1985.

LEI, Z.; LI, C.; CHEN, B. Extractive Distillation: A Review. **Separation and purification reviews**, v.32, n.2, p.121-213, 2003.

LEI, Z.; CHEN, B. Distillation. **Separation and purification reviews**, v.32, n.2, p.121-213, 2003. **Separation and purification technologies in biorefineries**, p.23-213, 2013.

LI, G.; BAI P. New operation strategy for separation of ethanol-water by extractive distillation. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.51, n.6, p.2723-2729, 2012.

LIGERO, E.L.; RAVAGNANI, T. M. K. Dehydration of ethanol with salt extractive distillation – a comparative analysis between processes with salt recovery. **Chemical Engineering and Processing**, v.42. p.543-552, 2003.

LLANO, M.; AGUILLAR, J. Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol. **Computers and Chemical Engineering**, v.27, n.4, p.527-549, 2003.

LUYBEN, W. L. Effect of Solvent on Controllability in Extractive Distillation. **Ind. Eng. Chem. Res**, v. 47, n.13, p.4425-4439, 2008.

LUYBEN, W. L and CHIEN I.L. **Design and Control of Distillation Systems for Separating Azeotropes**. 2.ed. New Jersey: Jonh Wiley and Sons, 2010.

LUYBEN, W. L. Effect of Solvent on Controllability in Extractive Distillation. **Computers and Chemical Engineering**, v. 50, p.1-7, 2013.

LYNN, S.; HANSON, D. N. Multi-effect Extractive Distillation for Separating Aqueous Azeotropes. **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.**, 25: 936. (1986)

MARILLER, C. **Destilación y rectificación de los líquidos industriales**. Buenos Aires: Hachete, 1950.

MCKETTA, J. J. **Unit Operations Handbook**. Volume 1- Mass Tranfer. Marcel Dekker, Inc, 1993.

MEIRELLES, A. J. A. **Expansão da produção de bioetanol e melhoria tecnológica da destilação alcoólica**. In: FAPESP. Workshop do Projeto Diretrizes de Políticas Públicas para a Agroindústria Canavieira do Estado de São Paulo: Produção de etanol.

Lorena, 2006. Disponível em <http://www.apta.sp.gov.br/cana/>. Acesso em maio de 2009.

MEIRELLES, A.; WEISS, S.; HERFURTH, H. Ethanol dehydration by extractive distillation. *J. Chemical Technology and Biotechnology.*, v. 58, p. 181-188, 1992.

NORILER, D.; DUARTE, E.R.; BARROS, A. A. C. Avaliação de parâmetros de destilação extrativa por simulação numérica. *Evidência*, Joaçaba v. 12 n. 1, p. 97-112, 2012

PERIOTO, F. R. **Separação de misturas binárias por pervaporação e osmose inversa**. Campinas, 2007. 153 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W. **Perry's Chemical Engineering Handbook**. 7th ed. New York: McGraw-Hill, 1999.

PLA-FRANCO J., LLADOSA E., LORAS S., MONTON J. B. Phase equilibria for the ternary systems ethanol, water + ethylene glycol or + glycerol at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilibria* v.341, n.1, p.54-60, 2013.

ROVAGLIO, M and DOHERTY, F. M. Dynamics of Heterogeneous Azeotropic Distillation Columns. *AIChE Journal*, v.36, n.1, p.39-52, 1990.

RYAN, P. J.; DOHERTY, M. F. Design/optimization of Ternary Heterogeneous Azeotropic Distillation Sequences, *AIChE Journal*, v.35, n.10, p.1592-1601, 1989.

SCHMIT, D., VOGELPOHL, A. Distillation of ethanol-water solutions in the presence of potassium acetate. *Separation science and technology*; 18(6), p.547-554, 1983.

SEADER, J. D., HENLEY, E .J, ROPER, D.K. **Separation Process Principles**. Third edition, New York: Wiley, 2011.

