



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**Efeito do Teor de Solvente sobre o Custo Anual Total,
Consumo Específico de Energia e Eficiência Termodinâmica
na Obtenção de Etanol Anidro via Destilação Extrativa:
Configurações Convencional e Termicamente Acoplada**

Karoline Dantas Brito

Campina Grande – PB, Março de 2014

Efeito do Teor de Solvente sobre o Custo Anual Total, Consumo Específico de Energia e Eficiência Termodinâmica na Obtenção de Etanol Anidro via Destilação Extrativa: Configurações Convencional e Termicamente Acoplada



Karoline Dantas Brito

Tese de doutorado apresentada à Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientadores: Prof. Romildo Pereira Brito
Prof. Luís Gonzaga Sales

Campina Grande – PB, Março de 2014



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

B862e

Brito, Karoline Dantas.

Efeito do teor de solvente sobre o custo anual total, consumo específico de energia e eficiência termodinâmica na obtenção de etanol anidro via destilação extrativa : configurações convencional e termicamente acoplada / Karoline Dantas Brito. – Campina Grande, 2014.

172 f. : il.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

"Orientação: Prof. Dr. Romildo Pereira Brito, Prof. Dr. Luís Gonzaga Sales".

Referências.

1. Destilação Extrativa.
 2. Sequências Termicamente Acopladas.
 3. Otimização.
 4. Consumo de Energia.
- I. Brito, Romildo Pereira.
II. Sales, Luís Gonzaga. III. Título.

CDU 66.048.62(043)

Efeito do Teor de Solvente sobre o Custo Anual Total, Consumo Específico de Energia e Eficiência Termodinâmica na Obtenção de Etanol Anidro via Destilação Extrativa: Configurações Convencional e Termicamente Acoplada

Karoline Dantas Brito

Tese apresentada em 28, 03, 14

Banca Examinadora:



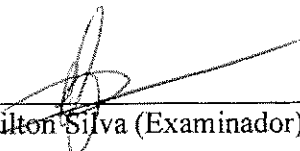
Romildo Pereira Brito (Orientador)



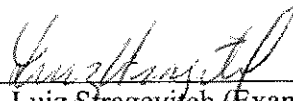
Luís Gonzaga Sales Vasconcelos (Orientador)



José Jailson Nicácio Alves (Examinador)



José Nilton Silva (Examinador)



Luiz Stragevitch (Examinador)



Maria Regina Wolf Maciel (Examinador)



Michel François Fossy (Examinador)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho (e todo o esforço envolvido) à minha filha, Sarah. Muito obrigada, minha princesa, por em tantos finais de semana ter compreendido minha ausência. Eu te amo.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Núbia e Romildo, meu irmão Romildinho e minha filha Sarah (a melhor companhia). Cada um a sua maneira, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

Aos professores Luís e Romildo pela paciência na orientação e incentivo que tornaram possível a conclusão desta tese.

As minhas melhores amigas: Marcella, por ter sido a melhor tutora e Conceição (a amizade mais antiga).

Aos colegas do LARCA, pelo incentivo e pelo apoio constantes.

Meus respeitosos agradecimentos pela contribuição da banca do exame de qualificação e pela participação dos membros da banca examinadora na defesa.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

BRITO, KAROLINE DANTAS. Efeito do Teor de Solvente sobre o Custo Anual Total, Consumo Específico de Energia e Eficiência Termodinâmica na Obtenção de Etanol Anidro via Destilação Extrativa: Configurações Convencional e Termicamente Acoplada. 2014. 172 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2014.

RESUMO

O processo mais empregado na separação da mistura etanol/água é a destilação extrativa usando etilenoglicol como solvente. A destilação extrativa é amplamente usada em processos químicos, embora seja responsável por significativas parcelas no consumo de energia de uma planta química. Um bem projetado sistema de destilação extrativa (design e ponto operacional ótimos) ainda é um desafio na área de síntese de processos. Essa lacuna é, parcialmente, devido aos problemas numéricos que surgem a partir do elevado número de equações não lineares e não convexas que representam o sistema de destilação extrativa. Apesar da relevância de algumas abordagens, o problema ainda necessita de uma metodologia que conceda soluções ótimas confiáveis e rápidas. Uma solução para contornar os obstáculos com os elevados consumos de energia é o uso de técnicas avançadas de intensificação de processos, como por exemplo, o uso de acoplamento térmico em sequências convencionais de destilação. Sequências de destilação termicamente acopladas são consideradas uma alternativa com potencial para reduzir elevados consumos de energia e custos com capital de sequências convencionais de destilação. Em ambas as sequências, a presença de várias correntes de reciclo dificulta a convergência da simulação destes processos. Neste trabalho, é apresentado um procedimento sistemático (baseado em um novo parâmetro, o teor de solvente na alimentação do estágio de alimentação do solvente) que permite que a simulação de tais sequências seja realizada sem problemas de convergência. Além disso, o procedimento realiza uma análise de sensibilidade que permite encontrar o ponto operacional ótimo de cada sequência. Usando o procedimento proposto, as sequências convencional e termicamente acoplada foram comparadas. Considerando o ponto operacional ótimo de cada sequência, a sequência termicamente acoplada consome menos energia. Mas, esta sequência tem maior efeito *remixing* e, conseqüentemente, menor eficiência termodinâmica. O custo anual total de cada configuração foi avaliado em termos de custo com utilidades e custo com investimento. Do ponto de vista econômico, a sequência termicamente acoplada a um retificador lateral de destilação extrativa é mais atrativa que a sequência convencional.

Palavras-Chave: Destilação Extrativa, Sequências Termicamente Acopladas, Otimização, Consumo de Energia.

BRITO, KAROLINE DANTAS. **Effect of Solvent Content on the Total Annual Cost, Specific Energy Consumption and Thermodynamic Efficiency in Anhydrous Ethanol Production via Extractive Distillation: Conventional and Thermally Coupled Sequences.** 2014. 172 p. Thesis (Chemical Engineering Doctorate) – Federal University of Campina Grande, Paraíba, 2014.

ABSTRACT

The most popular process for the ethanol/water separation is extractive distillation using ethylene glycol as solvent. Extractive distillation is used widely in a number of processes, but its high-energy consumption is the major disadvantage. Designing economically optimal extractive distillation sequence is still a challenge in the area of process synthesis. This is partially due to the numerical problems arising from the large number of nonlinear equations and strong non-convexities. Although there are some interesting and successful approaches, the problem still requires suitable solution methodology. An innovative solution to overcome the drawback of energy intensive extractive distillation process is using advanced process intensification, such as thermally coupled distillation columns. Thermally coupled distillation sequences are considered a valid alternative in order to reduce the energy demand and the capital cost of conventional distillation sequences. In both cases, the presence of a large number recycle streams slows down the simulation, making convergence difficult. In this work, we present a very straightforward procedure (based on a new parameter, the solvent content in solvent feed stage of the extractive column) that enables simulation of these systems in such a way that they can be simulated without convergence problems. Besides that, the procedure makes a sensitivity analysis that enable find the optimum global operation point of each sequence considered here. Using the proposed procedure, the thermally coupled sequence is compared with the conventional extractive sequence. The main operation parameters were calculated so that purity of ethanol was specified. Considering the optimum operational point of each sequence, thermally coupled sequence is less energy intensive. But, thermally coupled sequence has a higher *remixing* effect and hence lower thermodynamic efficiency. The economics of the extractive distillation configurations are evaluated in terms of capital investment and energy costs. The economics of the two alternative processes show that the total annual cost of the thermally coupled extractive distillation sequence is substantially smaller than that of the conventional extractive distillation sequence.

Keywords: Extractive Distillation, Thermally Coupled Sequences, Optimization, Energy Consumption.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	10
INTRODUÇÃO	10
1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO	11
1.2. OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DA TESE	15
1.3. CONTRIBUIÇÕES	16
CAPÍTULO 2	18
REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1 DESTILAÇÃO EXTRATIVA	19
2.2 PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE DE UMA DESTILAÇÃO EXTRATIVA	23
2.3 ACOPLAMENTO TÉRMICO DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO	26
2.4 EFEITO <i>REMIXING</i>	29
2.5 EFICIÊNCIA TERMODINÂMICA	32
2.6 AVALIAÇÃO ECONÔMICA	35
2.7 CONCLUSÃO	37
CAPÍTULO 3	39
MODELAGEM MATEMÁTICA	39
3.1 INTRODUÇÃO	40
3.2 EQUILÍBRIO DE FASES	41
3.3 MODELO TERMODINÂMICO: <i>NRTL</i>	44
3.4 EQUAÇÕES <i>MESH</i>	45
3.5 ALGORITMO DE CONVERGÊNCIA: <i>INSIDE-OUT</i>	47
3.6 FERRAMENTA 1: <i>DESIGN SPECIFICATION</i>	48
3.7 FERRAMENTA 2: <i>SENSITIVITY ANALYSIS</i>	50
3.8 CONCLUSÃO	51
CAPÍTULO 4	52
METODOLOGIA	52
4.1 PROCEDIMENTO DE ANÁLISE PARA UM PROCESSO COMPLETO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA	53
4.2 SIMULAÇÃO DO PROCESSO	59
4.2.1 <i>SEQUÊNCIA CONVENCIONAL DA DESTILAÇÃO EXTRATIVA</i>	60
4.2.2 <i>SEQUÊNCIA TCEDS-SR</i>	63
4.3 CÁLCULO DA EFICIÊNCIA TERMODINÂMICA	65
4.4 CÁLCULO DOS ESTIMATIVAS DE CUSTOS	67
4.4.1 <i>CUSTO CAPITAL</i>	68
4.4.2 <i>CUSTO OPERACIONAL</i>	71
4.5 CONCLUSÃO	73
CAPÍTULO 5	74
RESULTADOS E DISCUSSÕES	74
5.1 ANÁLISE DAS PRINCIPAIS VARIÁVEIS DE DECISÃO	75

5.2	AVALIAÇÃO DO EFEITO <i>REMIXING</i> E DA EFICIÊNCIA TERMODINÂMICA	83
5.3	AVALIAÇÃO ECONÔMICA	89
5.4	CONCLUSÃO	93
<u>CAPÍTULO 6</u>		94
CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS		94
<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>		98
<u>APÊNDICES</u>		112
APÊNDICE 1		113
<i>ARTIGO ACEITO NA REVISTA "CHEMICAL ENGINEERING COMMUNICATIONS"</i>		113
APÊNDICE 2		134
<i>ARTIGO A SER SUBMETIDO</i>		134
APÊNDICE 3		159
<i>ARQUIVOS M-FILE PARA CÁLCULO DA EFICIÊNCIA TERMODINÂMICA.</i>		159
APÊNDICE 4		164
<i>ARQUIVOS M-FILE PARA CÁLCULO DO CUSTO ANUAL TOTAL.</i>		164

Capítulo 1

Introdução

1.1. Contextualização

A destilação é o processo de separação mais empregado nas indústrias química e petroquímica (DELGADO *et al.*, 2012; GIL *et al.*, 2012; MODLA, 2013; LEI e CHEN; 2013). Esta importância se deve à sua ampla capacidade em separar as mais diferentes misturas. Por outro lado, as colunas de destilação são os maiores consumidores de energia de uma planta. O Departamento de Energia dos Estados Unidos estima que há mais de 40 mil colunas de destilação na América do Norte que consomem aproximadamente 40% da energia total usada para operar refinarias e plantas químicas (DOE, 2001). Soave e Feliu (2002) afirmam que processos de destilação são responsáveis por consumir 3% da energia total do planeta.

Além da desvantagem de apresentar alto consumo de energia, se a mistura apresentar comportamento não ideal em relação ao equilíbrio de fases, poderá haver formação de azeótropo, o que impede a separação dos componentes através da destilação convencional. Neste caso, a destilação extrativa e azeotrópica são os processos mais utilizados para promover a separação, apesar do surgimento de outras tecnologias ao longo dos últimos anos, como a destilação *pressure swing*, destilação usando peneiras moleculares e destilação usando membranas porosas. No entanto, a produção em larga escala limita o emprego de tais tecnologias (LEI e CHEN; 2013).

Um dos casos de estudo mais considerados nas pesquisas envolvendo a separação de misturas azeotrópicas é a desidratação do etanol, devido à sua importância industrial (MARTÍNEZ *et al.*, 2011; BESSA *et al.*, 2012; GIL *et al.*, 2012; JEONG *et al.*, 2012; KISS e SUSZWALAK, 2012; MÁRQUEZ *et al.*, 2013, ERRICO *et al.*, 2013; FIGUEIRÊDO *et al.*, 2014;). Etanol e água formam azeótropo de mínimo a 78°C e 1 atm, com uma composição molar de 89% de etanol.

Desde a publicação do trabalho de Lynn e Hanson (1986), a destilação extrativa usando etilenoglicol como solvente é a tecnologia mais eficiente do ponto de vista econômico para obtenção de etanol anidro. Recentemente, pesquisas têm sugerido o uso do glicerol como solvente (HERREROS *et al.*, 2011; GIL *et al.*, 2012; FRANCO *et al.*, 2013) pois a “quebra” do azeótropo etanol/água é realizada com mais facilidade; no entanto, o glicerol é um solvente que apresenta ponto de ebulição extremamente alto (290°C), indicando o uso de colunas operando a vácuo (maior investimento de capital, incluindo custo com refrigeração para resfriamento da

corrente de topo da coluna de recuperação). Desta forma, a destilação extrativa usando etilenoglicol como solvente ainda é o processo mais utilizado para promover a separação etanol/água (MEIRELLES, 1992; BRITO e MACIEL, 1995; DIAS *et al.*, 2008; BASTIDAS *et al.*, 2010; KISS e SUSZWALAK, 2012; ERRICO e RONG, 2012; OJEDA *et al.*, 2013).

Na destilação extrativa, um terceiro componente com alto ponto de ebulição (normalmente chamado de solvente) deve ser adicionado à mistura para alterar o equilíbrio líquido-vapor, modificando de forma diferente o coeficiente de atividade de cada um dos componentes que formam a mistura inicial. O sistema convencional de destilação extrativa consiste de duas colunas de destilação: a coluna extrativa, que tem a função de “quebrar” o azeótropo através da adição do solvente; e a coluna de recuperação que tem como função a obtenção do solvente para ser reciclado para a coluna extrativa.

Um bem projetado sistema de destilação extrativa consiste essencialmente de duas etapas: 1) a escolha de um solvente; 2) a busca pelo *design* e condições operacionais mais apropriadas (UTAIWAN *et al.*, 2008; FIGUEIRÊDO *et al.*, 2011). As duas etapas estão intrinsicamente relacionadas com o objetivo do processo da destilação extrativa: obter produtos dentro da especificação e com menor custo do ponto de vista econômico (investimento e utilidades). Mesmo com a primeira etapa executada, a segunda não compreende uma tarefa fácil. A inclusão da alimentação de solvente adiciona mais graus de liberdade na busca pelo cenário ótimo: além das tradicionais variáveis de decisão (ou manipuladas) de uma coluna de destilação convencional (razão de refluxo, número de estágios, localização e vazão da alimentação da mistura), a localização e a vazão da alimentação de solvente também devem ser incluídas na formulação do problema (BRUGGERMANN e MARQUARDT, 2004; UTAIWAN *et al.*, 2011; LUYBEN, 2013). O sistema de equações que representam uma coluna de destilação é não linear e, no caso da destilação extrativa, a busca pelo *design* e ponto de operação ótimo consiste em resolver um sistemas com propriedades não-convexas e não-monotônicas, ou seja, o sistema apresenta vários ótimos locais (DUENAS *et al.*, 2011).

Neste sentido, diversas estratégias têm sido propostas para encontrar o cenário ideal do processo de destilação extrativa (BLACK e DITSLER, 1972; LYNN e HANSON, 1986; MEIRELLES, 1992; BRUGGERMANN e MARQUARDT, 2004; GIL *et al.*, 2008; UTAIWAN *et al.*, 2008; FARKAS *et al.*, 2008; EMHAMED, 2008; KOSSACK *et al.*, 2008; BRAVO *et al.*, 2010; BRAVO *et al.*, 2010; UTAIWAN, 2011; FIGUÊIREDO *et al.*, 2011; DUENAS *et al.*,

2011; LASTARI *et al.*, 2012; BESSA *et al.*, 2012; SHIRSAT *et al.*, 2013; OJEDA, *et al.*, 2013). Estas estratégias incluem o uso de simuladores, regras heurísticas, análise de sensibilidade, técnicas de otimização, métodos gráficos, planejamento fatorial e, mais recentemente, métodos estocásticos.

Uma das estratégias mais difundidas na busca pelo *design* ótimo de um sistema de destilação extrativa consiste em usar a técnica de otimização Programação Não Linear Inteira Mista (MINLP). No entanto, o método tem propriedades de convergência local (resultando em ótimos locais), apresenta problemas de convergência numérica, necessita de boas estimativas iniciais e requer elevado esforço computacional. O fato de o método possuir convergência local dificulta ainda mais a busca pelo ponto ótimo, pois o espaço das possíveis soluções de um sistema de destilação extrativa é consideravelmente alto (BRAVO *et al.*, 2010; OJEDA *et al.*, 2013).

Recentemente, um trabalho publicado por Figueirêdo *et al.* (2014) incluiu um novo parâmetro na análise, o teor de etilenoglicol na região extrativa; mais especificamente, no prato de alimentação do solvente. O uso deste parâmetro permitiu encontrar o intervalo das soluções possíveis que necessariamente irá contemplar o ponto ótimo global de operação. Embora não tenham considerado a coluna de recuperação e o reciclo de solvente no estudo, a análise de sensibilidade neste parâmetro representa uma alternativa na busca pelo ótimo global (*design* e condição operacional) de sistemas de destilações extrativas.

Ainda no sentido de mitigar o elevado consumo de energia em destilações, a concepção de novas sequências de destilação tem sido motivo de investigação por parte de vários pesquisadores (TRIANAFYLLOU e SMITH, 1993; HERNÁNDEZ e JIMÉNEZ, 1996; AGRAWAL e FIDKOWSKI, 1998; CABALLERO e GROSSMANN, 2004; HALVORSEN e SKOGESTAD, 2004; RAMÍREZ e JIMÉNEZ, 2004; HERNÁNDEZ *et al.*, 2006; KIM, 2006; CORONA *et al.*, 2010; ERRICO e RONG, 2012; KISS e SUSZWALAK, 2012; NAVARRO *et al.* 2012; ERRICO *et al.*, 2013; MARQUÉZ *et al.*, 2013; OJEDA *et al.*, 2013; SHIRSAT *et al.*, 2013). Uma das propostas mais estudadas é o uso de sequências termicamente acopladas, às quais são obtidas através da interconexão de correntes de processo (uma na fase vapor e a outra na fase líquida) entre duas colunas. Cada interconexão substitui um condensador ou um refeedor de uma das colunas, o que pode resultar até 30% de economia no consumo de energia.

De acordo com a literatura consultada, uma das vantagens do uso de acoplamentos térmicos é o aumento da eficiência termodinâmica, em relação às sequências convencionais de destilação. Vários estudos indicam que a baixa eficiência de sequências convencionais de destilação é causada pelo efeito *remixing*, (uma “diluição” do componente com volatilidade intermediária no componente mais pesado) uma fonte direta de irreversibilidade que está presente na separação de misturas com mais de dois componentes. O uso de sequências termicamente acopladas reduz (ou elimina) este efeito, aumentando a eficiência termodinâmica (TRIANTAFYLLOU e SMITH, 1992; DUNNEBIER E PANTELIDES, 1999; HERNÁNDEZ e JIMÉNEZ, 1999; HERNÁNDEZ *et al.*, 2003; DWIVEDI *et al.*, 2013). Por outro lado, alguns trabalhos indicam que apesar da redução do consumo energético, a eficiência termodinâmica de sequências de destilação termicamente acopladas é penalizada em relação às sequências convencionais (FINN, 1996; AGRAWAL e FIDKOWSKI, 1998). Portanto, ainda há divergências no que diz respeito à eficiência termodinâmica das sequências que fazem uso de acoplamentos térmicos. Além disso, os estudos que relacionam o efeito *remixing* com eficiência termodinâmica ainda são incipientes (LING *et al.*, 2011; MÉNDEZ *et al.*, 2013).

A maior parte dos trabalhos publicados usando o conceito de acoplamento térmico envolve a separação de misturas ternárias de hidrocarbonetos, as quais apresentam comportamento próximo da idealidade. Nos últimos anos, este conceito tem sido aplicado com sucesso em destilações reativas (HERNÁNDEZ *et al.*, 2009; MANRIQUE *et al.*, 2011; DELGADO *et al.*, 2012), em misturas abrangendo quatro ou mais componentes (CABALLERO e GROSSMANN, 2004; CÁRDENAS e al, 2005; NAVARRO *et al.*, 2012; DWIVEDI *et al.*, 2013), e mais recentemente, em misturas azeotrópicas.

O primeiro trabalho a propor uma sequência de destilação extrativa termicamente acoplada foi o de Guerra *et al.* (2008). Os autores usaram um procedimento de otimização heurístico, com objetivo de comparar, do ponto de vista de econômico, do consumo de energia e da eficiência termodinâmica, as configurações convencional e termicamente acoplada da destilação extrativa. De acordo com os autores, foram alcançadas reduções no consumo de energia e no custo anual total de até 30%, quando comparada à configuração convencional, além de melhorias na eficiência termodinâmica.

Após o trabalho de Guerra *et al.* (2008), o número de trabalhos relacionados ao conceito de acoplamento térmico em destilação extrativa ainda é limitado (WANG *et al.*, 2010; ERRICO

e RONG, 2012; KISS e SUSZWALAK, 2012; MODLA, 2013). Em se tratando da configuração termicamente acoplada a um retificador lateral, os estudos são ainda mais escassos (HERNÁNDEZ, 2008; DUENAS *et al.*, 2011; LONG e LEE, 2012).

1.2. Objetivos e Organização da Tese

A dificuldade em se obter a condição operacional ótima de um processo de destilação extrativa é o ponto de partida inicial deste trabalho. A inclusão do teor de solvente como novo parâmetro de análise indica avanços nesta linha de pesquisa e, neste sentido, um procedimento de análise baseado no teor de solvente foi desenvolvido para o sistema convencional da destilação extrativa (incluindo coluna de recuperação e reciclo de solvente).

Embora diversos trabalhos consultados mostrem vantagens das sequências termicamente acopladas em relação às sequências convencionais, o fato da separação de misturas azeotrópicas apresentarem comportamento não trivial requer cuidado na escolha da melhor configuração. As incertezas no uso de acoplamentos térmicos em destilações extrativas resultam na ausência de implementações industriais até o presente momento, o que motiva o aprofundamento nos estudos sobre estas configurações. Desta forma, o procedimento de análise desenvolvido foi estendido para a configuração termicamente acoplada a um retificador lateral da destilação extrativa.

Este trabalho de tese tem como objetivo geral comparar as configurações convencional e acoplada a um retificador lateral do processo da destilação extrativa. Esta comparação é realizada sempre em relação ao teor de solvente e considerando vários aspectos, que representam os objetivos específicos do trabalho: 1) Comparar o comportamento qualitativo e quantitativo das principais variáveis de decisão (razão de refluxo, vazão de solvente, carga térmica dos referedores); 2) Comparar a eficiência termodinâmica de cada sequência estudada, levando em consideração o efeito *remixing*; 3) Comparar o custo anual total (investimento e utilidades) de cada sequência. Devido à sua importância industrial, o estudo de caso considerado foi a desidratação do etanol.

No Capítulo 2, uma revisão bibliográfica sobre os principais aspectos tratados neste trabalho de tese são delineados, o que inclui as estratégias na busca pelo cenário ótimo de processos de destilação extrativa e o uso de acoplamentos térmicos em sequências de destilação. Os trabalhos mais relevantes incluindo o estudo do efeito *remixing* e eficiência termodinâmica

também serão discutidos. Ao final do capítulo, são apresentados os métodos mais utilizados para calcular o custo anual total.

No Capítulo 3 são apresentadas a modelagem matemática de colunas de destilação, a termodinâmica do equilíbrio de fases e os métodos numéricos usados.

No Capítulo 4 o procedimento de análise é desenvolvido para cada uma das sequências avaliadas. Os detalhes envolvidos nas simulações são explicitados e os cálculos da eficiência termodinâmica e do custo anual total das duas sequências apresentados.

O Capítulo 5 apresenta os principais resultados obtidos a partir do uso do procedimento desenvolvido, onde as discussões, interpretações e análises são delineadas. Uma análise individual das principais variáveis de decisão é efetuada para cada sequência. As duas configurações são comparadas do ponto de vista do consumo de energia, do efeito *remixing*, da eficiência termodinâmica e do custo anual total. O objetivo desse capítulo é confrontar de forma rigorosa o desempenho de cada configuração.

1.3. Contribuições

As contribuições dessa tese de doutorado são no sentido de melhorar a busca pela condição operacional ótima de processos de destilação extrativa: configurações convencional e termicamente acopladas. Os pontos principais do trabalho são: i) o desenvolvimento de um procedimento para análise de processos de destilação extrativa e, ii) a comparação rigorosa das configurações convencional e termicamente acoplada.

Usando análise de sensibilidade, o uso do procedimento permitiu encontrar o ótimo global do processo completo (configurações convencional e termicamente acoplada), sem necessidade de usar métodos gráficos (que geralmente apresentam resultados qualitativos) ou técnicas de otimização (que normalmente apresentam problemas de convergência), o que incluiu responder às questões:

- a) Qual o mínimo custo anual total (TAC)?
- b) Qual o mínimo consumo específico de energia (SEC)?
- c) Qual vazão de solvente para a mínima TAC?
- d) Qual a razão de refluxo para a mínima TAC?
- e) Qual vazão mínima de solvente para a separação?

f) Qual a mínima razão de refluxo para a separação?

A partir da localização do ótimo global, foi possível realizar uma comparação rigorosa entre as configurações convencional e termicamente acopladas. Essa comparação incluiu o consumo energético, a eficiência termodinâmica e a relação entre o efeito *remixing* e a eficiência termodinâmica.

Capítulo 2

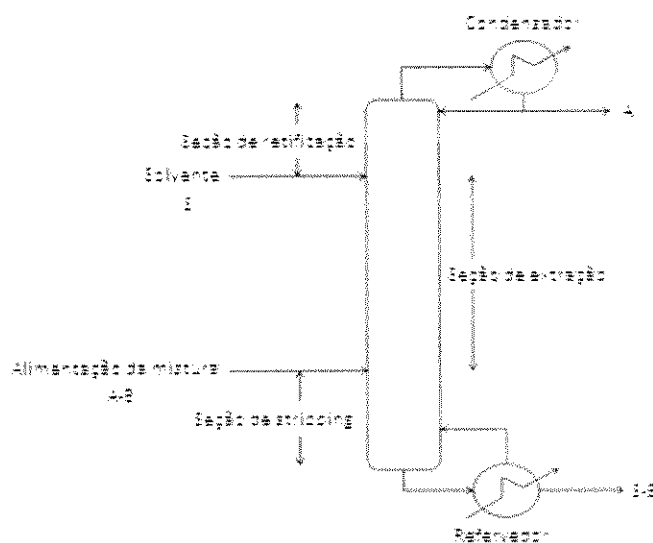
Revisão da Literatura

2.1 Destilação Extrativa

A destilação extrativa é um processo usado para “quebrar” o azeótropo formado com misturas que apresentam comportamento não ideal em relação as fase líquida (principalmente) e vapor. Neste caso, um terceiro componente é adicionado para modificar os coeficientes de atividade de cada espécie, o que altera a volatilidade relativa entre os componentes presentes na mistura, de modo que é possível obter produtos praticamente puros. É importante frisar que não deve haver formação de novo azeótropo e nem de segunda fase líquida, como ocorre na destilação azeotrópica (BLACK e DITSLER, 1972; LEE e PAHL, 1985; GRASSI, 1992; KNAPP e DOHERTY, 1994; LEI *et al.*, 2003; LANGSTON *et al.*, 2005; GIL *et al.*, 2008; GIL *et al.*, 2012).

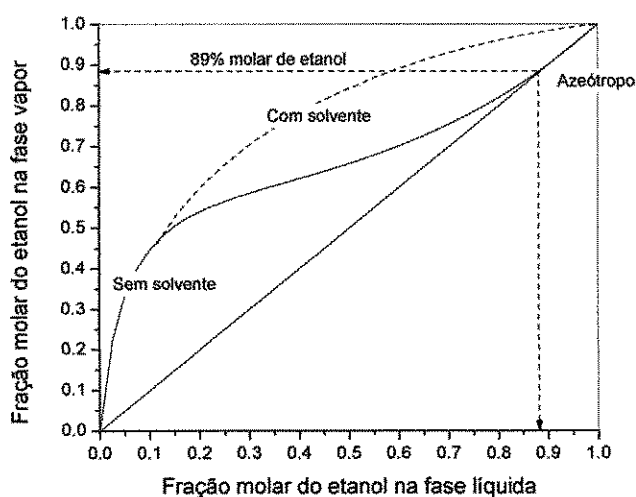
O terceiro componente (normalmente chamado de solvente) é uma substância com alto ponto de ebulição, que deve ser adicionado próximo ao topo da coluna para garantir a sua presença em toda a extensão do equipamento. Com a adição do solvente, a coluna passa a ter três seções (retificação, extração e exaustão) como mostra o fluxograma da Figura 2.1 (GRASSI, 1992; KNAPP e DOHERTY, 1994; BRUGGERMANN e MARQUARDT, 2004; LEI *et al.*, 2004; FIGUEIRÊDO *et al.*, 2011; HERREROS *et al.*, 2011; UTAIWAN *et al.*, 2011; LASTARI *et al.*, 2012).

Figura 2.1 Fluxograma de uma coluna de destilação extrativa.



Uma das maiores aplicações do processo de destilação extrativa é a produção do etanol anidro (FIGUEIRÊDO *et al.*, 2014; OJEDA *et al.*, 2013, MARQUÉZ *et al.*, 2013; ERRICO *et al.*, 2013; KISS e SUSZWALAK, 2012), cuja dificuldade se deve à existência de um azeótropo de mínimo na mistura etanol/água em concentração molar de 89% de etanol, à 1 atm. A Figura 2.2 mostra a influência do solvente na eliminação do azeótropo, resultando na alteração da curva de equilíbrio líquido-vapor.

Figura 2.2 Equilíbrio líquido-vapor de um sistema etanol-água-solvente.

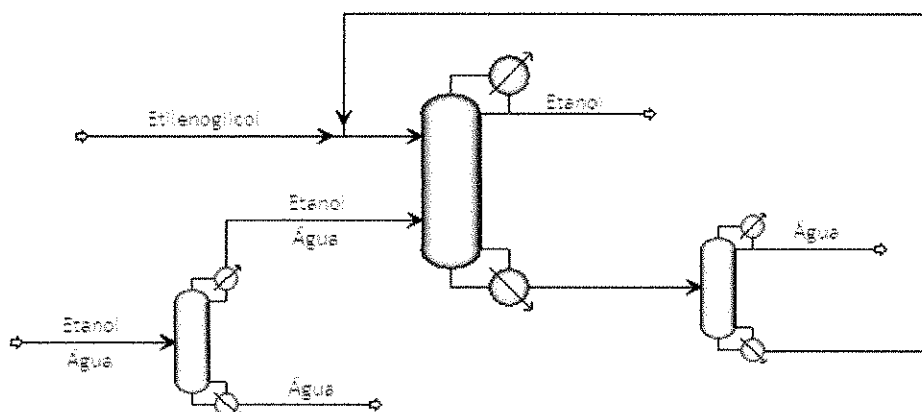


Vários solventes têm sido empregados para produzir etanol anidro; entretanto, os mais utilizados são o etilenoglicol e o glicerol. A destilação extrativa utilizando etilenoglicol como solvente mostra-se a mais economicamente viável para utilização em larga-escala, pelo fato de o etilenoglicol possuir ponto de ebulição menor que o glicerol (MEIRELLES, 1992; DIAS *et al.*, 2009; GIL *et al.*, 2012; KISS e SUSZWALAK, 2012; ERRICO *et al.*, 2013; OJEDA *et al.*, 2013; MARQUÉZ *et al.*, 2013, FIGUEIRÊDO *et al.*, 2014).

A configuração de um processo completo da destilação extrativa para obtenção do etanol anidro contém três colunas, como mostra a Figura 2.3 (MARTÍNEZ *et al.*, 2011; ERRICO e RONG, 2012; ERRICO *et al.*, 2013; MARQUÉZ *et al.*, 2013; OJEDA *et al.*, 2013; SHIRSAT *et al.*, 2013). A primeira coluna é a coluna pré-concentradora com a finalidade de retirar a maior parte da água na alimentação (destilação simples). O produto de topo da coluna pré-concentradora (próximo do ponto azeotrópico da mistura etanol/água) é alimentado em uma coluna de destilação

extrativa, cujo solvente também deve ser simultaneamente adicionado. A presença do solvente altera a volatilidade relativa entre o etanol e a água, direcionando o etanol para o topo da coluna e a mistura água/solvente para a base. O produto de base da coluna extrativa é enviado para a coluna de recuperação, onde a água pura é obtida no destilado e o solvente puro na base da coluna. A corrente de base é reciclada de volta para a coluna de destilação extrativa para uso contínuo.

Figura 2.3 Sequência completa do processo de destilação para obtenção do etanol anidro



Do ponto de vista energético, o “gargalo” de todo processo para obtenção de etanol anidro é a coluna de destilação extrativa, que requer elevadas quantidades de energia para “quebrar” o azeótropo (entre 50 e 80% da energia envolvida no processo completo), o que justifica a necessidade de aperfeiçoar este processo para minimizar o seu consumo de energia (LEE e PAHL, 1985; RAVAGNANI *et al.*, 2010; KISS e SUSZWALAK, 2012; ERRICO *et al.*, 2013; OJEDA *et al.*, 2013).

Em geral, para minimizar o consumo de energia de uma coluna de destilação é necessário encontrar o seu *design* e ponto de operação ótimos, o que pode compreender várias etapas: a otimização da pressão da coluna, da temperatura das alimentações, da razão de refluxo, número de estágios e a localização e vazão da alimentação da mistura a ser separada. A inclusão do solvente acrescenta mais graus de liberdade ao modelo matemático do processo: além das variáveis citadas, também devem ser consideradas a vazão e a localização da alimentação do solvente (GRASSI, 1992; GIL *et al.*, 2008; LUYBEN, 2013). Portanto, o *design* e a otimização de uma coluna de destilação extrativa apresentam maior dificuldade quando comparada a uma

coluna de destilação simples (KNIGHT e DOHERTY, 1986; BRUGGERMANN e MARQUARDT, 2004).

Se a coluna de recuperação e o reciclo de solvente forem incluídos na formulação do problema, o desafio é ainda maior: economia na coluna extrativa pode resultar em elevados consumos de energia na coluna de recuperação (LASTARI *et al.*, 2012; LUYBEN, 2013). Assim, o cenário ótimo de uma coluna extrativa isolada pode ser diferente quando o processo completo é considerado.

Outra forma de contornar os obstáculos envolvendo elevados consumos de energia consiste em modificar o *layout* de sequências convencionais de destilação, como é o caso da integração de processos e o uso de acoplamentos térmicos. A integração energética de processos consiste basicamente em trocar energia entre correntes de processo (quentes e frias), o que reduz o fornecimento global de energia.

No entanto, questões operacionais podem inviabilizar a integração de um processo, por exemplo, a ocorrência de *fouling* (entupimento) no refeedor ou a limitação de fluxos de calor a jusante do processo. Em tais casos, o processo deve ser operado de forma não integrada, e oportunidades para reduzir o consumo de energia surgem a partir de modificações nas configurações convencionais de sequências de destilação. Neste contexto, o uso de acoplamentos térmicos em sequências de destilação tem atraído cada vez mais a atenção dos pesquisadores para atenuar os elevados consumos de energia em processos de destilação. Segundo a literatura, reduções de até 30% são alcançadas quando acoplamentos térmicos são realizados em sequências convencionais de destilação (BRAVO *et al.*, 2010; HALVORSEN e SKOGESTAD, 2011; KISS e SUZWALAK, 2012; BESSA *et al.*, 2012; MARQUÉZ *et al.*, 2013).

É importante mencionar que, embora a ênfase deste trabalho seja para a destilação extrativa, outras tecnologias para “quebrar” azeótropos têm sido propostas ao longo dos últimos anos. Entre as mais investigadas estão a destilação azeotrópica, destilação com membranas, destilação com peneiras moleculares e destilação *pressure swing* (LEI, LI e CHEN, 2003; KAMINSKI *et al.*, 2008; KISS e SUSZWALAK, 2012; LEI e CHEN, 2013; OJEDA *et al.*, 2013).

Entretanto, conforme citado anteriormente, a destilação extrativa com etilenoglicol é a mais adequada para produzir etanol anidro em larga escala. Os tópicos 2.2 e 2.3 apresentam os

trabalhos mais relevantes envolvendo as estratégias usadas na busca pelo cenário ideal de um processo de destilação extrativa e o uso de acoplamentos térmicos em sequências de destilação.

2.2 Procedimentos de Análise de uma Destilação Extrativa

Na busca pelo *design* e ponto de operação ótimo de um processo de destilação extrativa, o engenheiro deve ter em mente que o objetivo é alcançar produtos dentro da especificação de pureza, consumindo a menor quantidade de energia possível. Nesse sentido, as variáveis (de decisão) que mais influenciam nesse objetivo devem ser definidas. Em geral, essas variáveis são: razão de refluxo (R), vazão de solvente (S), número de estágios da coluna e localização dos estágios de alimentação do azeótropo e do solvente (FIGUEIRÊDO *et al.*, 2011). Quando a coluna de recuperação é levada em consideração, o número de variáveis a ser considerada é ainda maior. Portanto, determinar o *design* e ponto de operação ótimos de um processo completo da destilação extrativa não consiste em uma tarefa simples, pois o espaço das possíveis soluções é amplo. Além disso, o sistema de equações que representa o sistema de destilação extrativa possui várias características que dificultam ainda mais a tarefa: é não linear, possui variáveis discretas e contínuas, não possui convexidade e é não-monotônico (FARKAS *et al.*, 2008; BRAVO *et al.*, 2010; DUENAS *et al.*, 2011; OJEDA *et al.*, 2013).

Para contornar os obstáculos envolvidos na busca pelo *design* e ponto de operação ótimos, várias metodologias têm sido propostas nos últimos anos. Estas metodologias podem incluir o uso de simuladores, métodos gráficos, análise de sensibilidade, técnicas de otimização, planejamento experimental, métodos heurísticos e métodos estocásticos (BLACK e DITSLER, 1972; LYNN e HANSON, 1986; MEIRELLES, 1992; BRUGGERMANN e MARQUARDT, 2004; GIL *et al.*, 2008; UTAIWAN *et al.*, 2008; FARKAS *et al.*, 2008; EMHAMED, 2008; KOSSACK *et al.*, 2008; BRAVO *et al.*, 2010; BRAVO *et al.*, 2010; UTAIWAN, 2011; FIGUÊIREDO *et al.*, 2011; DUENAS *et al.*, 2011; LASTARI *et al.*, 2012; BESSA *et al.*, 2012; SHIRSAT *et al.*, 2013; OJEDA, *et al.*, 2013).

A Programação Não Linear Inteira Mista (MINLP) tem sido largamente usada como técnica de otimização em sistemas de destilação extrativa (EMHAMED *et al.*, 2008; FARKAS *et al.*, 2008; KOSSACK *et al.*, 2008; HERREROS *et al.*, 2011). Esta técnica de otimização decompõe o problema em duas sub-otimizações: primeiramente, a otimização das variáveis

discretas (número de estágios e localização das alimentações) é realizada; após o *design* ótimo encontrado ser fixado, procede-se com a segunda sub-otimização, que consiste em otimizar as variáveis contínuas usando técnicas de otimização para problemas não lineares (NLP). Entretanto, diversos problemas têm sido encontrados com o uso do MINLP: exige boa estimativa inicial, considera apenas uma única função objetivo, apresenta problemas graves de convergência numérica, é computacionalmente intensivo e possui convergência local (BRAVO *et al.*, 2010; DUENAS *et al.*, 2011; OJEDA *et al.*, 2013).

Outra técnica de otimização usada para resolver problemas de processos de destilação extrativa é a Programação Sequencial Quadrática (SQP) (FIGUEIRÊDO *et al.*, 2011; KISS e SUSZWALAK, 2012), que apresenta uma sólida base matemática, além de bom desempenho computacional, e tem-se mostrado como um dos mais eficientes para resolver problemas de otimização fortemente não lineares com restrição. No entanto, também é uma técnica de convergência local, além disso, não é possível captar as propriedades das variáveis discretas e contínuas que um problema de destilação extrativa possui. Desta forma, normalmente, os pesquisadores recorrem a análises de sensibilidade para otimizar as variáveis discretas.

O uso de softwares comerciais, tais como Aspen Plus[®] e Hysys, tem sido uma alternativa cada vez mais frequente na busca por cenários ótimos de processos de destilação extrativa. Além de simular processos, estes softwares possuem ferramentas que permitem realizar análise de sensibilidade (UTAIWAN *et al.*, 2011; GIL *et al.*, 2012; LASTARI *et al.*, 2012; LI e BAI, 2012).

Vários pesquisadores têm proposto métodos gráficos (Pedersen e Gani, 2004; Burggermann e Marquardt, 2004) para determinar a estimativa inicial para ser utilizada em técnicas mais rigorosas, como é o caso do MINLP. O mais difundido é o proposto por Bruggemann e Marquardt (2004) que propuseram um método gráfico baseado na análise não linear dos mapas *pinch* e na extensão do *Rectification Body Method* (RBM) para a determinação da quantidade mínima necessária de energia. Como resultado, os autores encontraram a vazão mínima de solvente e a razão de refluxo correspondente. O RBM originalmente é um método desenvolvido para destilação convencional, que permite encontrar a razão de refluxo mínima e o mínimo custo de energia, além de testar a viabilidade da separação desejada. Como o método é gráfico, não há garantia de precisão. Além disso, quando o número de componentes da mistura é maior que quatro, a visualização gráfica torna-se difícil e/ou inviável. Adicionalmente, o cálculo dos pontos *pinch* é computacionalmente intensivo.

O uso de métodos estocásticos tem progredido nas aplicações em processos de destilação extrativa (RAMANATHAN *et al.*, 2001; BRAVO *et al.*, 2010; DUENAS *et al.*, 2011; RUIZ *et al.*, 2011; MODLA, 2013; OJEDA *et al.*, 2013). Métodos de busca estocástica são algoritmos de otimização que incorporam elementos probabilísticos para diversificar e intensificar o espaço de busca das variáveis de decisão. Além disso, a aleatoriedade pode fornecer o ímpeto necessário para que a solução mova-se para longe de um ótimo local e alcance o ótimo global. No entanto, não há garantia de que o ótimo global seja encontrado. Além disso, métodos estocásticos são computacionalmente intensivos, o que dificulta o uso destes métodos na indústria.

Não menos importante, os métodos heurísticos também são usados na busca pelo cenário ótimo de processos de destilação extrativa (MARTÍNEZ *et al.*, 2011; LUYBEN, 2013). Estes métodos baseiam-se no julgamento de engenharia e experiência do engenheiro/pesquisador. Inevitavelmente, o uso de “tentativa e erro” é comum nesses métodos.