SOAVE, G.; FELIU, J. A. Saving energy in distillation towers by feed splitting. *Applied Thermal Engineering*, v.22, n.8, p.889-896, 2002.

TSUYUMOTO, M.; TERAMOTO, A.; MEARES, P. Dehydration of ethanol on a pilot-plant scale, using a new type of hollow-fiber membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 133, p. 83-94, 1997.

ULRICH, S., PAVEL, S. Design and operation of a pervaporation plant for ethanol dehydration. **Journal of Membrane Science**, v.36, p.463-475, 1988.

VAN NESS, H.C., SMITH, J. M.; ABBOTT, M. M. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. 5ª ed. New York: MacGraw-Hill International Editions, 1996.

VAN WINKLE, M. **Distillation**. USA: Mc Graw Hill, 1967.

VASCONCELOS, C. J. G. **Simulação, otimização e controle de processos para separação de mistura não ideais**. Campinas, 1999. 184f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas.

WIDAGDO, S.; SEIDER, W. D. Azeotropic Distillation, **AIChE Journal**, v.42, n.1, p.96-130, 1996.

WONG, D. S. H., JANG, S.S.; CHANG, C. F. Simulation of Dynamics and Phase Pattern Changes for an Azeotropic Column, **Computers and Chemical Engineering**, v.15, n.5, p.325-335, 1991.

Apêndice A

Effect of Solvent Content on the Separation and the Energy Consumption of Extractive Distillation Columns

Marcella Feitosa Figueiredo, Karoline Dantas Brito, Wagner Brandão Ramos, Luís Gonzaga Sales Vasconcelos and Romildo Pereira Brito¹

Federal University of Campina Grande – Chemical Engineering Department – Campina Grande, Brazil

This article sets out to evaluate the effect of solvent content in the extractive section on the separation and the energy consumption of extractive distillations columns. Contrary to the classical approach, the proposed approach enables a simultaneous evaluation of the effect of the major decision variables (reflux ratio, solvent flowrate and number of stages of the extractive section). Furthermore, is possible to calculate the minimum solvent flowrate and the minimum energy consumption. The results show that the minimum energy consumption occurs at the minimum reflux ratio and not at the minimum solvent flowrate. The results also indicate that if the solvent content is increased, the energy consumption becomes independent of the number of stages of the column. Due to its industrial importance, the dehydration of

¹*Corresponding author:* Chemical Engineering Department, Federal University of Campina Grande, Campina Grande, Brazil. Tel.: +55 83 2101-1118; fax +55 83 2101-1114.

E-mail: romildo.brito@deq.ufcg.edu.br (Romildo Pereira Brito).

aqueous mixtures of ethanol using ethylene glycol as solvent was chosen as a case study; however, the approach works for any chemical system that presents a minimum azeotrope, and can also be applied to thermally coupled extractive distillation columns.

Keywords: Extractive Distillation, Solvent Content, Separation Factor, Energy Consumption.

1. Introduction

Distillation is one of the oldest and most important separation processes used in the chemical and petrochemical industries. However, it is a process that presents very low thermodynamic efficiency, and therefore accounts for a high percentage of the total energy consumption of a chemical plant; distillation column reboilers consume over 50% of the energy involved in the processes of heat exchange in a plant [1].

Therefore, distillation is the process that is most targeted when it comes to investigating energy consumption. The optimization of a complex column can save up to 70% of its energy consumption [2], which has a significant impact on the profitability of a plant.

The distillation process is based on the difference in volatility of the components to be separated. However, the occurrence of azeotropes adds some difficulties for the separation since the liquid and vapor phases present the same composition at any given moment during the process. The separation of these mixtures by conventional distillation is not possible and, usually, this is done by using azeotropic distillation which can be either homogeneous (extractive) or heterogeneous (azeotropic). In both cases, a third component is added to enable separation. Other separation methods are

available, such as pressure swing or using molecular sieves, but they are still at the initial stages of development.