Independente da metodologia utilizada, a formulação do problema tem impacto direto em sua resolução. Por exemplo, se o *design* estiver fixo e o solvente definido, as estratégias mais usadas consistem basicamente em: 1) Fixar S e considerar R a variável de decisão (ou manipulada); 2) Fixar R e considerar S a variável de decisão (ou manipulada); 3) Fixar as composições de topo e base e considerar S e R como variáveis de decisão. As opções 1) e 2) poderiam resultar em produtos fora da especificação de pureza. Além disso, essas duas opções geram um número muito grande de resultados para serem analisados, dificultando conclusões mais precisas.

Recentemente, Figueirêdo *et al.* (2014) apresentaram um procedimento sistemático para encontrar o *design* e ponto ótimo de operação de uma coluna de destilação extrativa. Este procedimento considera a opção (3), que gera menos resultados, possibilitando conclusões mais precisas e com a garantia de que os produtos de topo e base estarão sempre especificados. Os autores se utilizaram do fato de que qualquer coluna de destilação extrativa possui um teor de solvente praticamente constante ao longo da região extrativa, e consideraram este teor como um parâmetro auxiliar para garantir solução única para a coluna de destilação extrativa. Segundo os autores, os problemas de convergência numérica desapareceram. Além disso, uma análise de sensibilidade usando esse parâmetro permite encontrar o ponto ótimo. A metodologia foi aplicada apenas para a coluna extrativa e, conforme citado anteriormente, um processo de

destilação extrativa com bom desempenho (pureza e energia) depende tanto da coluna extrativa, quanto da coluna de recuperação (LASTARI *et al.*, 2012; LUYBEN, 2013).

2.3 Acoplamento Térmico de Colunas de Destilação

O uso de diferentes configurações de colunas de destilação pode resultarem reduções substanciais no consumo de energia em comparação às configurações convencionais de destilação. Em particular, os sistemas de destilação termicamente acoplados têm recebido uma atenção especial dos pesquisadores, pois se mostraram eficientes na redução do consumo de energia (alcançando até 30%). Além disso, a economia no consumo de energia irá provocar a redução no diâmetro de colunas de destilação, pois a necessidade de menor energia implica em baixas vazões de refluxo, ou seja, redução do vazões de líquido e vapor (AGRAWAL, 1996; DUNNEBIER e PANTELIDES, 1999; HERNÁNDEZ *et al.*, 2002; CABALLERO E GROSSMANN, 2004; BRAVO *et al.*, 2010; CORONA *et al.*, 2010; MANRIQUE *et al.*, 2011; DELGADO *et al.*, 2012; KISS e SUSZWALAK, 2012; MODLA *et al.*, 2013; DWIVEDI *et al.*, 2013).

Em 1949, Wrigth patenteou a primeira sequência de destilação termicamente acoplada conhecida como coluna de parede dividida (*dividing wall column*, DWC). No entanto, não foram relatadas implementações práticas, provavelmente por causa do baixo preço do barril de petróleo naquela época. Em 1965, Petlyuk publicou um estudo termodinâmico completo sobre uma configuração termicamente acoplada (coluna de Petlyuk) e enfatizou ainda mais as reduções energéticas que acoplamentos térmicos podem trazer às sequências convencionais de destilação. Mais uma vez, a falta de métodos confiáveis para o *design* e as preocupações relacionadas à operação e controle dessas novas configurações não estimularam às suas implementações industriais (CABALLERO e GROSSMANN, 2004; HERNÁNDEZ, 2008; CORONA *et al.*, 2010; DELGADO *et al.*, 2012).

Em 1978, Tedder e Rudd apresentaram uma comparação completa do custo anual total de oito configurações de destilação, incluindo a sequência convencional, a sequência com retirada lateral e a sequência termicamente acoplada. Os autores concluíram que as sequências termicamente acopladas podem resultarem reduções significativas no consumo de energia quando comparadas à configuração convencional.

A introdução do conceito de "configuração termodinamicamente equivalente" (KAIBEL, 1988; AGRAWAL e FIDKOWSKI, 1998;), o aprofundamento deste conceito (AGRAWAL e FIDKOWSKI, 1998; AGRAWAL, 2000; CABALLERO & GROSSMANN, 2003) e a melhoria nas estratégias de controle (WOLF e SKOGESTAD, 1995; HALVORSEN e SKOGESTAD, 1997; HERNÁNDEZ e JIMÉNEZ, 1999; HALVORSEN e SKOGESTAD, 2004; DWIVEDI *et al.*, 2013) estabeleceram as sequências termicamente acopladas como uma alternativa realista aos modelos convencionais.

Em 1985, motivado pela crise do petróleo, a BASF alcançou a primeira implementação bem-sucedida de uma coluna com acoplamento térmico, com redução nos custos de energia e capital. Atualmente, mais de 60 colunas termicamente acopladas estão espalhadas pelo mundo, sendo a BASF, Sasol, UHDE e MONTZ as maiores detentoras desta tecnologia (SCHULTZ *et al.*, 2002; LING *et al.*, 2011; DELGADO *et al.*, 2012).

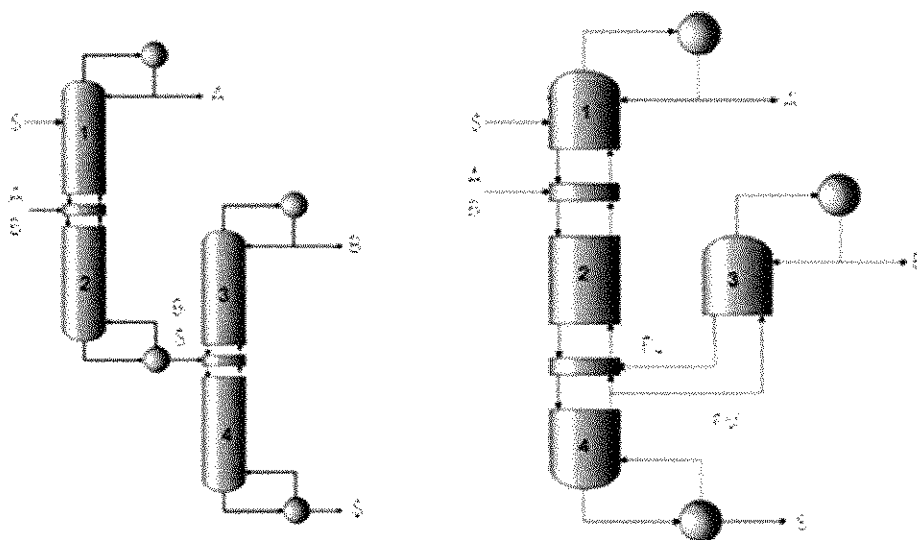
Desde então, uma série de configurações tem sido propostas. A maior parte destas configurações é direcionada para a separação de misturas ternárias (FIDKOWSKI e KROLIKOWSKI, 1986; ALATLQ e LUYBEN, 1986; GLINOS e MALONE, 1988; HERNÁNDEZ e JIMÉNEZ, 1996 e 1999; HALVORSEN e SKOGESTAD, 1999; SHAH e KOKOSSIS, 2001 e 2002). Nos últimos anos alguns trabalhos propõem sequências de destilação acopladas termicamente para separar misturas com mais de três componentes (CABALLERO e GROSSMANN, 2004; GROSSMANN *et al.*, 2012; HERNÁNDEZ *et al.*, 2005; SKOGESTAD e HALVORSEN, 2011; SKOGESTAD *et al.*, 2013) e em destilações reativas (HERNÁNDEZ *et al.*, 2009; MANRIQUE *et al.*, 2011; DELGADO *et al.*, 2012).

Essencialmente, as configurações termicamente acopladas mais importantes são obtidas a partir das sequências convencionais, representadas pela sequência direta e indireta. A sequência direta dá origem ao acoplamento térmico com retificador lateral (*side-rectifier*) e a sequência indireta ao acoplamento térmico com *stripper* lateral (*side-stripper*); em ambas, o acoplamento térmico é parcial. Além dessas configurações, também há a coluna de Petlyuk e a coluna com parede dividida (DWC), onde o acoplamento térmico é total. Em todos os casos (acoplamento térmico total e parcial) o objetivo é: aproveitar a energia contida em uma corrente de vapor (ou líquido) que é retirado de outra coluna, o que elimina a necessidade de um trocador de calor (refervedor ou condensador). Desta forma, é possível reduzir o consumo de energia e os

custos com capital (AGRAWAL, 1996; CABALLERO eGROSSMANN, 2004; SANGAL *et al.*, 2013; DWIVEDI *et al.*, 2013).

A maior parte das atenções voltadas para o acoplamento térmico é direcionada para o caso de misturas ternárias ideais envolvendo hidrocarbonetos. Apenas em 2008, Guerra *et al.* (2008) propuseram uma nova configuração para o processo de destilação extrativa usando conceitos de acoplamento térmico parcial, alcançando redução em torno de 30% no consumo de energia em relação à sequência convencional. O *design* desta configuração foi obtido usando uma conexão térmica na fase vapor entre a coluna extrativa e a coluna de recuperação, o que elimina o refeedor da segunda coluna da sequência convencional. Além disso, uma parte da seção da coluna de recuperação (seção 4) é movida para a base da coluna extrativa, como mostra a Figura 2.4. Esta configuração é conhecida como coluna de destilação extrativa termicamente acoplada a um retificador lateral (TCEDS-SR). Após a obtenção da nova configuração, um procedimento de otimização heurística foi usado para minimizar a carga térmica do único refeedor da sequência TCEDS-SR.

Figura 2.4 a) Destilação extrativa convencional eb) Destilação extrativa termicamente acoplada a um retificador lateral.



O trabalho de Guerra *et al.* (2008) é relevante, pois foi o primeiro a propor o uso de colunas termicamente acopladas para o processo de destilação extrativa. Entretanto, diversos pontos não foram explorados, por exemplo:

- i. Foi avaliada a posição do estágio de alimentação do solvente. Mas, de acordo com Figueirêdo *et al.* (2014), a região de retificação de uma coluna de destilação extrativa tem pouca influência sobre a separação e o consumo de energia; a maior influência é da região extrativa e, nesse ponto, é mais relevante avaliar a posição do estágio da alimentação do azeótropo.
- ii. As simulações não consideraram a integração térmica entre a corrente de solvente recuperado e a corrente de azeótropo, bem como o make-up e o reciclo de solvente
- iii. A comparação entre as duas configurações foi realizada para a mesma razão entre as vazões de solvente e de azeótropo, o que pode não ser o ponto ótimo para cada uma das configurações.
- iv. O procedimento de otimização proposto é de tentativa e erro, e não considerou simultaneamente as variáveis de decisão.

Neste sentido, embora a ideia de usar acoplamento térmico em sequências convencionais de destilação extrativa apresente potencial, a ideia ainda é incipiente, de modo que é precipitado apontar a TCEDS-SR como substituto da configuração convencional. Futuras implementações industriais requerem aprofundamento desta tecnologia, bem como estratégias mais robustas e eficientes para otimizar o *design* e ponto de operação da nova sequência.

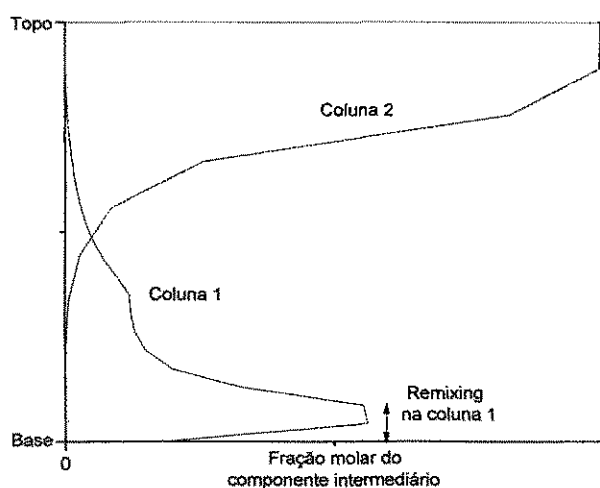
2.4 Efeito *Remixing*

Um dos trabalhos mais relevantes sobre acoplamento térmico de colunas de destilação é o de Triantafyllou e Smith (1992), pois além de desenvolverem um procedimento para encontrar o *design* e ponto de operação ótimos, os autores também apresentaram uma explicação prática (e bem aceita) para a alta eficiência de colunas Petlyuk: a redução do efeito *remixing*.

Em uma sequência convencional de colunas de destilação na separação de misturas ternárias, a composição do componente com ponto de ebulição intermediário alcança um máximo em algum ponto da coluna e depois decresce (pois não é removido) até determinado valor. Se a sequência for indireta, este decréscimo ocorre próximo ao topo da coluna; se a sequência for direta, o decréscimo ocorre próximo à base da coluna principal (Figura 2.5). Triantafyllou e Smith denominaram este comportamento de efeito *remixing*: após alcançar um máximo na composição, ocorre uma diluição do componente de volatilidade intermediária no

componente menos volátil. Para purificar outra vez o componente de volatilidade intermediária é necessária mais energia na coluna a jusante da coluna principal. O efeito *remixing* é fonte de irreversibilidades no processo de destilação e está presente em qualquer coluna de destilação destinada a separar misturas com multicomponentes (DUNNEBIER e PANTELIDES, 1999; HERNÁNDEZ e JIMÉNEZ, 1999; RAMÍREZ e JIMÉNEZ; 2004; HERNÁNDEZ et al., 2005; KIM, 2006; DELGADO *et al.*, 2012; DWIVEDI *et al.*, 2013).

Figura 2.5 Efeito *remixing* numa sequência convencional direta.



Com a utilização apropriada de uma coluna Petlyuk (valores ótimos para a vazão da corrente de vapor e de líquido), a extração da corrente que interliga a coluna principal e a coluna secundária (pré-fracionador) deve ocorrer no ponto máximo da composição do componente de volatilidade intermediária (Figura 2.6), evitando sua “diluição” no componente menos volátil, como mostra a Figura 2.7 (EMTIR, 2002; RAMÍREZ e JIMÉNEZ; 2004).

Em alguns casos, nem sempre a extração no máximo da composição do componente de volatilidade intermediária corresponde ao menor consumo de energia (RAMIRÉZ e JIMENÉZ, 2004), como mostra a Figura 2.8. Neste caso, ocorre apenas uma redução do efeito *remixing*.

Figura 2.6 Perfil de composição na fase líquida do componente com ponto de ebulição intermediário.

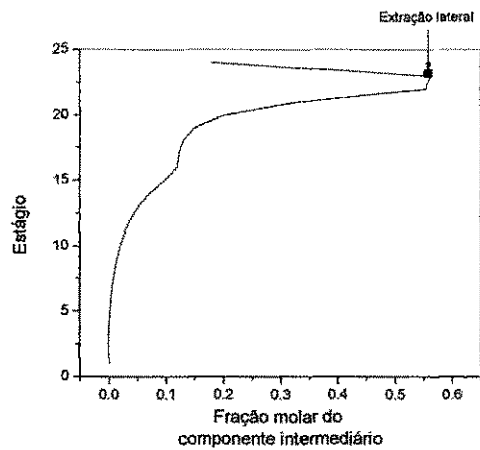


Figura 2.7 Efeito *remixing* em uma coluna Petlyuk (Adaptado de Emtir, 2002).

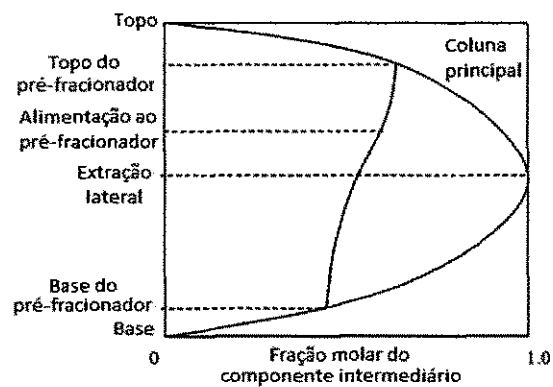
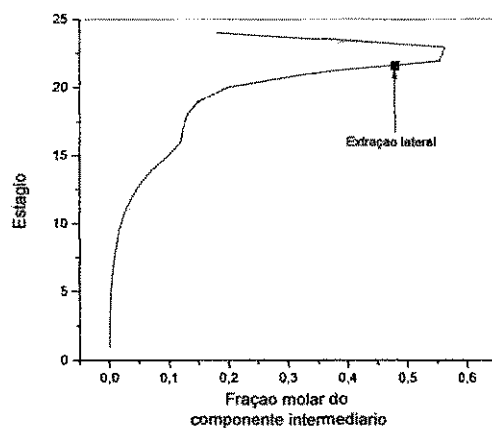


Figura 2.8 Perfil de composição na fase líquida do componente com ponto de ebulição intermediário.



Triantafyllou e Smith propuseram suas ideias na separação de misturas ternárias ideais em uma coluna de Petlyuk e, desde então, vários autores também afirmaram que o sucesso das sequências acopladas é devido à redução do efeito *remixing* (DUNNEBIER e PANTELIDES, 1999; HERNANDÉZ e JIMENÉZ, 1999; EMTIR, 2002; RAMIRÉZ e JIMENÉZ, 2004; HERNANDÉZ *et al.*, 2005; KIM, 2006; ISOPESCU *et al.*, 2008, ERRICO, 2008; DELGADO *et al.*, 2012; DWIVEDI *et al.*, 2013). Assim como outros autores, Guerra *et al.* (2008) também afirmaram que a ineficiência de sequências convencionais de destilação extrativa era provocada pelo efeito *remixing*, e que este poderia ser eliminado com o uso de acoplamentos térmicos.

Na literatura consultada foram encontrados apenas dois trabalhos aprofundando o estudo do efeito *remixing* (LING *et al.*, 2011; MÉNDEZ *et al.*, 2013), ambos considerando misturas ideais. O estudo do efeito *remixing* na separação de misturas azeotrópicas não foi encontrado na literatura.

2.5 Eficiência Termodinâmica

Em se tratando de eficiência de processos químicos, dois tipos de eficiências podem ser definidos: a eficiência energética ou eficiência em relação à Primeira Lei; e a eficiência exérgica, resultado da combinação da Primeira e Segunda Leis. A eficiência energética leva em conta apenas os aspectos quantitativos de energia, enquanto que a eficiência exérgica leva em conta a qualidade da energia envolvida. A utilização da eficiência exérgica permite diferenciar as perdas para o ambiente das irreversibilidades internas, além, de refletir o verdadeiro desempenho de um equipamento com base no limite máximo imposto pela Primeira e Segunda Lei. Existem, por exemplo, conversões de energia que são altamente destruidoras de exergia, embora uma análise energética indique que sejam altamente eficientes na conversão de energia, sendo um caso muito comum o aquecedor elétrico.

O consumo específico energia (SEC) é um indicador termodinâmico para mensurar a eficiência energética de processos, de acordo com a Primeira Lei. O SEC avalia os insumos energéticos necessários para produzir um determinado bem ou serviço e nesse caso, a energia que entra no sistema é mensurada em unidades termodinâmicas convencionais e a energia que sai do sistema em unidades físicas, por exemplo, energia que entra /tonelada de produto. A energia

que entra geralmente é medida em joules. A seguir, o segundo tipo de eficiência (a exergética) é delineada em detalhes.

Em uma coluna de destilação, energia é fornecida em níveis de temperatura mais elevados através do refeedor e rejeita a maior parte do calor através do condensador, em níveis de temperatura menores, realizando então a separação da mistura. O custo excessivo para realizar tal separação é resultado das irreversibilidades que ocorrem durante o processo (DEMIREL, 2004).

Irreversibilidades são criadas sempre que uma força motriz leva à ocorrência de um processo, como por exemplo, a diferença de temperatura levando a uma transferência de calor, ou diferença de composição levando a uma transferência de massa. No caso da transferência de calor associado ao condensador e ao refeedor, as irreversibilidades são causadas pela diferença de temperatura entre a corrente a ser vaporizada (ou condensada) e as utilidades disponíveis para tal. Essas irreversibilidades podem ser reduzidas através do uso de utilidades a uma temperatura mais próxima das correntes no topo e fundo da coluna. No caso extremo, esta diferença de temperatura pode ser nula, levando, entretanto a uma área infinita nos trocadores (MAIA, 2001).

O efeito *mixing* representa uma fonte de irreversibilidade em um processo de destilação, que surge a partir da mistura de fluidos com diferentes composições e temperaturas. Isto pode acontecer no estágio de alimentação, no topo ou na base, quando o fluido retorna à coluna, e também no interior da coluna quando existe uma diferença de composição entre os estágios vizinhos (HALVORSEN, 2001). Outra fonte de ineficiência em destilação é o efeito *remixing*, descrito no tópico anterior.

As irreversibilidades de um processo estão diretamente relacionadas à geração de entropia e diversas pesquisas utilizam os princípios da termodinâmica para minimizar essa geração. A combinação das Leis da Termodinâmica pode identificar e quantificar a fonte de irreversibilidades. A combinação dos princípios da termodinâmica resulta na análise exergética (DEMIREL, 2004).

A Primeira Lei determina a variação líquida de energia do sistema, mas não deixa claro se toda a energia envolvida será transformada em trabalho. De fato, sabe-se que a energia envolvida em um sistema só será completamente convertida em trabalho quando não houver irreversibilidades durante o processo, o que só acontece quando a geração de entropia é zero; este é o caso ideal. Em casos reais, sempre há fontes de irreversibilidades, de modo que, nem toda a

energia é convertida em trabalho. A Segunda Lei leva este fato em consideração, e permite quantificar o real trabalho realizado por um sistema, ou seja, a quantidade real de energia que está sendo eficientemente usada. Neste sentido, surge o conceito de eficiência termodinâmica de acordo com a Segunda Lei (ou eficiência exergética), que na forma mais simplificada seria a razão entre o trabalho real e o trabalho máximo.