Lynn and Hanson [3] were the first to emphasize that extractive distillation was competitive with azeotropic distillation in terms of energy; using multiple effect columns, the authors dehydrated aqueous mixtures of ethanol (ETOH) using ethylene glycol (EG) as solvent. In 1990, Knapp and Doherty [4], stated: "... contrary to popular opinion, a well-designed system of extractive distillation is the most economical way of obtaining anhydrous ethanol."

According to Lei et al. [6], extractive distillation is more often used than azeotropic distillation because of the low energy consumption and the flexibility in selecting the solvent; furthermore, the amount of solvent in azeotropic distillation is typically large, which results in a greater consumption of energy.

In extractive distillation, the third component (called the solvent) aims to change the relative volatility of the original components of the mixture. Unlike azeotropic distillation, it is essential that the addition of the solvent does not cause the formation of a new azeotrope nor must it promote liquid-liquid phase splitting. In separating minimum azeotropes, the lighter component is removed at the top; the solvent and the intermediate component are obtained at the bottom of the column and sent to the recovery column. As in azeotropic distillation, usually, a second column is required in order to recover the third component, as shown in Figure 1. However, given the simplicity of the recovery column, attention is often focused on the extractive column.

Despite the operational simplicity, extractive distillation presents an unusual behavior; for example, increasing reflux ratio does not always increase separation [5].

The issue of what a well-designed system has been the subject of several studies [7, 8, 9, 10 and 11]; all of them involving sensitivity analysis using a process simulator, which usually involves repeated simulations.

The optimization procedure proposed by Figueiredo et al. [12] makes use of the process simulator without the need to repeat a large number of experiments (simulations); however, it does not analyze the effects of the decision variables on separation.

Another option for optimization is to make use of Mixed Integer Nonlinear Programming – MINLP [13]; in this case, the procedure does not involve the use of a process simulator and the authors emphasize the fact that there is no need to run several simulations in an attempt to obtain the optimum condition. On the other hand, MINLP algorithms still have problems with robustness and convergence and require a good initial estimate [14].

Bruggemann and Marquardt [15], using non-linear analysis, proposed an approximate method, although this involves 15 steps, to determine the minimum amount of solvent to achieve separation; the procedure evaluates separation but only considers the extractive section.

Luyben [16] evaluates the effect of different types of solvents on the controllability of the separation process of the acetone/methanol system and emphasizes the importance of including the analysis of process controllability when choosing the solvent. However, he does not address the effect of solvent content throughout the column on the control process.

2. Problem Definition

In the classical approach, the reflux ratio (R), the solvent flowrate (S) and the number of stages (NSE) of the extractive section (the section between the solvent and azeotrope feed plates) are the variables used to analyze separation and energy consumption (Q_r): one variable is fixed, while the others have their values changed. Therefore, it is possible to construct three-dimensional graphs (response surface) of the types: $R \times S \times Q_r$, $R \times NSE \times Q_r$ or $S \times NSE \times Q_r$.