Avaliar a eficiência termodinâmica de colunas não é uma tarefa nova, mas com o desenvolvimento de configurações com acoplamento térmico, a inclusão desta análise para avaliar o desempenho das novas configurações tornou-se quase que obrigatória.

Em 1992, Triantafyllou e Smith afirmaram que, para a maioria das separações, as configurações completamente acopladas (a de Petlyuk, por exemplo) eram termodinamicamente mais eficientes do que os arranjos convencionais. No entanto, até aquele momento, nenhum estudo sistemático havia sido realizado para comprovar tal afirmação.

Em 1987, Finn percebeu que apesar do menor consumo de energia em sequências termicamente acopladas à um retificador ou *stripper* lateral, as sequências direta e indireta de destilação apresentavam eficiências termodinâmicas superiores. No entanto, anos mais tarde (1996) o mesmo autor concluiu que a eficiência entre as configurações acopladas e convencionais eram similares.

Carlberg e Westerberg (1989) desenvolveram uma abordagem baseada nos métodos de Underwood para analisar a sequência de Petlyuk. Eles concluíram que a configuração de Petlyuk era mais favorável com respeito à Primeira Lei e menos favorável com respeito à Segunda Lei. Em outras palavras, a sequência de Petlyuk tem a vantagem de exigir menor quantidade de energia, mas a diferença de temperatura que existe entre o condensador e o refeedor é tão grande que torna o custo com utilidades excessivamente alto.

Agrawal e Fidkowski (1998) perceberam, então, que havia a necessidade de realizar um estudo sistemático sobre a eficiência termodinâmica de configurações acopladas. Para realizar tal tarefa, consideraram misturas com diferentes volatilidades relativas e alimentações com diferentes composições. Cinco configurações de colunas de destilação (Petlyuk, convencional direta e indireta, acopladas a um retificador e *stripper* lateral) foram comparadas do ponto de vista das Leis da Termodinâmica; as misturas azeotrópicas, no entanto, não foram incluídas neste estudo. Os autores perceberam que a eficiência termodinâmica de uma sequência de destilação depende da composição da alimentação e, por este motivo, deixaram claro que é difícil elaborar

regras para escolher a melhor sequência para separar uma determinada mistura. Para uma escolha acertada, os autores sugerem que a melhor solução é recorrer aos cálculos de balanço de massa, energia e eficiência termodinâmica.

Apesar destas divergências, a maior parte dos trabalhos publicados usando sequências termicamente acopladas para separar misturas ternárias e misturas quaternárias afirma que melhorias na eficiência termodinâmica são alcançadas (HERNÁNDEZ *et al.*, 2003; HERNÁNDEZ *et al.*, 2005; MUNOZ *et al.*, 2007). No entanto, pouca atenção é dada às misturas azeotrópicas. No trabalho de Guerra *et al.* (2008) foi mostrado que a sequência termicamente acoplada (TCEDS-SR) era termodinamicamente mais eficiente que a configuração convencional, e associou esse resultado à redução do efeito *remixing*.

O fato de misturas azeotrópicas apresentarem comportamento não trivial aliado às divergências sobre eficiência termodinâmica de sequências termicamente acopladas indica que novos estudos devem ser realizados para ampliar a compreensão de sequências termicamente acopladas da destilação extrativa.

É importante mencionar que no caso de colunas de destilação, outro tipo de eficiência pode ser mencionado, a eficiência de estágios. Este tipo de eficiência leva em conta as transferências de massa que ocorrem no estágio e que o afasta da condição de idealidade. Esta eficiência não é discutida neste trabalho, pois uma eficiência de Murphee de 100% foi considerada. Segundo Junqueira (2010), a comparação entre resultados da modelagem de equilíbrio sem e com a introdução de eficiência revelou diferenças significativas no que se refere à composição e condições de correntes de saída e dos perfis de temperatura, entretanto o consumo de energia dos refeedores das colunas não apresentou diferenças significativas com a inclusão da eficiência.

2.6 Avaliação Econômica

Uma forma de avaliar o desempenho econômico de um processo é através de critérios expressos por funções do tipo lucro ou custo. Problemas de simulação, dimensionamento e otimização podem fazer uso destes critérios para garantir uma tomada de decisão acertada (PERLINGEIRO, 2005). Por exemplo, a avaliação econômica concede mais subsídio ao

engenheiro para escolher, a partir de um conjunto de configurações de determinado processo, a melhor possível.

A avaliação econômica de um processo pode ser realizada em diferentes fases: desde a sua concepção, na obtenção de estimativas preliminares dos custos, que somente norteiam o engenheiro, até a fase final, quando as estimativas dos custos devem ser bastante precisas.

Na fase inicial do desenvolvimento de um processo, a precisão das estimativas dos custos depende basicamente da quantidade de detalhes considerados ou negligenciados; quanto mais detalhes incluídos no cálculo das estimativas, mais precisas elas serão, e maior será o custo calculado (TURTON *et al.*, 2003).

Existem diversos meios para estimar os custos de uma planta química, sendo os métodos *shortcut* apresentados por Douglas (1988) e Turton *et al.* (2003) os que possuem maior confiabilidade devido à elevada quantidade de dados de custos dos equipamentos disponíveis na elaboração das correlações. A maior parte literatura consultada que realizou análise econômica, fez uso de uma das duas opções citadas (EMTIR e ETOUMI, 2009; SUN *et al.*, 2010; CORONA *et al.*, 2010; LI e BAI, 2012; GHORBANI *et al.*, 2012; MASOUMI e KADKHODAIE, 2012; LUYBEN, 2013; MODLA, 2013). É importante lembrar que ambos os autores aperfeiçoaram as correlações desenvolvidas muitos anos antes por Guthrie (1969).

Guthrie (1969) reuniu dados de custos de diversos equipamentos de plantas industriais (42 plantas no total). Os preços dos equipamentos foram obtidos a partir de fornecedores em um determinado ano. A partir do custo original no ano base em que foram obtidos os dados de custos dos equipamentos, é possível obter o custo do equipamento para o ano de interesse, bastando incluir um índice de correção de inflação às correlações. Os índices mais utilizados são o *Marshall and Swift Equipment*(M&S) e o *Chemical Engineering Plant Cost Index*CEPCI. Independentemente do índice utilizado, os resultados obtidos são semelhantes(DOUGLAS, 1988; TURTON *et al.*, 2003).

Em 1988, Douglas publicou várias correlações tendo como base o ano de 1968 e usou o índice de correção M&S para o ano de interesse. Anos depois, Turton *et al.* (2003) atualizaram as correlações tendo como base o ano de 2001, e o índice de correção utilizado foi o CEPCI. De fato, as duas abordagens para estimar os custos dos equipamentos correspondem a um aperfeiçoamento das correlações desenvolvidas por Guthrie (1969), que

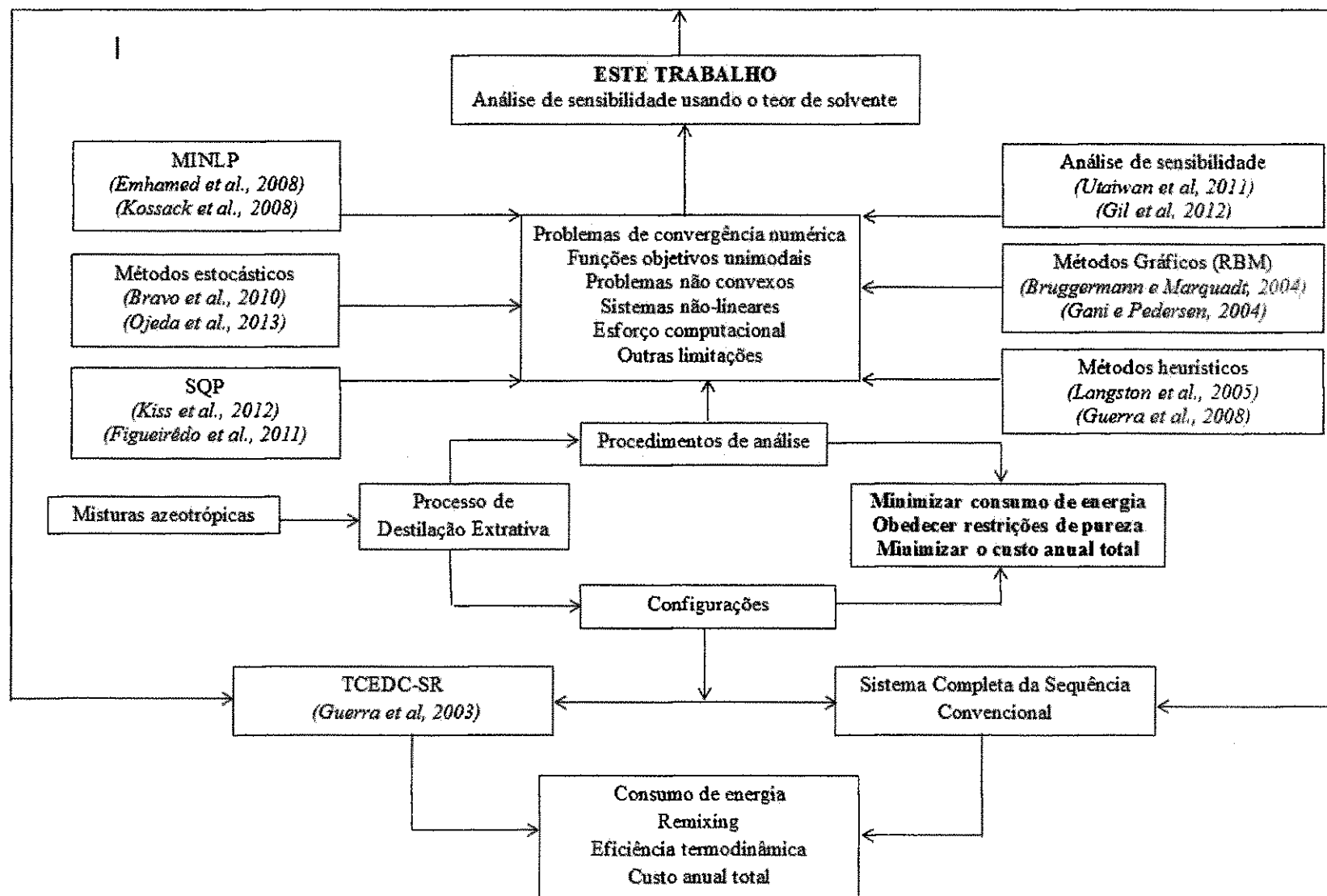
acabaram tornando-se ultrapassadas, pois aconteceram mudanças significativas nas contribuições relativas ao custo de fabricação e material da maioria dos processos (FRARE *et al.*, 2006).

Uma comparação entre as correlações de Douglas (1988) e Turton *et al.* (2003) foi realizada por Medeiros *et al.* (2010), considerando vários equipamentos para estimar seus custos. A diferença entre os custos calculados por ambas as abordagens foi de no máximo 10%. Portanto, embora as correlações de Turton *et al.* (2003) sejam as mais recentes, não há motivos para abandonar os métodos *shortcut* desenvolvidos por Douglas (1988). Neste sentido, nesta tese de doutorado optou-se por usar as correlações de Douglas para estimar os custos com equipamentos e utilidades para viabilizar o cálculo do custo anual (TAC).

2.7 Conclusão

Para concluir este capítulo, um mapa mental envolvendo os tópicos comentados anteriormente é mostrado na Figura 2.9. Este mapa mental está organizado de acordo com os pontos mais relevantes para a execução deste trabalho de tese.

Figura 2.9 Mapa Mental da Revisão Bibliográfica.



Capítulo 3

Modelagem Matemática

3.1 Introdução

Décadas atrás, modelar a separação de uma mistura multicomponente em uma coluna de destilação simples era uma tarefa árdua. Mesmo com o uso do método *McCabe-Thiele* (o mais simples de todos), a tarefa exigia uma série de engenheiros trabalhando em conjunto para resolver analiticamente os balanços de massa prato-a-prato. Além disso, uma série de hipóteses era usada para viabilizar a modelagem manualmente.

Com a modernização dos computadores, surgiram os simuladores de processos que são capazes de resolver problemas envolvendo múltiplas colunas de destilação em série, bem como fluxogramas completos de um processo. Desde esse desenvolvimento, diversas indústrias adquiriram a licença de simuladores a elevados custos; outras indústrias investem no desenvolvimento de simuladores próprios. O fato é que a simulação é uma ferramenta com capacidade para definir o futuro de uma indústria.

Na literatura consultada, percebe-se que a *AspenTech* é a detentora dos maiores e mais importantes simuladores de processo dos dias atuais: o Aspen[®] e o Hysys. O Laboratório de Referência em Controle e Automação da Universidade Federal de Campina Grande tem uma experiência de mais de 10 anos com o Aspen[®] e, uma parcela significativa dos trabalhos publicados nos últimos anos envolvendo simulação de processos faz uso destes dois simuladores, o que enfatiza a importância de simuladores de processos em pesquisas acadêmicas. Este trabalho envolve o estudo no regime estacionário, portanto, apenas o Aspen Plus[®] será descrito e/ou comentado.

O Aspen Plus[®] é uma ferramenta capaz de simular de forma rigorosa o regime estacionário de processos. Para um processo, envolvendo colunas de destilação, por exemplo, a precisão depende da quantidade e qualidade de informações fornecidas pelo usuário. No entanto, informações desnecessárias devem ser evitadas para não comprometer o esforço computacional, de modo que deve existir um compromisso entre precisão e esforço computacional.

O modo *default* do Aspen Plus[®] é do tipo modular sequencial, ou seja, cada bloco é resolvido por vez (balanços de massa e energia), de forma que, a saída (resultados) de um bloco será a entrada (dados) de outro. No caso de fluxogramas contendo correntes de reciclo, a dificuldade de convergência aumenta e o Aspen Plus[®] faz uso de *tears streams*.

Conforme comentado anteriormente, o usuário deve fornecer informações necessárias sobre o fluxograma e o Aspen Plus® realiza os cálculos usando modelos matemáticos que estão embutidos em cada bloco. A quantidade de informações necessárias à determinado bloco é fundamental para permitir que uma simulação seja executada e o número de informações depende dos graus de liberdade de cada bloco.

O Aspen Plus® dispõe de algumas ferramentas que auxiliam o usuário a analisar de forma mais detalhada um processo, como por exemplo, o *Sensitivity Analysis* e o *Design Specification*. Ambas as ferramentas foram usadas nesse trabalho e serão comentadas a seguir.

As duas configurações avaliadas, convencional e termicamente acoplada, consistem essencialmente de duas colunas de destilação cada. Para simular cada coluna foi escolhido o bloco RadFrac®, que consiste de um rigoroso modelo matemático para cálculo de operações multiestágios de fracionamento líquido-vapor. Os livros de Seader *et al.* (2011), Luyben e Chien (2010) e o Manual do Aspen Plus® foram as referências utilizadas para comentar os pontos mais relevantes envolvidos no modelo RadFrac®.

3.2 Equilíbrio de Fases

O cálculo *default* do RadFrac® considera como hipótese o equilíbrio de estágios ao longo da coluna. Nesta suposição considera-se que em cada estágio da coluna há um equilíbrio entre as fases líquida e vapor. O equilíbrio diz respeito à distribuição das espécies em duas fases e, para entender a sua importância, o conceito da energia livre de Gibbs é o ponto de partida. No caso de um equilíbrio líquido-vapor:

$$f_i^v = f_i^l \quad (3.1)$$

Onde

f_i^v = Fugacidade do componente i na fase vapor

f_i^l = Fugacidade do componente i na fase líquida

A partir da fugacidade é possível definir duas variáveis que representam a não idealidade da fase vapor (coeficiente de fugacidade) e da fase líquida (coeficiente de atividade). No caso da fase vapor, a representação simplificada é:

$$f_i^v = \varphi_i^v y_i P \quad (3.2)$$

Onde

φ_i^v = Coeficiente de fugacidade parcial na fase vapor do componente i

y_i = Fração molar do componente i na fase vapor

P = Pressão total do sistema

Quando a fase vapor apresenta comportamento ideal (pressões baixas e moderadas), φ_i^v é próximo da unidade. Neste caso a Equação 3.2 se reduz à pressão parcial do componente i :

$$f_i^v = y_i P \quad (3.3)$$

Devido à pressão de operação das colunas de destilação, nesse trabalho, a fase vapor foi considerada ideal, de modo que foi usada a Equação 3.3.

Para a fase líquida a representação clássica é:

$$f_i^l = \gamma_i x_i P_i^{vap} \quad (3.4)$$

Onde

γ_i = Coeficiente de atividade do componente i

x_i = Fração molar do componente i na fase líquida

P_i^{vap} = Pressão de vapor do componente i na temperatura do sistema

Para soluções ideais (espécies químicas semelhantes), γ_i é próximo da unidade e, neste caso, a Equação 3.4 se reduz à:

$$f_i^l = x_i P_i^{vap} \quad (3.5)$$

A Equação 3.5 não pode ser usada neste trabalho, já que o sistema químico de interesse apresenta formação de azeótropo, sendo a Equação 3.4 a escolha mais acertada para representar a fase líquida. Assim, a base do equilíbrio de fases para este trabalho é:

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^{vap} \quad (3.6)$$

A pressão de vapor é estimada através de uma extensão da equação de Antoine:

$$\ln P_i^{vap} = C_{1i} + \frac{C_{2i}}{T + C_{3i}} + C_{4i}T + C_{5i} \ln T + C_{6i}T^{C_{7i}} \quad (3.7)$$

para $C_{8i} \leq T \leq C_{9i}$

Onde C_{1i} a C_{7i} são os parâmetros do modelo e C_{8i} e C_{9i} são os limites de temperatura em que a equação tem validade.

Tanto o coeficiente de fugacidade, quanto o coeficiente de atividade são calculados através de equações propostas por pesquisadores e cada equação apresenta restrições que direcionam seletivamente a sua aplicabilidade. O coeficiente de fugacidade é estimado através de equações de estado, mas, conforme citado anteriormente, a fase vapor do sistema em estudo apresenta comportamento próximo do ideal, e por isso as equações de estado estão fora do escopo deste trabalho. Por sua vez, a fase líquida do sistema em questão não apresenta comportamento ideal e o coeficiente de atividade teve de ser calculado. Uma série de modelos pode ser usada para o cálculo do coeficiente de atividade: UNIQUAC, NRTL, Margules, Wilson, etc. A escolha de determinado modelo depende do sistema químico e das condições a que este sistema está sujeito. Nesse trabalho, todas as simulações foram realizadas utilizando modelo NRTL, o qual será brevemente descrito no tópico seguinte.

Ainda em se tratando do equilíbrio de fases, é preciso comentar sobre a razão do equilíbrio de fases, conhecida como valor-K (*K-value*) e que, matematicamente, corresponde à razão entre a composição da fase vapor e líquida de um componente:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (3.8)$$

Cada componente em uma mistura em equilíbrio possui um valor-K. A equação 3.8 deixa claro que o valor-K de um componente mais volátil é maior do que o valor-K para um menos volátil. Muitas vezes o valor-K é chamado de constante de equilíbrio, mas esse termo “constante” é equivocado já que o valor-K depende fortemente da temperatura, da pressão e da composição. A definição do valor-K possui grande importância computacional, pois é uma das principais variáveis de iteração da estratégia de solução (*Inside-Out*) que o bloco RadFrac[®] utiliza.

A partir da definição do valor-K outra importante definição surge, que é a volatilidade relativa entre dois componentes, matematicamente representada por:

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = \frac{K_i}{K_j} \quad (3.9)$$

A volatilidade relativa representa, de forma simplificada, a dificuldade ou facilidade em separar dois componentes. A influência da temperatura nesta variável é menor do que no valor-K. Altos valores da volatilidade relativa sugerem baixa dificuldade em separar os componentes envolvidos na mistura.

3.3 Modelo Termodinâmico: NRTL

A primeira decisão, e talvez a mais importante, na modelagem de um processo químico diz respeito à escolha do modelo termodinâmico, que deverá prever corretamente as propriedades da mistura nas condições que o usuário necessitar. No caso da mistura etanol/água, foi escolhido o modelo NRTL para representar a não idealidade da fase líquida, por ser o mais recomendado pela literatura (MEIRELLESet al., 1992; KOTAlet al., 2007; DIASet al., 2008). As equações que representam o modelo NRTL são:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (3.10)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (3.11)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T \quad (3.12)$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T - 273.15 \text{ K}) \quad (3.13)$$

$$\tau_{ii} = 0 \quad (3.14)$$

$$G_{ii} = 1 \quad (3.15)$$

Onde:

γ = Coeficiente de atividade do componente;

x = Fração molar do componente na fase líquida;

T = Temperatura

a, b, e, f, G, τ = Parâmetros de interação binária

Os parâmetros binários a_{ij} , b_{ij} , e_{ij} e f_{ij} são assimétricos; por exemplo, a_{ij} pode não ser igual a a_{ji} . Isto quer dizer que os componentes na mistura não se distribuem uniformemente seguindo a teoria de composição local. Os parâmetros binários para cada espécie química foram obtidos a partir do banco de dados do Aspen Plus[®], que por sua vez, é baseado no banco de dados do Dechema.

3.4 Equações MESH

Uma coluna de destilação é, de forma simplificada, um equipamento que permite a transferência de massa (principalmente) e energia através dos pratos que existem em seu interior. Em cada prato considera-se que há o equilíbrio entre as fases líquida e vapor; apesar de na prática isso não ocorrer e ser necessário introduzir um valor para a eficiência de separação. As fases por sua vez, realizam a troca de massa e energia em contracorrente: enquanto o líquido desce ao longo da coluna, o vapor sobe; e à medida que esse processo ocorre, a transferência de massa e energia é realizada.