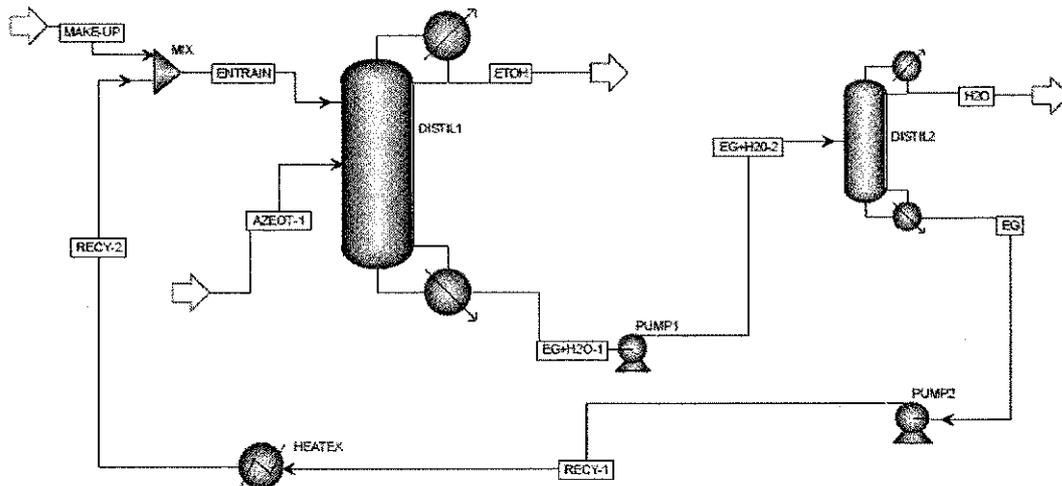


Figure 1 – Simplified diagram of the process used for dehydrating an aqueous ethanol mixture using ethylene glycol as solvent.

However, although this procedure leads to a large number of results, the conclusions are limited because the three variables (R , S and NSE) are not being considered simultaneously.

The inclusion of S in the evaluation of separation and energy consumption is based on its effect on the relative volatility of the components that constitute the azeotrope. Figure 2 shows the equilibrium curve on a solvent-free basis for the ethanol(ETOH)-water(H₂O)-ethylene glycol(EG) system; EG as solvent. As one can see in Figure 2, a significant shift of the azeotropic point is observed when the EG content is equal to 10%; the azeotrope disappears when the mole fraction of EG is above 50%.

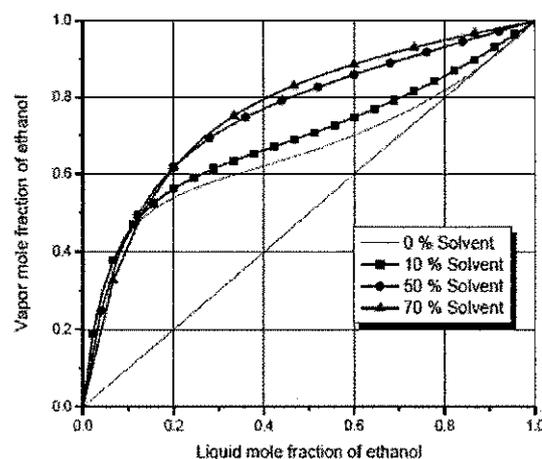


Figure 2 – Vapor-liquid equilibrium curve on a solvent-free basis for the ethanol(1)-water(2)-ethylene glycol(3) system at 1 bar.

The data presented in Figure 2 were obtained by calculating the bubble point using a flash distillation, so that the EG content is a function only of the S feeding the flash. Nevertheless, given that the distillate rate (D) is fixed, the EG content throughout the extractive distillation column is a function of S and R. Thus, depending on S and R, the EG content (and energy consumption) varies to a greater or lesser extent, while the specification at the top (ETOH) and the bottom (EG-H₂O) of the column will not necessarily change. Figure 3 is an example of this situation.

Figure 3a shows the typical composition profile (liquid phase) presented by extractive distillations columns, from which the three sections of the column may be clearly distinguished: the rectifying section, the extractive section and the stripping section. On the other hand, in Figure 3b, where the EG content in the extractive section is very low, the distinctions between the three sections of the column is not so remarkable.