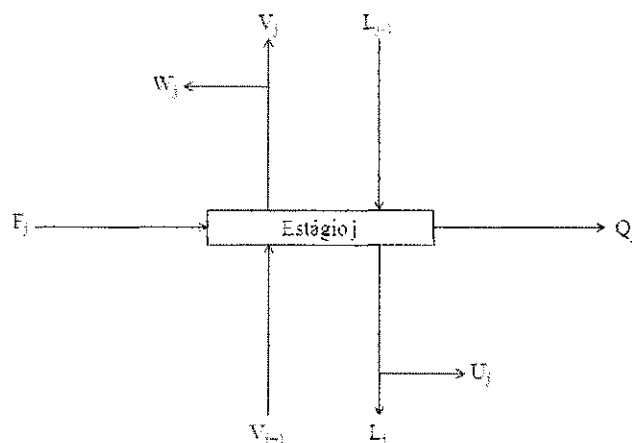
O bloco Radfrac[®] prevê os fenômenos físicos envolvidos em uma coluna de destilação através de uma série de relações matemáticas capazes de descrever o processo de separação em contracorrente. Essa série de relações consiste de quatro conjuntos básicos de equações, denominados equações MESH:

- ✓ Equações de balanço de massa (M);
- ✓ Relações de equilíbrio (E);
- ✓ Equações de somatório (S);
- ✓ Equações de balanço de energia (H).

As equações MESH podem ser obtidas usando o prato genérico de uma coluna de destilação ilustrado na Figura 3.2. O Aspen Plus[®] considera que os estágios são numerados em ordem crescente de cima para baixo. O esquema para este prato contempla todas as possibilidades possíveis: entrada de alimentação (F_j), retirada lateral na fase líquida (U_j) ou na fase vapor (W_j), correntes líquida e vapor entrando ou deixando o estágio (L_j , V_j , L_{j-1} e V_{j+1}), além da energia que pode estar sendo transferida para o prato ou a partir dele ($-Q$ ou $+Q$, respectivamente).

Para cada corrente entrando ou saindo do estágio j , está associado determinado número de propriedades: vazão (V , L e F), entalpia (h), temperatura (T), pressão (P) e composição (x , y e z). As equações descritas a seguir são representativas para as colunas usadas neste trabalho de tese:

Figura 3.1 Estágio de equilíbrio genérico.



(i) Balanço de massa para cada componente i em cada estágio j (M)

$$M_{i,j} = L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} + F_j z_{i,j} - (L_j + U_j)x_{i,j} - (V_j + W_j)y_{i,j} = 0 \quad (3.16)$$

(ii) Relações de equilíbrio para cada componente i em cada estágio j (E)

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} = 0 \quad (3.17)$$

(iii) Somatório das frações molares em cada estágio j (S)

$$(S_y)_j = \sum_{i=1}^c y_{i,j} - 1 = 0 \quad (3.18-a)$$

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^c x_{i,j} - 1 = 0 \quad (3.18-b)$$

(iv) Balanços de energia em cada estágio j (H)

$$H_{i,j} = L_{j-1}h_{L,j-1} + V_{j+1}h_{V,j+1} + F_j h_{F,j} - (L_j + U_j)h_{L,j} - (V_j + W_j)h_{V,j} - (ou+)Q_j = 0 \quad (3.19)$$

Partindo do princípio de que as condições de alimentação são conhecidas, assim como a retirada ou entrada, e também o perfil de pressão ao longo da coluna, haverá $(2C + 3)N$ equações e $(2C + 3)N$ variáveis,; onde C é a número de componentes e N o número de estágios.

Normalmente, o valor das cargas térmicas do refeedor e condensador não são conhecidas (Q_r e Q_c , respectivamente).

A Tabela 3.1 simplifica a formulação do modelo, cujo resultado é um sistema de $(2C + 3)N$ de equações não-lineares e $(2C + 5)N$ variáveis, o que indica dizer que o bloco Radfrac[®] (para uma coluna de destilação com condensação total) apresenta dois graus de liberdade. Este sistema é resolvido iterativamente através do algoritmo *Inside-Out*. Estes graus de liberdade são escolhidos de acordo com a formulação do problema.

Tabela 3.1 Análise de graus de liberdade de uma coluna de destilação.

Variáveis	
(x_i)	CN
(y_i)	CN
T_j	N
L_j	N
V_j	N
Q_r	1
Q_c	1
$(2C + 5)N$	
Equações	
M_i	CN
E_i	CN
$(S_y)_j$	N
$(S_x)_j$	N
$H_{i,j}$	N
$(2C + 3)N$	

3.5 Algoritmo de Convergência: *Inside-Out*

Conforme apresentado anteriormente, o bloco Radfrac[®] resolve o conjunto de equações MESH que representa uma coluna de destilação. A quantidade de equações a serem resolvidas depende essencialmente do número de componentes e do número de estágios da coluna. Para solucionar o conjunto de equações não lineares formadas, diversos métodos foram desenvolvidos. Historicamente, existem dois tipos de abordagens para solucionar as equações MESH: abordagem baseada em desacoplamento e abordagem baseada em solução simultânea.

A abordagem baseada em desacoplamento é representada por métodos como *bubble point* e *sum rate*, cuja ideia é dividir e agrupar as equações MESH e particionar ou emparelhar com as

variáveis MESH, de modo que este sistema seja resolvido por etapas. Tais métodos apresentam problemas quando os componentes da mistura possuem pontos de ebulição próximos. Além disso, há dificuldade em generalizar estes métodos para qualquer tipo de coluna de destilação.

O Método de Newton é o principal representante da abordagem cuja ideia é a solução simultânea das equações MESH. Apresenta bons resultados para misturas não ideais, além de poder ser estendido para a maioria das configurações de colunas de destilação. A desvantagem deste método é o fato de necessitar uma boa estimativa inicial.

O algoritmo *Inside-Out* foi desenvolvido, por Boston e Sullivan em 1974, para superar as limitações das abordagens citadas anteriormente e apresenta bons resultados em problemas de destilação multicomponentes; seja a mistura ideal ou não ideal. Além disso, pode ser estendido para a maioria das colunas de destilação existentes e não exige estimativas iniciais precisas.

O método *Inside-Out* consiste de dois loops: um externo (loop *Outside*) e um interno (loop *Inside*). No loop externo, as propriedades físicas, tais como, constantes de equilíbrio e entalpias são calculados através de modelos simples (ou aproximados). Para alcançar convergência do loop externo, o Radfrac[®] usa como *default* uma combinação entre os métodos de Wegstein e de Broyden. Os resultados do loop externo são enviados para o loop interno que usa as propriedades calculadas (no loop externo) para uma iteração da solução das equações MESH (o *default* é usar o método de Broyden). Os resultados do loop interno são enviados para o loop externo para cálculo das propriedades. Este ciclo é repetido até que a convergência seja alcançada. Uma grande vantagem deste método é que ele não necessita de boas estimativas iniciais, ao contrário da abordagem simultânea.

Portanto, o modelo Radfrac *default* usa o algoritmo iterativo *Inside-Out* para resolver as equações MESH, considerando a hipótese de equilíbrio líquido-vapor entre os estágios. A solução deste problema é a determinação de perfis de vazões de vapor e de líquido, perfis de composições e perfis de temperatura, a partir de um conjunto de condições iniciais.

3.6 Ferramenta 1: *Design Specification*

Quando o usuário usa uma *Design Specification*, é possível especificar o valor desejado para uma variável do fluxograma. As variáveis usadas em um fluxograma como *Design Specification* são chamadas de variáveis amostradas. Para cada *Design Specification*, o usuário

também deve selecionar uma variável de entrada do bloco ou variável de corrente de alimentação do processo a ser ajustado para satisfazer a especificação do projeto. Esta variável é chamada a variável manipulada. A *Design Specification* atinge seu objetivo através da manipulação de uma variável especificada pelo usuário.

Conforme descrito no tópico anterior, o modelo Radfrac[®] utiliza o método *Inside-Out* para solucionar as equações MESH, que por sua vez, consiste de dois loops iterativos, o externo e o interno. Quando o módulo *Design Specification* é usado, há um loop intermediário que é adicionado ao algoritmo *Inside-Out*. Este loop é resolvido através do *Nested Middle Loop*, um algoritmo de convergência que tenta satisfazer as especificações desejadas através da determinação dos valores das variáveis manipuladas (ou de decisão) (dentro de limites previamente definidos) que minimizam a soma ponderada dos quadrados da função:

$$\Phi = \sum_m w_m \left(\frac{\hat{G}_m - G_m}{G_m^*} \right)^2 \quad (3.20)$$

Onde

m é o número da *design specification*;

\hat{G} é o valor calculado

G é o valor desejado

G^* é o fator de escala

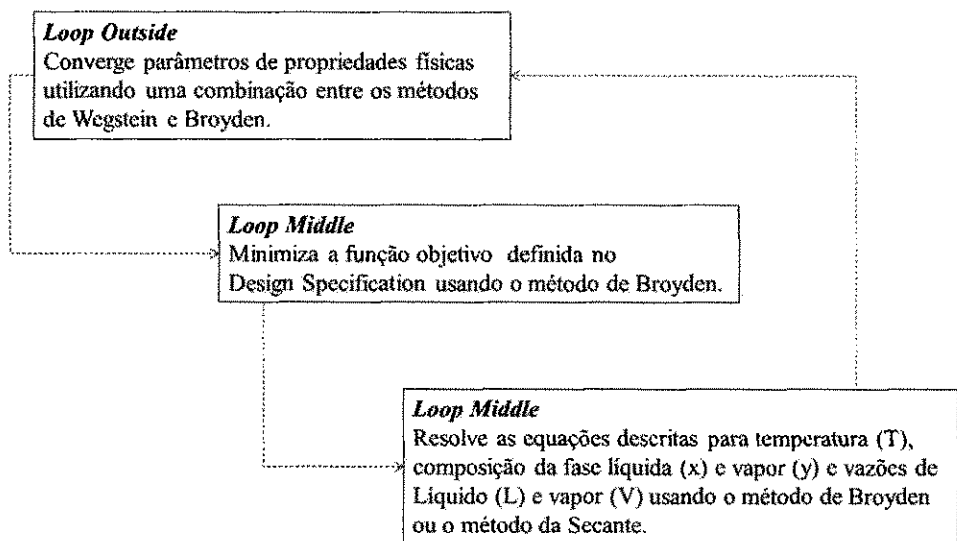
w é o fator de ponderação

Várias especificações (*Design Specs, DS*) podem ser definidas, no entanto, a quantidade de variáveis manipuladas (*Vary*) poderá ser igual ou menor à quantidade de especificações. O algoritmo que manipula cada uma das *Vary* para minimizar Φ não depende de combinar variáveis particulares com as especificações desejadas. De fato, deve-se selecionar uma variável manipulada que tenha efeito significativo em pelo menos uma das especificações.

Quando há mais *DS* que *Vary*, o algoritmo atribui fatores de ponderação para refletir a importância relativa das especificações. Quanto maior o fator de ponderação, menor será o erro entre o valor calculado e o valor desejado. Fatores de escala normalizam, de modo que as diferentes especificações são comparadas numa base consistente.

O algoritmo *Nested Middle Loop* usa o Método da Secante para minimizar a função objetivo com uma DS ou o Método de Broyden para múltiplas DS's. Um esquema geral de como o bloco RadFrac[®] funciona é mostrado na Figura 3.3.

Figura 3.2 Sequência de solução do bloco RadFrac[®] com *Design Specification*.



3.7 Ferramenta 2: *Sensitivity Analysis*

Geralmente, é importante estudar o efeito de uma variável manipulada sobre outras variáveis de projeto (ou operação). A ferramenta do Aspen Plus[®] usada para realizar tal tarefa é o *Sensitivity Analysis*.

Inicialmente, o usuário deve definir quais variáveis serão analisadas (variáveis dependentes), ou seja, quando determinada mudança for realizada em uma variável, qual o impacto desta mudança em outra? Um intervalo delimitado por um limite inferior e superior é definido para a variável que será manipulada (variável independente), além disso, o usuário escolhe o incremento que deseja para análise.

Quando este bloco é usado, um conjunto grande de resultados pode ser obtido, dependendo do tamanho do incremento. Estes resultados podem ser plotados em um gráfico “variável dependente versus variável independente”, permitindo prever o comportamento de diversas variáveis de um processo, quando estas estão sujeitas à determinados distúrbios.

3.8 Conclusão

Este capítulo apresentou os detalhes envolvidos na simulação das sequências estudadas neste trabalho. O modelo termodinâmico NRTL foi usado para representar a não idealidade da fase líquida do sistema etanol/água. Equilíbrio entre os estágios foi assumido e o bloco Radfrac® foi escolhido para representar as colunas de destilação. Os detalhes envolvidos no algoritmo *Inside-Out* foram comentados, bem como as ferramentas usadas para analisar o processo (*Design Specification e Sensitivity Analysis*).

Capítulo 4

Metodologia

4.1 Procedimento de Análise para um Processo Completo de Destilação Extrativa

O solvente tem papel fundamental em uma destilação extrativa: ele é o responsável por “quebrar” o azeótropo, através da alteração da volatilidade relativa da mistura. Uma forma de mostrar a influência do solvente é através do uso de diagrama em base livre de solvente (ou diagrama pseudobinário).

No estudo de caso considerado, estes diagramas mostram a importância do solvente etilenoglicol (EG) sobre a separação da mistura etanol/água (ETOH/H₂O): quanto maior a concentração de EG na mistura, mais afastada a curva de equilíbrio está da diagonal. Estas curvas são construídas a partir do cálculo do ponto de bolha usando um vaso flash. Cada curva de equilíbrio representa uma concentração diferente de EG, que é alcançada variando apenas a vazão de solvente que alimenta o flash (Figura 4.1a).

Para a construção destes diagramas, deve-se fixar a fração molar de solvente, x_{EG} , na entrada. Em seguida, calculam-se os valores da fração molar de etanol e água na mistura pseudobinária. Matematicamente, tem-se que:

$$x_{ETOH} + x_{H2O} + x_{EG} = 1 \quad (4.1)$$

Rearranjando a Equação 4.1, obtém-se:

$$1 - x_{EG} = x_{ETOH} + x_{H2O} \quad (4.2)$$

Dividindo-se os dois lados por $x_{ETOH} + x_{H2O}$, obtém-se:

$$\frac{1 - x_{EG}}{x_{ETOH} + x_{H2O}} = 1 \quad (4.3)$$

Substituindo (4.2) em (4.3):

$$\frac{x_{ETOH} + x_{H2O}}{x_{ETOH} + x_{H2O}} = 1 \quad (4.4)$$

Desenvolvendo (4.4):

$$\frac{x_{ETOH}}{x_{ETOH} + x_{H2O}} + \frac{x_{H2O}}{x_{ETOH} + x_{H2O}} = 1 \quad (4.5)$$

E definindo:

$$X_{ETOH} = \frac{x_{ETOH}}{x_{ETOH} + x_{H2O}} \quad (4.6a)$$

$$X_{H2O} = \frac{x_{H2O}}{x_{ETOH} + x_{H2O}} \quad (4.6b)$$

Substituindo (4.6) em (4.5) chega-se a:

$$X_{ETOH} + X_{H2O} = 1 \quad (4.7)$$

Repetindo estes passos para a fase vapor:

$$Y_{ETOH} + Y_{H2O} = 1 \quad (4.8)$$

Onde:

$$Y_{ETOH} = \frac{y_{ETOH}}{y_{ETOH} + y_{H2O}} \quad (4.9a)$$

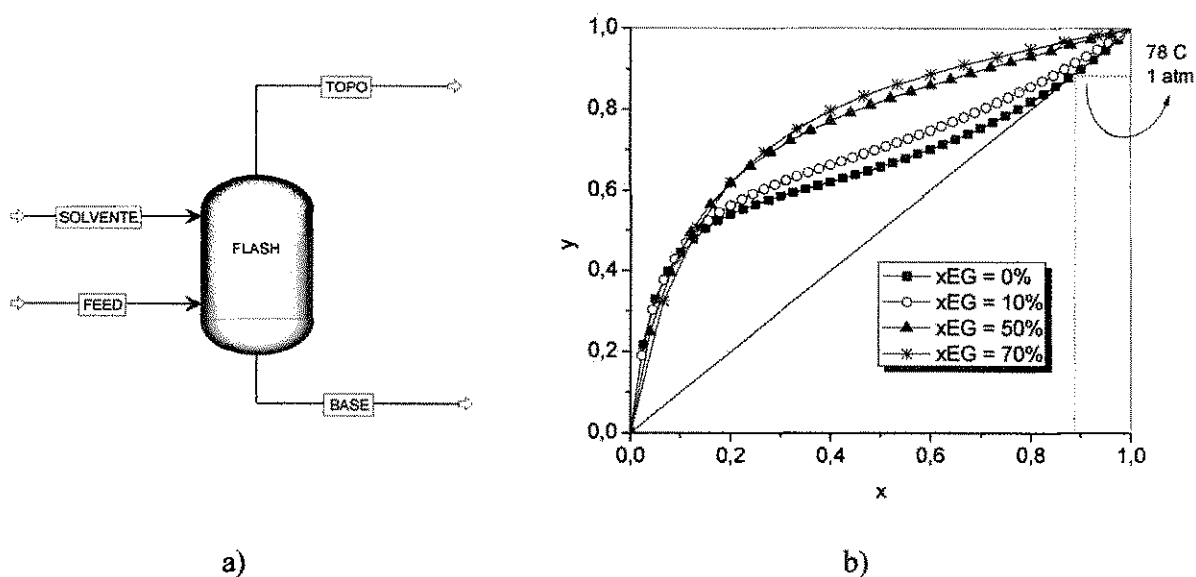
$$Y_{H2O} = \frac{y_{H2O}}{y_{ETOH} + y_{H2O}} \quad (4.9b)$$

A Figura 4.1b mostra o diagrama pseudobinário para várias concentrações de EG na mistura ETOH/H₂O. Verifica-se que quanto maior a concentração de EG, mais afastada a curva de equilíbrio está da diagonal. Para concentrações de EG acima de 50%, o azeótropo desaparece.

No caso do flash, as curvas de equilíbrio dependem apenas da vazão de solvente. Entretanto, ao considerar uma coluna de destilação extrativa, o número de variáveis aumenta e o perfil de composição ao longo da coluna é que deve ser avaliado. Além da vazão de solvente (S), outras variáveis influenciam diretamente a pureza dos produtos e o consumo de energia: razão de

refluxo (R), número de estágios da coluna, localização dos estágios de alimentação de solvente e azeótropo binário.

Figura 4.1a) Vaso flash usado para calcular as curvas de equilíbrio do ELV **b)** Diagrama pseudobinário do ELV (NRTL, e pressão igual a 1 atm) para o sistema ETOH/H₂O usando diferentes quantidades de EG.



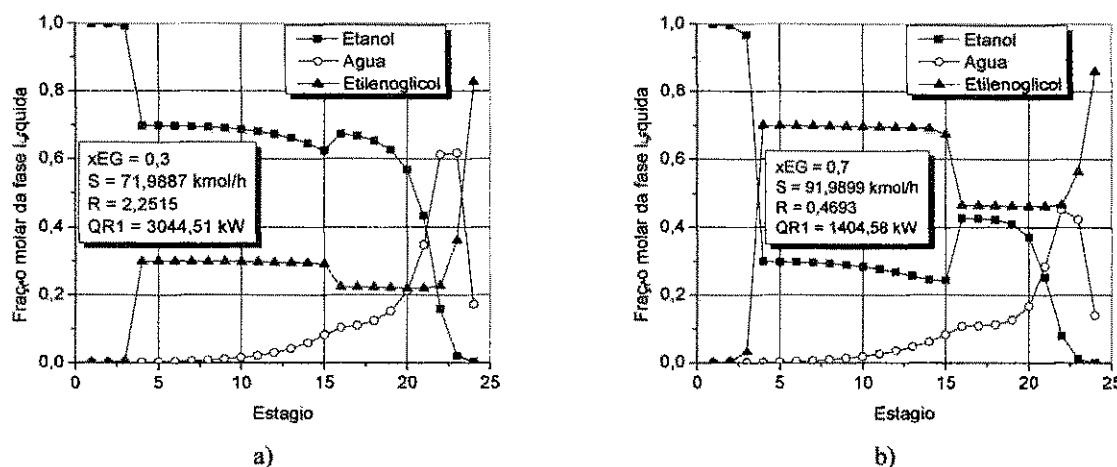
Com o objetivo de avaliar apenas condições operacionais, este trabalho considera que o *design* de ambas as sequências estudadas está fixo (localização das alimentações e número de estágios foram excluídos da análise). Do ponto de vista industrial, encontrar pontos operacionais adequados é mais econômico que modificações na estrutura de uma coluna de destilação. O *design* da coluna extrativa foi o obtido por Figueirêdo *et al.* (2014), enquanto a TCEDS-SR foi obtida a partir da sequência convencional, como sugere Guerra *et al.* (2008).

Se o *design* está fixo, além da vazão de solvente, a razão de refluxo também deve ser avaliada. Na simulação de uma mesma coluna extrativa e considerando as mesmas restrições de pureza no topo e na base, diferentes condições operacionais de R e S podem ser encontradas, como mostra a Figura 4.2. Neste caso, cada condição operacional resultou em uma carga térmica diferente.

A Figura 4.2 também mostra que diferentes perfis de composição na fase líquida são encontrados. A partir do perfil de composição de solvente, verificou-se a existência de um platô da composição de EG na região extrativa (linha pontilhada). Figueirêdo *et al.* (2014) denominaram este platô de teor de solvente (x_{EG}) ao longo da região extrativa e propuseram um

procedimento que consiste em especificar o teor de EG no prato de alimentação de solvente para analisar várias combinações de R e S em uma coluna extrativa. No procedimento proposto, a especificação do teor de EG (pode ser realizada da mesma forma que uma restrição de pureza) no prato de alimentação do solvente garante solução única para a coluna de destilação extrativa. Fazendo analogia com *McCabe-Thiele*, é como se existisse uma única reta de retificação que satisfizesse as especificações.

Figura 4.2. Perfis de composição da fase líquida ao longo da coluna extrativa (sequência convencional) para $x_{EG} = 0,3$ (a) e $x_{EG} = 0,7$ (b).



A partir do sucesso da aplicação para a coluna extrativa, decidiu-se estender a aplicação do procedimento para a sequência convencional completa e para a sequência termicamente acoplada do processo de destilação extrativa. Na sequência convencional há a presença de um reciclo entre as colunas extrativa e de recuperação. No caso da configuração TCEDS-SR, surge uma nova variável, que é a vazão de vapor para a coluna lateral, a qual deve ser considerada como uma das variáveis de decisão.

Fluxogramas com reciclo apresentam dificuldade para convergir, principalmente quando produtos de alta pureza devem ser obtidos. No caso do processo de destilação extrativa – sequência convencional, o problema pode ser descrito da seguinte forma:

- i. A convergência satisfazendo as especificações de topo e de base da coluna extrativa é alcançada para determinado valor da razão de refluxo e da vazão de solvente (neste caso, as variáveis manipuladas ou de decisão). A corrente de base desta coluna é enviada para a coluna de recuperação.

- ii. A convergência satisfazendo as especificações de topo e de base da coluna de recuperação é alcançada para determinado valor da razão de refluxo e da vazão de base (ou de topo). A vazão de base desta coluna, contendo o EG recuperado, é enviada de volta para a coluna extrativa.
- iii. Na próxima iteração, novamente a razão de refluxo e a vazão de solvente serão manipuladas para alcançar a convergência da coluna extrativa. E é nesse ponto que os balanços de massa e energia apresentam dificuldades para “fechar” (principalmente para o EG), visto que a nova solução (novo perfil de composição e de temperatura) pode ser diferente da anterior.

Os itens acima tentam explicitar que em cada iteração a convergência das duas colunas é alcançada; entretanto, a vazão de EG que retorna da coluna de recuperação, normalmente, é diferente daquela que alimenta a coluna extrativa, o que ocasiona nova iteração, levando à não convergência do sistema.

O procedimento de análise que este trabalho propõe consiste das seguintes etapas:

Alcançando a Convergência usando o Design Specification

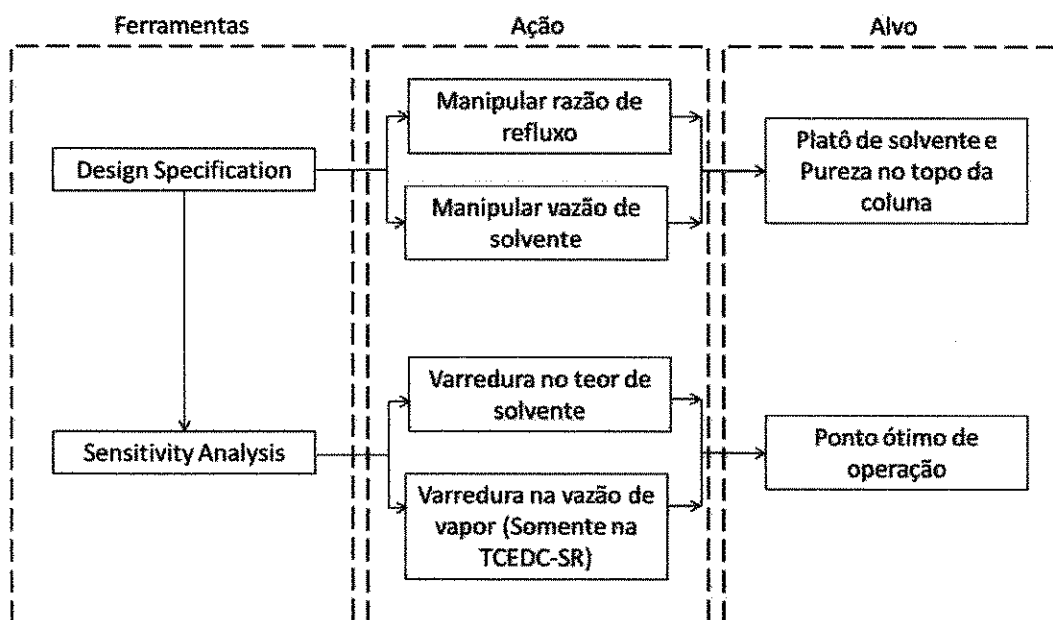
1. Especificar a pureza do produto no topo da coluna extrativa.
2. Especificar o teor de solvente no prato de alimentação desse componente.
3. Manipular, simultaneamente, razão de refluxo e vazão de solvente da coluna extrativa. O bloco *Design Specification* é usado para realizar esta tarefa.
4. Especificar a pureza do produto desejado no topo da coluna de recuperação.
5. Especificar impureza na base da coluna de recuperação.
6. Especificar vazão de vapor que interliga as colunas (esta etapa deve ser considerada apenas na sequência TCEDS-SR, pois este acoplamento térmico entre as colunas não existe na sequência convencional).
7. Manipular razão de refluxo e, no caso da sequência convencional, razão destilado/alimentação, da coluna de recuperação. O bloco *Design Specification* é usado para realizar esta tarefa.

Alcançando o Ponto Ótimo usando o Sensitivity Analysis

8. Fazer uma análise de sensibilidade variando o teor de solvente no prato de alimentação desse componente. O bloco *Sensitivity Analysis* é usado para realizar esta tarefa.
9. Fazer uma análise de sensibilidade na vazão de vapor que interliga as colunas dentro de um intervalo previamente definido (esta etapa deve ser considerada apenas na sequência TCEDS-SR). O bloco *Sensitivity Analysis* é usado para realizar esta tarefa.

A Figura 4.3 mostra o fluxograma contendo as etapas do procedimento de análise de uma sequência convencional e de uma TCEDS-SR. No caso da TCEDS-SR, as etapas envolvendo a vazão de vapor que interconecta as duas colunas não devem ser consideradas na sequência convencional. No tópico seguinte, os detalhes envolvidos na construção das configurações estudadas e a aplicação do procedimento proposto serão delineados.

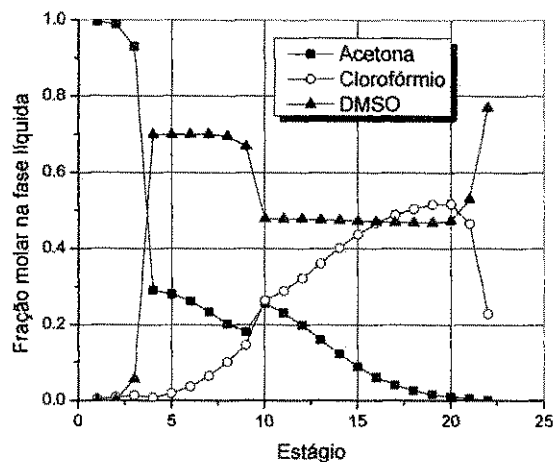
Figura 4.3 Procedimento de análise proposto para uma destilação extrativa usando o Aspen Plus® (sequências convencional e acoplada).



A única restrição para uso deste procedimento proposto é a existência do teor de solvente constante ao longo da região extrativa (platô). Esse platô foi verificado para a mistura acetona/clorofórmio, que forma azeótropo de máximo e usa DMSO como solvente para

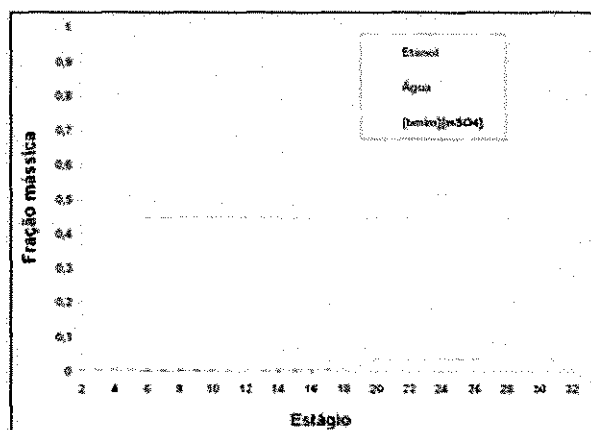
“quebrar” o azeótropo. A linha tracejada da Figura 4.4 mostra a existência do platô nesse sistema químico.

Figura 4.4 Perfil de composição da fase líquida no sistema Acetona/Clorofórmio/DMSO.

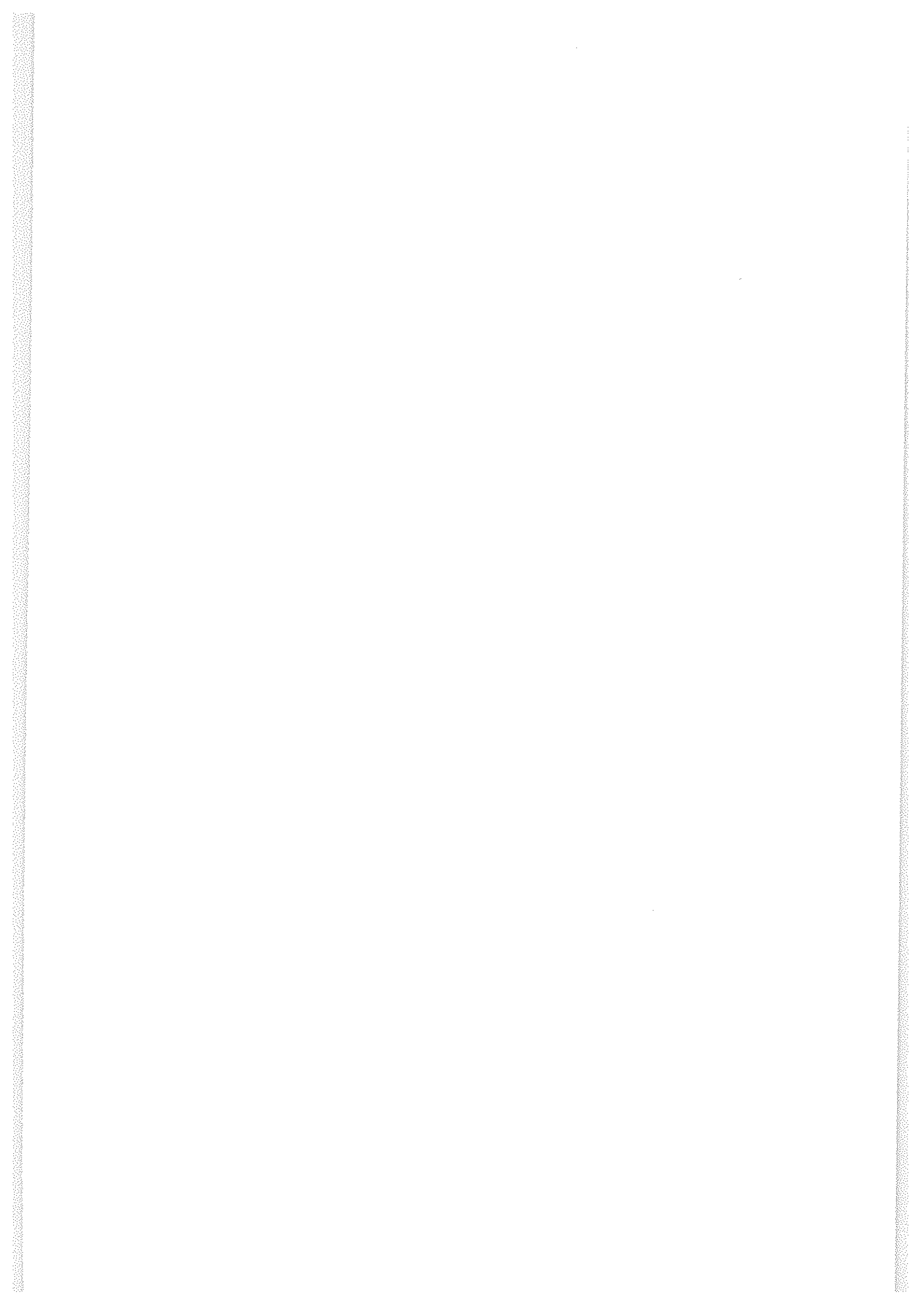


Também foi verificada a existência do platô de solvente ao longo da região extrativa no uso de líquidos iônicos, como por exemplo, no caso da separação etanol/água, como mostra a linha tracejada da Figura 4.5.

Figura 4.5 Perfil de composição da fase líquida no sistema Etanol/Água/Líquido Iônico (Figueiroa, 2011).



4.2 Simulação do Processo



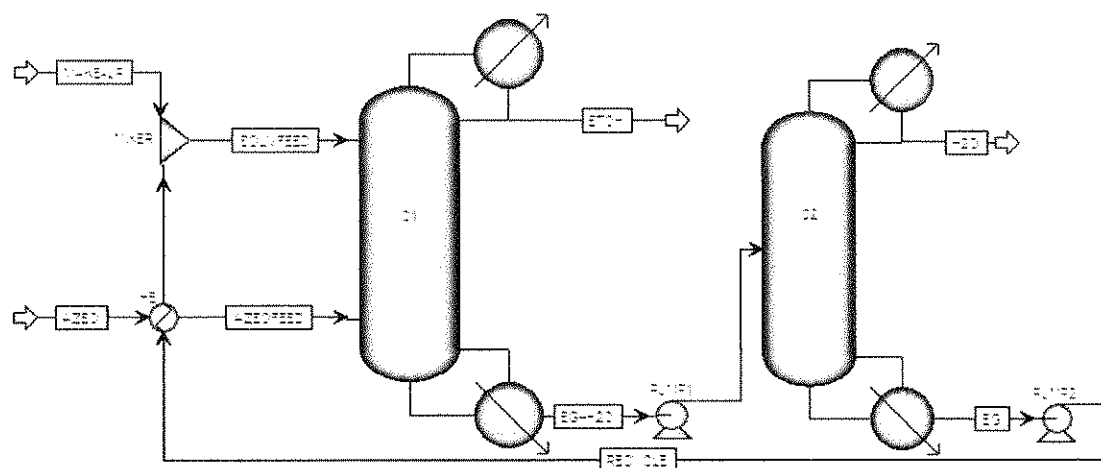
Todas as simulações foram realizadas utilizando o modelo Radfrac[®] do Aspen Plus[®], conforme descrito no Capítulo 3. Resultados experimentais comprovam que o NRTL é o modelo termodinâmico mais representativo do comportamento não ideal do sistema químico em questão (BLACK e DITSLER, 1974; MEIRELLES *et al.*, 1992; KOTAI *et al.*, 2007).

4.2.1 Sequência Convencional da Destilação Extrativa

A obtenção de etanol anidro é realizada em três colunas: a coluna pré-concentradora, a coluna extrativa e a coluna de recuperação. A coluna pré-concentradora foi excluída deste estudo, pois a mesma tem a função única de concentrar a mistura etanol/água até um ponto próximo do azeotrópico. Sendo assim, o estudo foi direcionado para as colunas extrativa e de recuperação. Na sequência convencional a coluna extrativa (C1) deve separar o etanol a uma pureza desejada no topo, enquanto que etilenoglicol e água seguem para serem separados na coluna de recuperação (C2), que obtém água como o produto destilado e o solvente praticamente puro como produto de fundo, que posteriormente é reciclado à coluna extrativa.

O fluxograma da Figura 4.6 é construído passo-a-passo. Inicialmente simula-se a coluna extrativa até a obtenção de sua convergência. O bloco seguinte (bomba) é adicionado ao fluxograma e simulado. Após a convergência, adiciona-se a coluna de recuperação e mais uma vez a simulação é executada até obtenção da convergência. De fato, um novo bloco (equipamento) é adicionado a cada sucesso da simulação anterior. Nesta etapa, não foi verificado qualquer problema durante as simulações. No entanto, a inclusão do ciclo ao fluxograma apresentou problemas relacionados ao fechamento dos balanços de massa e energia.

Figura 4.6 Fluxograma para o processo de destilação extrativa convencional (coluna extrativa e de recuperação).



Uma das maiores contribuições do procedimento proposto neste trabalho é o fato da especificação do teor de solvente no prato de alimentação do mesmo eliminar os problemas de convergência.

Com relação à construção do fluxograma da Figura 4.6, pode ser observado que a corrente de reciclo (RECYCLE) está integrada termicamente à corrente contendo a mistura ETOH/H₂O (AZEOP). Os dados para as colunas de destilação e alimentações encontram-se nas Tabelas 4.1 e 4.2, e estão baseados nos trabalhos de Meirelles *et al.* (1992) e Figueirêdo *et al.* (2014).

Tabela 4.1 Dados de entrada das correntes (estimativa inicial para a 1ª iteração).

AZEOP	
Fração molar de etanol	0,85
Fração molar da água	0,15
Temperatura (°C)	40
Vazão (kmol/h)	100
SOLVFEED	
Fração molar de etilenoglicol	1
Temperatura (°C)	40
Vazão (kmol/h)	90

Tabela 4.2 Dados de projeto das colunas de destilação.

	C1	C2
Número de estágios	24	10
Estágio de alimentação da mistura etanol/água (AZEOPFEED)	16	-
Estágio de alimentação do solvente (SOLVFEED)	4	-
Estágio de alimentação EG+H ₂ O	-	5

Pressão no topo da coluna (atm)	1	0,6
Queda de pressão ao longo da coluna (atm)	0,2	0,1
Razão de refluxo (molar)	0,6	2,5
Razão Destilado/Alimentação de etanol (molar)	0,9999	0,9999

Após a simulação a convergência é alcançada, mas o produto pode estar fora de especificação, e um método de tentativa e erro pode tornar-se dispendioso. Duas restrições de pureza, uma no topo e outra na base, geralmente são especificadas. A restrição da pureza desejada do etanol no topo da coluna extrativa é obtida utilizando a ferramenta *Design Specification* do Aspen Plus®. O procedimento proposto neste trabalho sugere que a segunda restrição seja a especificação do teor de EG no prato de alimentação do solvente (através do uso de uma *Design Specification*). Na Tabela 4.3, encontram-se as restrições citadas, além daquelas necessárias à coluna de recuperação.

Para alcançar estas restrições as variáveis a serem manipuladas foram incluídas nas células *Vary*, do bloco *Design Specification*. No caso da coluna extrativa, as variáveis manipuladas (ou de decisão) são R e S, enquanto que na coluna de recuperação essas variáveis foram a razão de refluxo e a razão destilado/alimentação. O intervalo em que estas variáveis foram manipuladas foi escolhido de acordo com dados da literatura (MEIRELLES et al, 1992; BRITO et al, 1992), e encontram-se na Tabela 4.4.

Tabela 4.3 Especificações de purezas

C1	
Fração molar de etanol no topo	$x_{ETOH}^{TOP} = 0,999$
Teor de solvente	$x_{EG} = 0,4$
C2	
Fração molar de etilenoglicol na base	$x_{EG}^{BOT} = 0,99995$
Fração molar de etilenoglicol no topo	$x_{EG}^{TOP} = 0,0001$

Tabela 4.4 Variáveis manipuladas.

C1	
Razão de refluxo	$0,1 < R1 < 10$
Vazão de solvente (kmol/h)	$30 < S < 300$
C2	
Razão de refluxo	$0,1 < R2 < 10$
Razão destilado/alimentação	$0,5 < D/F < 1$

Com o objetivo de encontrar o mínimo consumo de energia, uma análise de sensibilidade foi realizada usando o *Sensitivity Analysis* do Aspen Plus®, para fazer uma “varredura” no teor de solvente, de acordo com os limites apresentados abaixo:

$$0,2 < x_{EG} < 0,8$$

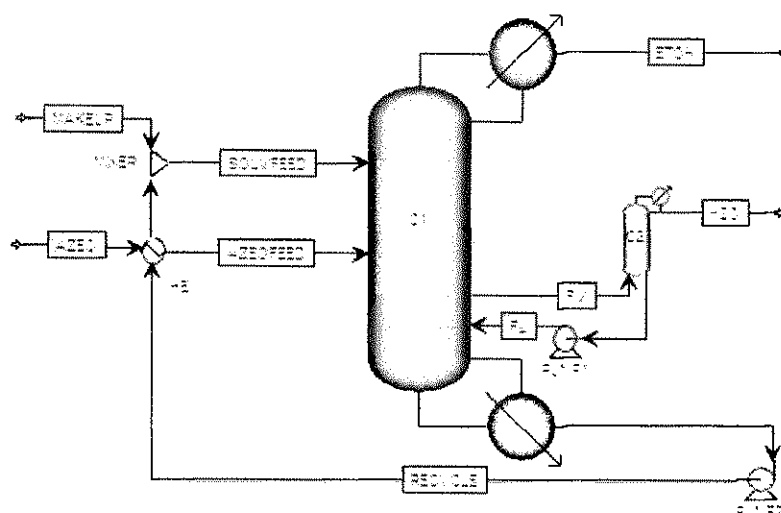
Na análise de sensibilidade, um incremento de 0,05 para o teor de solvente foi escolhido. Os limites do intervalo na análise de sensibilidade foram estabelecidos de modo que as restrições de pureza fossem alcançadas. Fora destes limites, não foi possível alcançar as restrições de pureza e a simulação não convergia.

4.2.2 Sequência TCEDS-SR

A sequência termicamente acoplada a um retificador lateralda destilação extrativa (TCEDS-SR) pode ser obtida a partir da convencional (direta), como explicado no Capítulo 2 (Figura 2.4). Na TCEDS-SR, o etanol também é produto de topo da coluna principal; a diferença é que solvente praticamente puro sai pelo fundo da coluna extrativa (C1), enquanto que a água é removida no retificador lateral (C2). Além disso, o reciclo de solvente foi adicionado ao fluxograma para reaproveitar o solvente e integrar termicamente com a alimentação de azeótropo. O fluxograma da TCEDS-SR é mostrado na Figura 4.7.