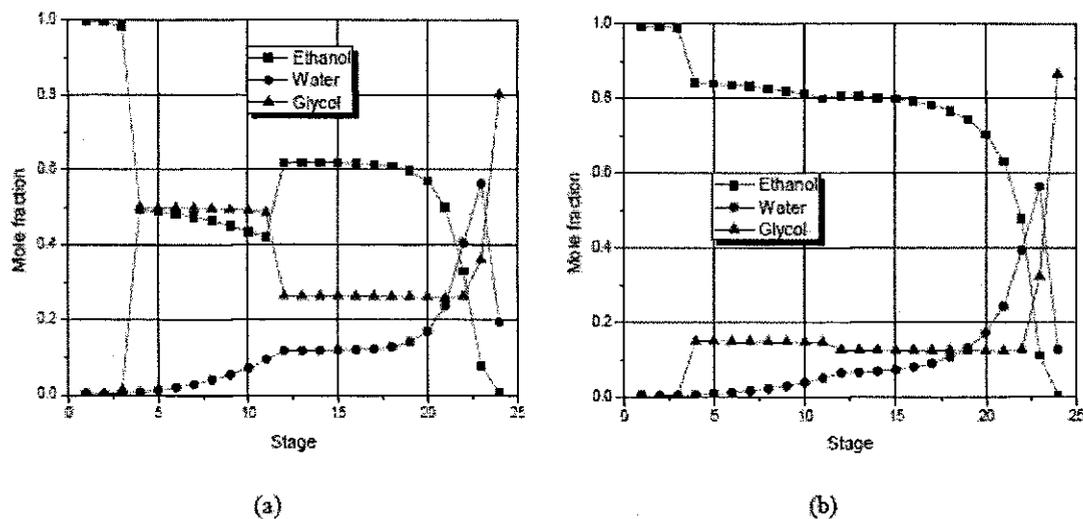


Figure 3 – Liquid phase composition profile, under different operating conditions, for the extractive distillation column presented in the process diagram in Figure 1. The stages are numbered from top to bottom.

In both cases of Figure 3, it can also be seen that the solvent (EG) content hardly varies in the extractive section: it remains approximately equal to 50 and 18%, respectively. This behavior is well known from the literature and happens due to the high boiling point of the solvent.

By using the solvent content (liquid phase) in the extractive section as the main parameter, more specifically at the solvent feed plate, this study seeks to evaluate the

separation and energy consumption (reboiler heat duty – the most expensive utility) of extractive distillations columns. The proposed approach enables the effect of the major decision variables to be evaluated simultaneously: R, S and NSE. Furthermore, it is possible to calculate the minimum solvent flowrate and the minimum energy consumption.

Dehydration of aqueous mixtures of ETOH using EG as solvent was chosen as a case study. However, the approach works for any chemical system that presents a minimum azeotrope, and can also be applied to thermally coupled extractive distillation columns [17 and 18].

3. Simulation of the Process

The extractive distillation column was simulated using the Aspen Plus[®] RadFrac routine. The efficiency of each tray was set at 100%. The top pressure was set at 1 bar, while the pressure drop for rest of column was fixed at 0.25 bar.

The vapor-liquid equilibrium (VLE) was calculated by a γ - ϕ approach. The activity coefficient γ in the liquid phase was calculated from the NRTL equation, which represents the effectiveness of the VLE of the ETOH-H₂O-EG system, as demonstrated by [19]. In order to calculate the fugacity coefficient ϕ for the correction of deviations from the vapor phase (despite the low value of the operating pressure of the column), the Redlich-Kwong equation was used.

Table 1 presents the data for the columns that were evaluated; the first column was set according to Meirelles et al. [20].

Given that the EG content (liquid phase) hardly varies in the extractive section (see Figure 3), its value in the solvent feed tray ($x_{EG}^{#Solv}$) was fixed. Having taken this

decision, to solve the problem, three options were considered: (i) to keep S constant, leaving R as the decision variable, (ii) to keep R constant, leaving S as the decision variable and (iii) to fix the top and bottom specifications, leaving S and R as decision variables.

Table 1 – Data from the extractive distillation columns.

Parameter	Column 1	Column 2
Azeotrope feed flowrate, kmol/s	100	100
Number of stages	24	50
Solvent feed stage	4	4
Azeotrope feed stage	12	25
Solvent feed temperature, K	353.15	353.15
Azeotrope feed temperature, K	313.15	313.15
Molar fraction of ETOH in azeotrope feed	0.85	0.85
Distillate flowrate, kmol/s	85	85
Molar fraction of EG in solvent feed	1.0	1.0

Options (i) and (ii) could result in products (top and bottom) that lie outside the specifications. Moreover, these two options generate a large number of results that need to be analyzed together, which makes it harder to draw more precise conclusions. Option (iii) generates far fewer results, which enables accurate conclusions to be drawn, and ensures that the top and bottom products will always be specified; this was the option chosen in this study.

Using the Design-Spec block in Aspen Plus[®], the EG content in the solvent feed tray ($x_{EG}^{#Solv}$), ETOH in the distillate (x_{ETOH}^{Top}) and ETOH in the bottom stream (x_{ETOH}^{Bot}) were specified on a molar basis:

$$0.20 \leq x_{EG}^{#Solv} \leq 0.80 \quad (1)$$

$$x_{ETOH}^{Top} = 0.995 \quad (2)$$

$$x_{ETOH}^{Bot} = 0.005 \quad (3)$$

Equation (1) shows the $x_{EG}^{#Solv}$ ranged from 20 (low) to 80% (high), in steps of 10%. This variable was included in a Sensitivity block so as to obtain a result for each specification value.

Later, to study the effect of NSE (extractive section size) also, the position of the azeotrope feed stage was included in the Sensitivity block cited. Figure 4 illustrates the main steps of the approach used in this study.

For all the simulations, the EG content in the distillate was below 500 ppm. From the results of simulations, it was observed that the minimum $x_{EG}^{#Solv}$ needed to achieve separation is nearly 20%, which can also be confirmed in Figure 2.

4. Process Analysis

Figure 5 shows the composition profile (liquid phase) for the column with 24 stages, for $x_{EG}^{#Solv}$ equal to 20 and 70% mole, as well as the results for the decision variables R and S, and the reboiler heat duty (Qr); in this case, the decision variable NSE was kept at a fixed value.

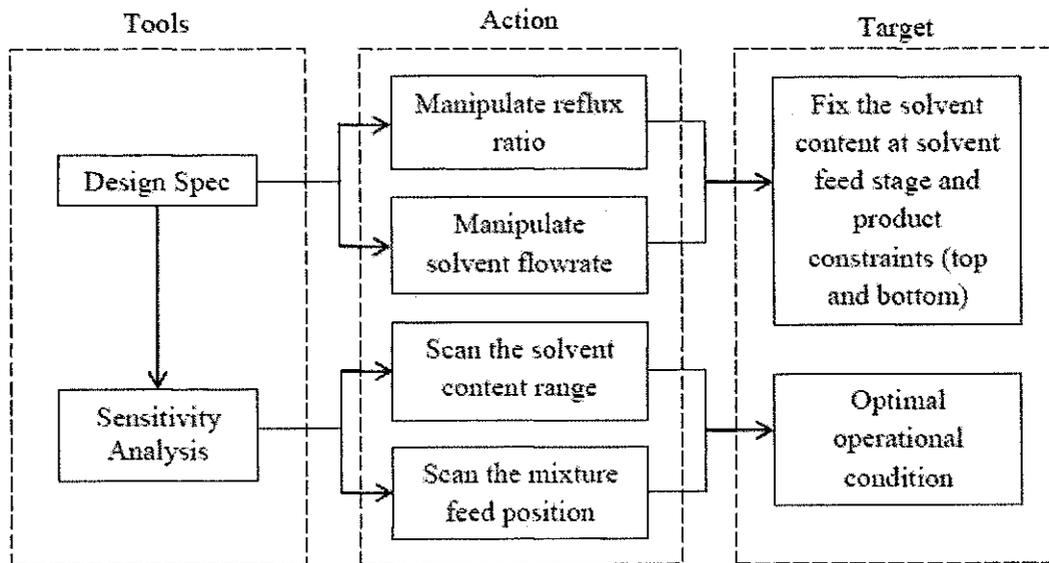


Figure 4 – Main step of the proposed approach.