A simulação foi realizada bloco a bloco, de acordo com os dados das Tabelas 4.5 e 4.6. A retirada lateral de vapor da coluna principal representa um grau de liberdade adicional, o que aumenta a complexidade na convergência do modelo. Esta vazão tem influência significativa no consumo de energia de uma TCEDS-SR. Inicialmente, o valor desta vazão de vapor foi estimado apenas para garantir convergência. Deve ser salientado que a ausência do refeedor da TCEDS-SR é responsável pela redução de uma unidade nos graus de liberdade de C2.

Figura 4.7 Fluxograma para o processo de separação ETOH/H2O usando uma TCEDS-SR.



Para garantir as especificações de pureza, o bloco *Design Specification* foi usado em cada coluna. As mesmas restrições de pureza especificadas para a sequência convencional foram usadas na TCEDS-SR. Esta estratégia foi usada para permitir uma comparação rigorosa entre as duas configurações. É importante salientar que na ausência do refeedor em C2, apenas uma especificação deve ser definida, o que diminui o número de variáveis de decisão a serem manipuladas nesta coluna. As variáveis de decisão também foram as mesmas da sequência convencional. Os detalhes envolvidos nestas etapas encontram-se nas Tabela 4.7 e 4.8.

Tabela 4.5 Dados de entrada das correntes

AZEO	
Fração molar de etanol	0,85
Fração molar de água	0,15
Temperatura (°C)	40
Vazão (kmol/h)	100
SOLVFEED	
Fração molar de etilenoglicol	1
Temperatura (°C)	40
Vazão (kmol/h)	90
FV	
Vazão (kmol/h)	30

Tabela 4.6 Dados de projeto das colunas de destilação

	C1	C2
Número de estágios	29	5

Estágio de alimentação da mistura etanol/água (AZEOFEEED)	16	-
Estágio de alimentação do solvente (SOLVFEED)	4	-
Estágio de alimentação/saída da corrente lateral de vapor (FV)	24	5
Estágio de alimentação/saída da corrente lateral líquida (FL2 e FL)	25	5
Pressão no topo da coluna (atm)	1	0,6
Queda de pressão ao longo da coluna (atm)	0,2	0,1
Razão de refluxo (molar)	0,6	2,5
Razão Destilado/Alimentação de etanol (molar)	0,9999	-

Tabela 4.7 Especificações das colunas.

C1	
Fração molar de etanol no topo	$x_{ETOH}^{TOP} = 0,999$
Teor de solvente	$x_{EG} = 0,4$
C2	
Fração molar de solvente no topo	$x_{EG}^{TOP} = 0,0001$

Para avaliar a sequência TCEDS-SR, a análise de sensibilidade foi realizada e, nesse caso, uma nova variável deve ser incluída, a corrente que interconecta as duas colunas:

$$0,2 < x_{EG} < 0,8$$

$$30 < FV < 120$$

Tabela 4.8 Intervalo de incerteza inicial das variáveis de decisão.

C1	
Razão de refluxo	$0,1 < R1 < 10$
Vazão de solvente (kmol/h)	$30 < S < 300$
C2	
Razão de refluxo	$0,1 < R1 < 10$

Os resultados obtidos (para as duas sequências) nas simulações, bem como a análise de sensibilidade, são discutidos no Capítulo 5. É importante enfatizar que as simulações para as duas configurações foram realizadas da forma mais homogênea possível, ou seja, iguais restrições de pureza foram obtidas nas correntes principais (ETOH, EG, H2O).

4.3 Cálculo da Eficiência Termodinâmica

O cálculo da eficiência, de acordo com a Segunda Lei da Termodinâmica, foi realizado conforme sugerem Seader *et al.* (2011). Uma breve descrição da metodologia para cálculo da eficiência é apresentada a seguir.

Para conduzir a análise é necessário delimitar o processo estudado em sistema e vizinhança. Neste trabalho o sistema compreende apenas as duas colunas de destilação; bombas e trocador de calor externo são considerados vizinhança (estas considerações servem para as duas sequências estudadas). O trocador externo tem o objetivo de integrar duas correntes termicamente e a bomba necessita de uma quantidade de energia que pode ser considerada desprezível, quando comparada com a energia necessária às colunas.

A Primeira Lei da Termodinâmica trata apenas da conservação da energia e que uma forma de energia pode ser transformada em outra. No entanto, a qualidade da energia não é levada em consideração, e essa é a finalidade da Segunda Lei, afirmando que parte da energia é perdida devido às irreversibilidades que podem ocorrer em processos, o que acarreta em redução da eficiência em processos.

Uma maneira de realizar tais medidas costuma ser através do trabalho perdido, LW (Equação 4.12), que pode ser obtido através da combinação das Leis da Termodinâmica (Equação 4.10 e 4.11). A partir desta combinação surge o termo denominado de exergia (ou disponibilidade), que a capacidade da energia em forma de calor ser totalmente transformada em trabalho, dada por: $b = h - T_0s$. A função exergia é uma propriedade termodinâmica como entalpia e entropia, onde T_0 representa a temperatura da fonte mais fria disponível.

O balanço de exergia (Equação 4.12) implica dizer que Q tem menor valor termodinâmico do que W_s ; em outras palavras, nem toda energia em forma de calor pode ser convertida em trabalho. E isto ocorre por que uma parte da energia é dissipada devido às irreversibilidades existentes em um processo. Portanto, as irreversibilidades durante um processo sempre aumentam, e quanto maior forem estas irreversibilidades, menos eficientes serão os processos; o máximo que pode ocorrer é não existir qualquer irreversibilidade ($LW = 0$). Neste caso, o processo é reversível e a Equação (4.12) se reduz à Equação (4.13), fornecendo o trabalho mínimo (W_{min}) para realizar determinada separação.

Percebe-se, então, que o trabalho requerido para um processo irreversível é maior que para um processo reversível. O termo LW é acrescido ao W_{min} para que a separação possa ser

realizada. Finalmente, a eficiência termodinâmica pode ser escrita como mostra a Equação (4.14).

Balço de energia

$$\sum_{saída} (nh + Q + W_s) - \sum_{entrada} (nh + Q + W_s) = 0 \quad (4.10)$$

Balço de entropia

$$\sum_{saída} \left(ns + \frac{Q}{T_s} \right) - \sum_{entrada} \left(ns + \frac{Q}{T_s} \right) = \Delta S_{irr} \quad (4.11)$$

Trabalho perdido

$$LW = \sum_{entrada} \left[nb + Q \left(1 - \frac{T_0}{T_s} \right) + W_s \right] - \sum_{saída} \left[nb + Q \left(1 - \frac{T_0}{T_s} \right) + W_s \right] \quad (4.12)$$

Trabalho mínimo de separação

$$W_{min} = \sum_{saída} nb - \sum_{entrada} nb \quad (4.13)$$

Eficiência Termodinâmica

$$\eta = \frac{W_{min}}{LW + W_{min}} \quad (4.14)$$

Maiores detalhes sobre a obtenção das Equações 4.10 a 4.14 podem ser encontrados em Seader, Henley e Roper (2011).

As propriedades termodinâmicas como entalpia e entropia das correntes foram obtidas a partir das simulações realizadas com o simulador Aspen Plus[®]. O valor escolhido para T_0 foi igual a 298 K, que representa a temperatura da fonte fria padrão que o Aspen Plus[®] utiliza. Os cálculos da eficiência foram realizados com o auxílio do Matlab[®].

4.4 Cálculo dos Estimativas de Custos

Para calcular os custos relacionados às sequências estudadas, é importante definir os itens avaliados. A Tabela 4.9 mostra os itens que foram contabilizados em cada sequência estudada:

Tabela 4.9 Delimitação do sistema (acoplado e convencional) para cálculo da TAC.

Tipo de custo	Convencional		TCEDS-SR	
	Coluna extrativa	Coluna de recuperação	Coluna extrativa	Retificador lateral
Capital	Carcaça Pratos Refervedor Condensador	Carcaça Pratos Refervedor Condensador	Carcaça Pratos Refervedor Condensador	Carcaça Pratos Condensador
Utilidades	Vapor Água de resfriamento	Vapor Água de resfriamento	Vapor Água de resfriamento	Água de resfriamento

A forma mais usual de contabilizar todos esses custos em uma única função é através do cálculo do custo anual total (TAC), que é definido como a soma entre os custos com utilidades (operacional) e o custo com capital dividido pelo tempo necessário para recuperar o investimento (*payback*), dado pela equação (4.15) (Luyben e Chien, 2010):

$$TAC = \frac{\text{Custo de capital}}{\text{Payback}} + \text{Custo operacional} \quad (4.15)$$

Foi considerado que o tempo de retorno do capital investido (*payback*) é de três anos (e o custo total anual é calculado em dólar (\$)/ano. A seguir, é apresentada a forma de calcular cada um destes termos. Os cálculos foram realizados usando o Aspen Plus® e o Matlab. Conforme citado anteriormente, as equações usadas para estimar os custos foram baseadas nos métodos *shortcut* de Douglas (1988).

4.4.1 Custo Capital

Para estimar o custo dos equipamentos, considerou-se que estes foram construídos com o material mais comum e operando em condições de pressão próximas à atmosférica.

O preço dos equipamentos é uma função de alguns dados que estão relacionados ao tipo de dispositivo. Por exemplo, o preço de uma coluna depende do seu diâmetro e da sua altura; o preço de um trocador de calor depende da sua área de troca térmica (DOUGLAS, 1988). Desta forma, os dados necessários foram primeiramente calculados e em seguida os custos relacionados foram estimados.

Para calcular os custos com a carcaça da coluna, o diâmetro e altura devem ser conhecidos. O diâmetro (D) das colunas foi calculado utilizando a ferramenta *Tray Sizing* do simulador Aspen Plus®.

A correlação para calcular a altura (H) de uma coluna depende da quantidade de pratos que ela possui (N) e da altura adicional (H_0) que existe acima do primeiro estágio e abaixo do último estágio. Esta equação é dada por:

$$H = 0,61(N - 1) + H_0 \quad (4.16)$$

Um valor usual para a altura adicional nos extremos da coluna é de 6 m (SUN *et al.*, 2010). A correlação original foi desenvolvida no sistema inglês e por isso tinha um formato diferente ($H = 2(N - 1) + H_0$). No entanto, esta tese baseia-se no sistema internacional de unidades, e por este motivo, todas as correlações foram adaptadas através da inclusão de um fator de correção.

Após o cálculo do diâmetro e da altura da coluna, é possível calcular os custos com a carcaça, que é dado por:

$$\text{Custo da carcaça} = 937,636\beta \left(\frac{M\&S}{280}\right) D^{1,066} H^{0,802} (2,18 + F_c) \quad (4.17)$$

Onde:

- ✓ β é um fator de correção para o tipo de configuração usada, sendo considerado igual a 1 para a convencional e 1,1 para a acoplada;
- ✓ M&S (2011) é igual a 1519,8. Este fator foi utilizado em todas as correlações deste trabalho;
- ✓ F_c é dado por $F_c = F_p F_m$. F_p é o fator de ajuste para a magnitude da pressão e F_m o fator de ajuste para o tipo de material usado na construção da coluna. F_p assume valor 1 pois, considerou-se pressão próxima da ambiente (1 atm); considerou-se que a coluna era de aço carbono, material mais comum para construção de equipamentos de uma indústria química, e por isso F_m assume valor igual a 1.

Os pratos também foram considerados para estimar o capital investido nas colunas. A correlação que faz esta estimativa é:

$$\text{Custo dos pratos} = 97,243 \left(\frac{M\&S}{280} \right) D^{1,55} h F_c \quad (4.18)$$

Onde:

- ✓ h é dado por $h = 0,61(N - 1)$, que corresponde à altura da coluna sem o espaço adicional dos extremos (m);
- ✓ F_c é dado por $F_c = F_s + F_t + F_m$. F_s é o fator de ajuste para o espaçamento entre pratos; como foi utilizado o espaçamento padrão de aproximadamente 0,6 m, então F_s assume valor 1. F_t é o fator de ajuste para o tipo de prato utilizado; no caso de *bubble cap*, este fator é de 1,8. F_m é o fator de ajuste para o tipo de material; como foi usado aço carbono (padrão), F_m assume valor igual a 0.

De um modo geral, cada coluna possui dois trocadores de calor: um refeedor e um condensador (foi considerada condensação total). Entretanto, isto é diferente para a configuração acoplada, já que existe apenas um refeedor. Levando isso em consideração, a seguir será calculado o custo com trocadores de calor para cada configuração estudada.

Inicialmente, é necessário calcular a área de troca térmica destes dispositivos. A equação que calcula as áreas é dada por:

$$A = \frac{Q}{U \Delta T_{LM}} \quad (4.19)$$

Onde:

- ✓ Q é carga térmica do condensador (Q_c) ou do refeedor (Q_r), em kW. Este valor é calculado pelo *Aspen PlusTM*, e apresenta valor diferente para cada teor de EG.
- ✓ U é o coeficiente global de transferência térmica, em kW/m²K. De acordo com Douglas (1988), o valor usual de U para um refeedor usando vapor d'água como fluido de aquecimento é de 1,419 kW/m²K, enquanto que para um condensador usando água como fluido de resfriamento é de 0,852 kW/m²K. O alto valor para o U do refeedor é devido à transferência de energia que ocorre entre um líquido saturado e um vapor saturado.
- ✓ ΔT_{LM} é a diferença de temperatura média logarítmica entre os fluidos, em °C. No caso do refeedor, a diferença entre o fluido do processo e o fluido de aquecimento foi

assumida de 25°C, valor máximo para prevenir a película de ebulição (*film boiling*), enquanto que esta diferença para o condensador é calculada através da seguinte equação:

$$\Delta T_c = \frac{(25 - 20)}{\ln(T_{top} - 20 / T_{top} - 25)} \quad (4.20)$$

Onde

- ✓ T_{top} corresponde à temperatura do topo da coluna. Foi considerado que a água de resfriamento está disponível a 20°C e retorna a 25°C (Aspen Plus[®], 2012).

Após o cálculo das áreas de troca térmica, é possível estimar os custos com a aquisição dos trocadores de calor. A correlação utilizada foi:

$$\text{Custo com trocador de calor} = 474,668 \left(\frac{M\&S}{280} \right) A^{0,65} (2,29 + F_c) \quad (4.21)$$

Onde:

- ✓ F_c é dado por $F_c = (F_d + F_p)F_m$. F_d é o fator de ajuste para o tipo de trocador escolhido; para o refervedor do tipo *kettle*, o valor de F_d é igual a 1,35, enquanto que para um condensador do tipo *floating head* este valor é igual a 1. F_p é o fator de ajuste para a pressão utilizada em cada tipo de trocador; para o refervedor chaleira (*kettle*) este valor é igual a 0, enquanto que para o condensador aletado (*floating head*) o valor é de 0,1. F_m é o fator de ajuste para o tipo de material utilizado no trocador; como foi usado aço carbono, este valor é igual a 1.

4.4.2 Custo Operacional

O custo com vapor usado no refervedor e água de resfriamento usado no condensador também foram calculados. É comum considerar somente o vapor como único representante do custo com utilidades devido ao seu alto valor agregado; no entanto, optou-se pela inclusão da água de resfriamento usada no processo para investigar o seu impacto no custo total.

A quantidade de água de resfriamento necessária ao condensador é:

$$m_{\text{água de resfriamento}} = \frac{Q_c}{C_p \Delta T} \quad (4.22)$$

Onde:

- ✓ C_p é a capacidade calorífica da água (4,183 kJ/kg °C).
- ✓ ΔT é a diferença de temperatura entre a água que entra e sai do condensador (16,67 °C).

O custo com água de resfriamento (\$/ano) foi estimado por:

$$\text{Custo com água de resfriamento} = C_w * m_{\text{água de resfriamento}} * 3,6 \quad (4.23)$$

Onde:

- ✓ C_w é o preço para utilizar água de resfriamento no condensador.
- ✓ $m_{\text{água de resfriamento}}$ é a vazão de água de resfriamento, em kg/h.

Da mesma forma que o condensador, para o refeedor foi necessário calcular a vazão de vapor associada à esse dispositivo, para em seguida, calcular o custo associado. Assume-se que a energia transferida é devido à condensação do vapor saturado, de modo que:

$$m_{\text{vapor}} = \frac{Q_r}{\lambda} \Delta t \quad (4.24)$$

Onde

- ✓ m_{vapor} é a vazão de vapor necessária ao refeedor, em kg/h.
- ✓ λ é o calor latente do vapor saturado, em kJ/kg. Este valor depende da temperatura da base da coluna, ou seja, é a temperatura da base que indica qual o tipo de vapor será usado no refeedor. Este valor calculado calculado com auxílio da ferramenta *Utilities* do *Aspen Plus*[®].
- ✓ Δt corresponde à quantidade de horas que a planta funciona durante um ano corrido. Este trabalho considerou 7920 horas de funcionamento por ano, ou seja, 330 dias de operação.

Após encontrar a vazão de vapor, foi possível estimar os custos associados, através da equação seguinte:

$$\text{Custo com vapor} = 3600C_s m_{\text{vapor}} \quad (4.25)$$

Os preços associados às utilidades usadas nos trocadores de calor das colunas de destilação (SEIDER *et al.*, 2009) encontram-se na Tabela 4.10.

Na configuração convencional, a base da coluna extrativa está a 171 °C, enquanto que na recuperação está a 185 °C. Desta forma, vapor de alta pressão foi escolhido para os refeedores das duas colunas.

No caso da configuração acoplada o refeedor opera à 203 °C, que também utiliza vapor de alta pressão. Os resultados obtidos através destas equações também podem ser obtidos através da ferramenta *Utilities* do Aspen Plus®. O custo obtido com utilidades foi praticamente o mesmo usando o Aspen Plus® e os métodos *shortcut* propostos por Douglas.

Tabela 4.10 Preço das utilidades.

Utilidade	Custo
Vapor de alta pressão (450 psi)	\$ 14,50 / 1000 kg
Vapor de média pressão (150 psi)	\$ 10,50 / 1000 kg
Vapor de baixa pressão (50 psi)	\$ 6,6 / 1000 kg
Água de resfriamento	\$ 0,02 / 1000 kg

4.5 Conclusão

O Capítulo 4 apresentou o desenvolvimento do procedimento de análise proposto para as sequências convencional e termicamente acoplada da destilação extrativa. O procedimento tem como base a utilização do teor de EG no prato de alimentação do solvente e detalhes sobre as simulações foram delineados para ambas as sequências.

As equações usadas para calcular a eficiência termodinâmica e o custo anual total também foram apresentadas.

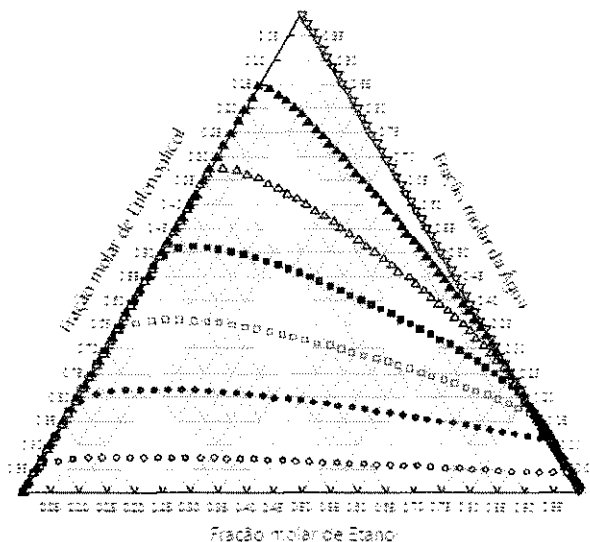
Capítulo 5

Resultados e Discussões

5.1 Análise das Principais Variáveis de Decisão

De acordo com a o mapa de curvas residuais(RMC) mostradona Figura 5.1, é possível perceber que a utilização de etilenoglicol como solvente não provoca a formação de regiões distintas dentro do mapa, ou seja, é possível obter os três componentes puros a partir de um processo de destilação extrativa convencional. Todo o conjunto de curvas residuais formadas emerge do ponto de azeótropo de mínimo (nó instável) e termina no vértice que corresponde ao etilenoglicol puro (nó estável). O vértice correspondente à água pura é o ponto de sela deste diagrama. O RMC para o sistema ETOH/H₂O/EG está de acordo com o previsto por Doherty e Caldarola (1985).

Figura 5.1 Mapa de curva residual para a mistura etanol/água/etilenoglicol.



É importante enfatizar que a análise de sensibilidade para ambas as sequências foi realizada para o intervalo de $0,2 \leq x_{EG} \leq 0,8$; a TCEDS-SR convergiu apenas para $x_{EG} \geq 0,3$. Este inconveniente não ocorreu na análise realizada para a DS, indicando que a DS apresenta um espaço maior de soluções possíveis, ou seja, apresenta maior flexibilidade. Para realizar a comparação entre as duas sequências estudadas, os valores obtidos para $x_{EG} < 0,3$ na DS (sequência convencional direta) foram descartados. Além disso, investigou-se o limite máximo para especificar o x_{EG} em ambas as sequências, que foi para $x_{EG} = 0,83$; para valores maiores, as restrições de pureza não foram atingidas e a simulação não convergiu.

A partir de simulações, vários perfis de composição foram obtidos. As Figuras 5.2 e 5.3 mostram o perfil de composição da fase líquida na coluna (C1) para as duas sequências avaliadas e em duas situações: alto ($x_{EG} = 0,8$) e baixo ($x_{EG} = 0,3$) teor de solvente. Embora as especificações de pureza fossemas mesmas, para os dois fluxogramas e nas duas situações avaliadas, diferentes condições operacionais (S, R1, QR1 e QR2) foram encontradas.

Figura 5.2 Perfis de composição da fase líquida ao longo da coluna C1 da DS para $x_{EG} = 0,3$ (a) e $x_{EG} = 0,8$ (b).

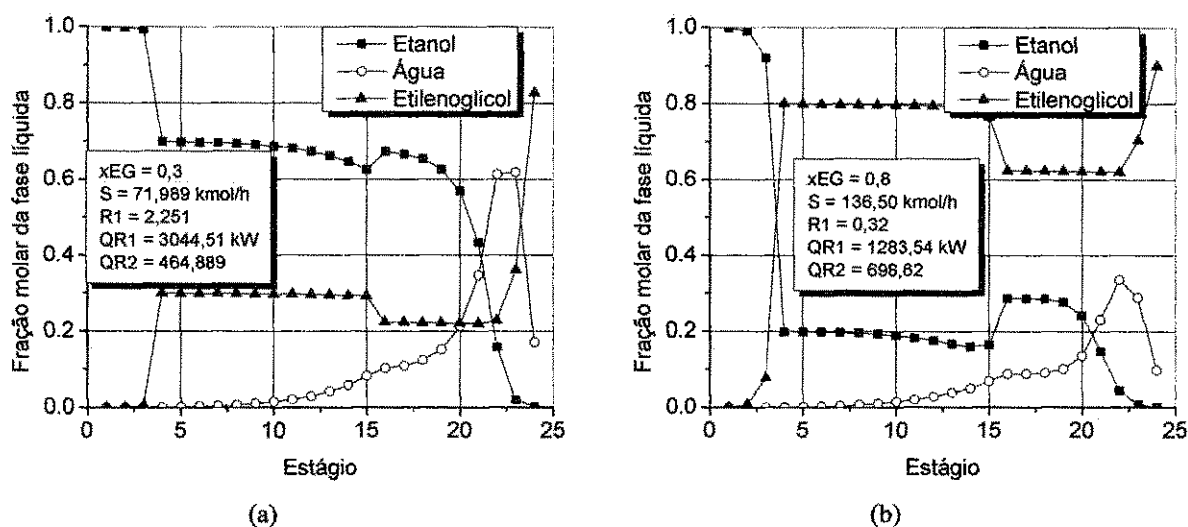
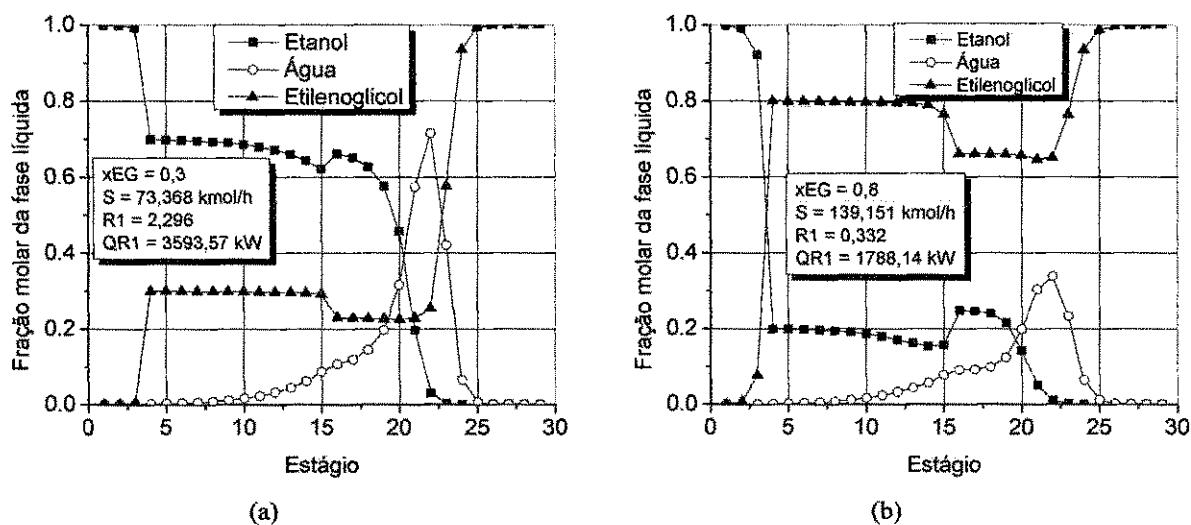


Figura 5.3 Perfis de composição da fase líquida ao longo da coluna C1 da sequência TCDEC-SR para $x_{EG} = 0,3$ (a) e $x_{EG} = 0,8$ (b).

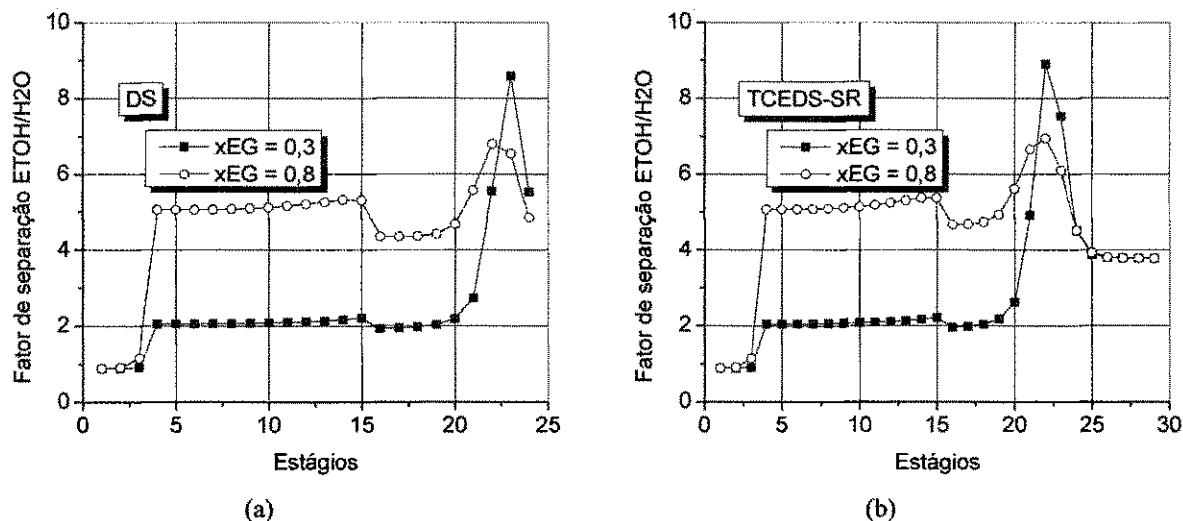


Como forma de observar o grau da separação ETOH/H₂O foi usando o conceito de fator de separação (ou volatilidade relativa), definido por:

$$SF = \frac{y_{ETOH}/x_{ETOH}}{y_{H2O}/x_{H2O}}$$

A partir deste fator foi possível verificar em quais regiões da coluna a separação ETOH/H₂O ocorre com mais intensidade, como mostram as Figuras 5.4a e 5.4b. A separação ETOH/H₂O ocorre principalmente na região extrativa e em menor extensão na região de *stripping*. A separação é mais acentuada quando o teor de EG é maior, enfatizando a importância dessa variável na separação. A composição do solvente, por sua vez, permanece praticamente constante ao longo da região extrativa, justificado pelo seu alto ponto de ebulição (LAROCHE *et al.*, 1992; LUYBEN, 2008; GIL *et al.*, 2012). As únicas alterações que ocorrem na composição de solvente ao longo da coluna acontecem nos estágios 4 e 16, que são exatamente os estágios onde ocorre alimentação de EG e ETOH/H₂O, respectivamente. Praticamente não ocorre separação ETOH/H₂O na seção de retificação (nesse caso, o fator de separação é próximo de 1), indicando que esta região é destinada à separação EG/ETOH.

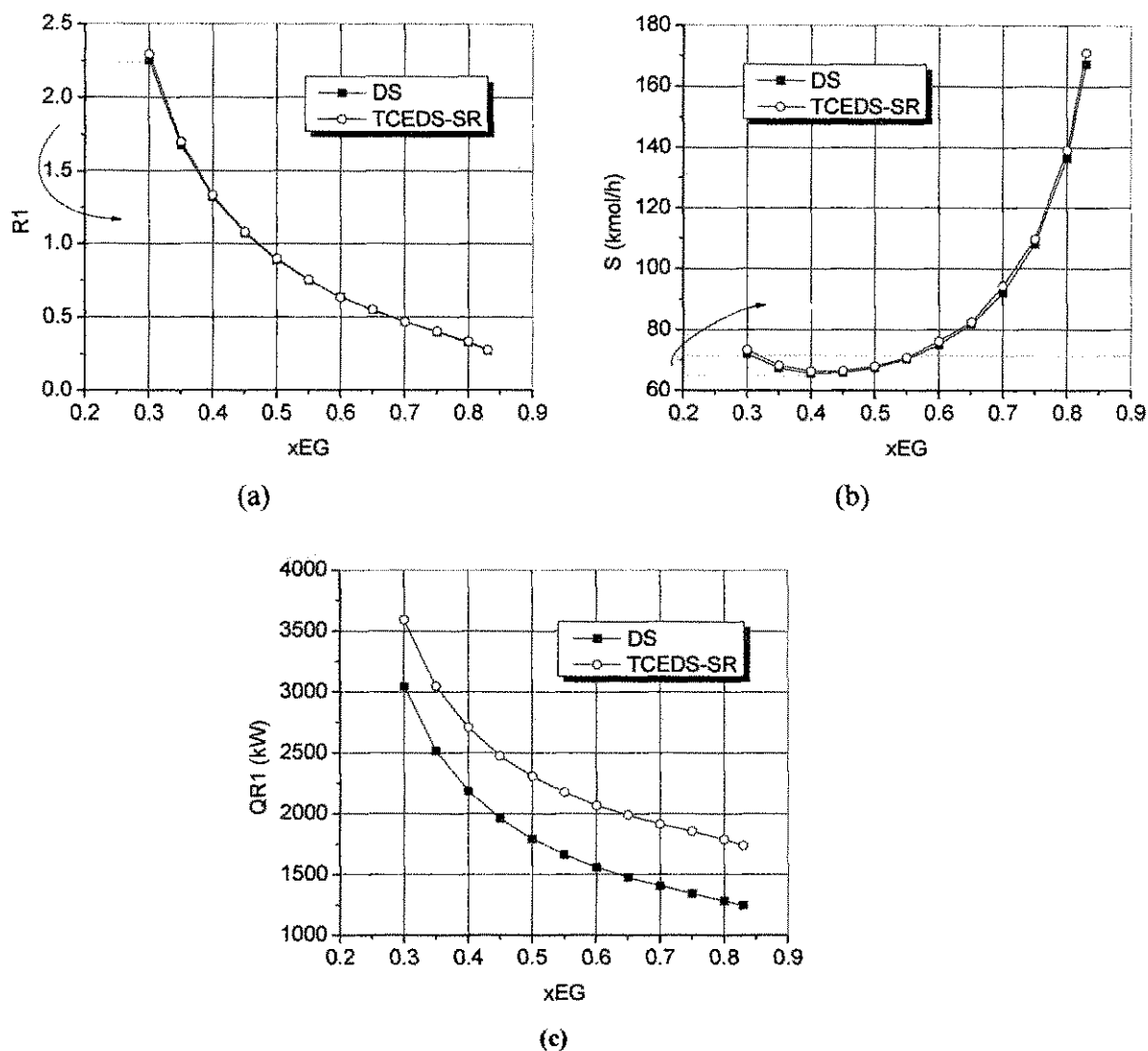
Figura 5.4 Fator de separação entre etanol e água para DS (a) e TCEDS-SR (b).



Para um *design* fixo, a análise de sensibilidade no teor de solvente determinou o espaço das possíveis soluções de R e S, onde cada par (R, S) resulta em um valor diferente para a carga

térmica. A Figura 5.5 mostra o resultado desta análise para S, R1 e QR1 nas duas seqüências avaliadas, onde é possível observar que o consumo mínimo de energia da coluna extrativa C1 (Figura 5.5c) ocorre para a menor razão de refluxo (Figura 5.5a) e máxima da vazão de solvente (Figura 5.5b).

Figura 5.5 Razão de refluxo de C1 (a), vazão de solvente (b) e carga térmica de C1 (c) versus teor de EG.



O procedimento de análise proposto sugere que o teor de solvente é resultado de uma combinação entre S e R1 e isso é confirmado analisando as Figuras 5.5a e 5.5b. Considerando o intervalo $0,3 \leq x_{EG} \leq 0,4$, constata-se que a vazão de solvente diminui (em torno de 43%), no entanto, o seu teor (concentração) ao longo da região extrativa aumenta. O caráter não

proporcional entre S e xEG é justificado pela diminuição ainda mais acentuada em R1 (em torno de 79%). Enquanto S representa a quantidade de solvente no interior da coluna, R1 é proporcional à quantidade de etanol que retorna à coluna, considerando fixa a vazão de destilado. Portanto, se S diminui, mas R1 diminui muito mais, o teor de solvente no interior da coluna será maior.

Enquanto a Figura 5.5a mostra que R1 é uma função monotônica decrescente em relação à xEG, a Figura 5.5b mostra que S é uma função não-monotônica, e portanto apresenta um ponto de mínimo. O ponto mínimo de S ($x_{EG} = 0,4$) corresponde à vazão mínima que viabiliza a separação. O fato de S apresentar um valor mínimo indica que S pode assumir valores iguais (linha tracejada na Figura 5.5b); no entanto, R1 não assume valores iguais, já que é função monotônica. Este resultado confirma que o procedimento de análise proposto fornece solução única: em nenhum momento o par (R1, S) será o mesmo.

Do ponto de vista qualitativo, as explicações acima se aplicam tanto para a DS quanto para a TCEDS-SR, enfatizando a versatilidade do procedimento proposto. Do ponto de vista quantitativo, pequenas diferenças foram verificadas em R1 e S. No entanto, estas diferenças refletem no consumo de energia de QR1, como mostra a Figura 5.5c. O consumo de energia da coluna extrativa da TCEDS-SR é mais significativo do que na DS, mas em ambos os casos, o valor mínimo de QR1 é obtido para o maior valor de S e R1.

Uma pequena perda de EG ocorre pelo do topo de C1 e a vazão de MAKEUP é responsável pela reposição dessa perda. O resultado da análise de sensibilidade sobre a vazão de MAKEUP é mostrado na Figura 5.6a, onde observa-se a vazão de MAKEUP é proporcional ao teor de xEG. Se a vazão de MAKEUP aumentou, é por que a perda de EG também foi maior e a Figura 5.6b mostra que, de fato, ao aumentar xEG, uma fração maior de solvente se encontrará na fase vapor, o que explica a maior perda de EG pelo topo de C1. Este resultado está de acordo com o previsto por Lastari *et al.* (2012). Esta perda pode ser evitada aumentando o tamanho da região de retificação, mas que não foi objeto de estudo desse trabalho.

As Figuras 5.7a e 5.7b mostram o resultado da análise de sensibilidade para R2 e QR2 de C2 (DS). Ambas as variáveis são funções não-monotônicas de xEG, e portanto, apresentam um ponto de mínimo. Este comportamento é resultado da alimentação da C2, que é proveniente da base da coluna extrativa e consiste essencialmente de H₂O e EG. Portanto, a alimentação de C2 é diretamente proporcional a S, o que justifica curvas tão semelhantes (R2, QR2 e S). A

dependência da coluna de recuperação em relação à quantidade de solvente já é conhecida, como afirmam Bruggermann e Marquardt (2004), Lastari *et al.* (2012) e Luyben (2013). E é por essa dependência que se torna importante determinar a vazão mínima de solvente para que a separação ocorra.

Figura 5.6 Vazão de MAKEUP versus teor de EG(a) e Perfil de composição de xEG na fase vapor em C1(b).

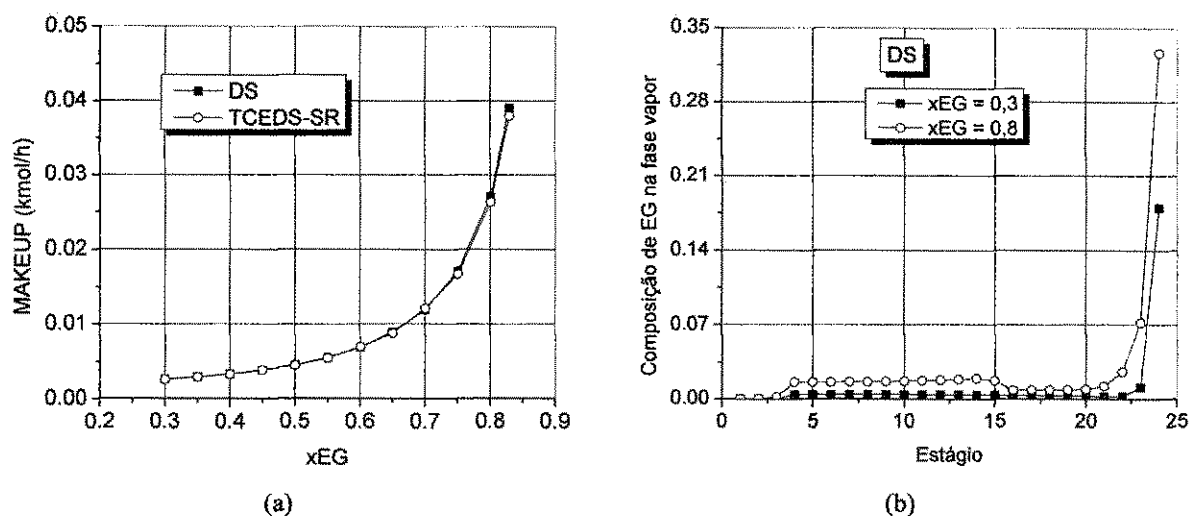
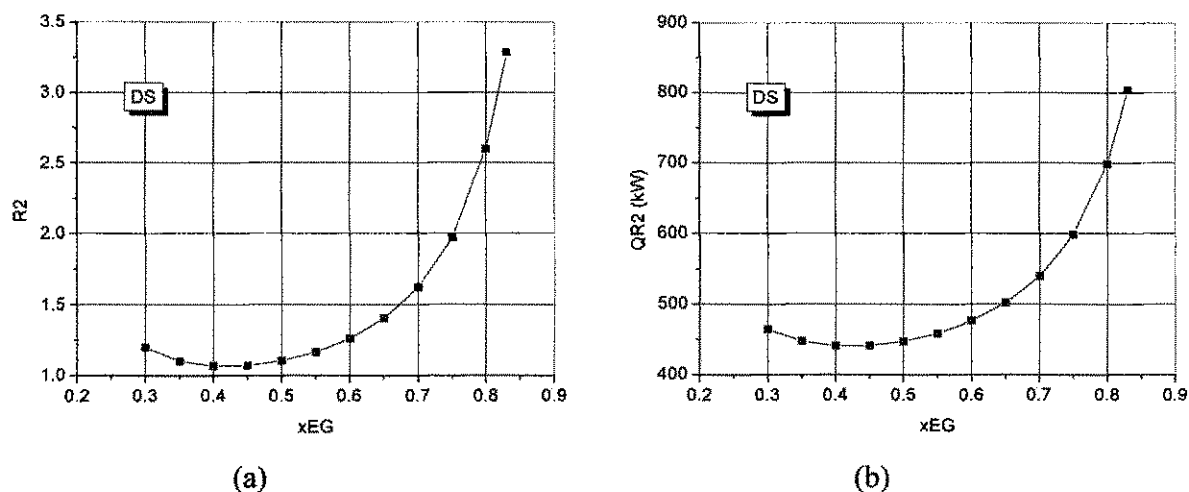


Figura 5.7 Razão de refluxo R2 (a) e carga térmica de C2 (b) versus teor de EG: DS.

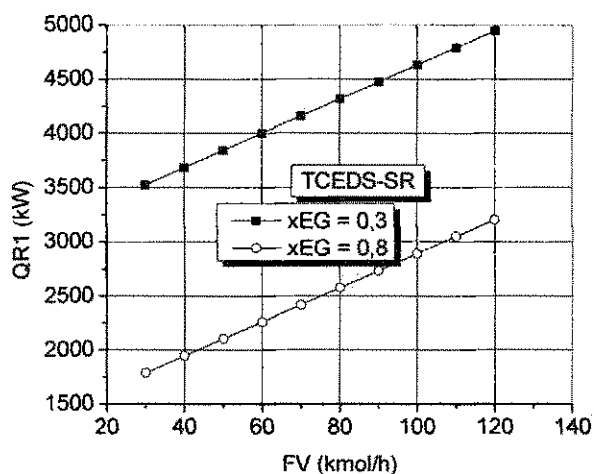


Quantitativamente, a magnitude de QR1 (Figura 5.5c) é superior à de QR2, pois é na coluna extrativa C1 que o esforço é concentrado para “quebrar” o azeótropo, enquanto que C2 comporta-se como uma coluna de destilação comum. É importante observar que o mínimo de

QR1 é justamente o máximo de QR2, por causa da quantidade de solvente a ser separada. Esta observação tem impacto direto no consumo global de energia, QRtotal.

No caso de da TCEDS-SR, todo o fornecimento de energia ocorre por intermédio do único refeedor presente nessa configuração. As sequências termicamente acopladas apresentam essa característica: o uso de correntes de processo que interligam duas colunas substitui um trocador de calor (no caso da TCEDS-SR, uma corrente de vapor substitui um refeedor). Portanto, além das variáveis analisadas anteriormente (S e R1), o consumo de energia da TCEDS-SR também é influenciado pela vazão de vapor que conecta C1 e C2 (FV). Através de uma análise de sensibilidade, FV foi manipulada até que o consumo de QR1 fosse mínimo. Dois casos ($x_{EG} = 0,3$ e $x_{EG} = 0,8$) são mostrados na Figura 5.8. Obviamente, quando o teor de solvente assume valores maiores, o consumo de energia diminui. Para as restrições impostas pelo *Design Specification* para C1 e C2 da TCEDS-SR, o menor valor alcançado foi de 30 kmol/h, e isso é resultado da menor quantidade de solvente vaporizada pelo refeedor da coluna C1.

Figura 5.8 Carga térmica do refeedor QR1 versus vazão FV para $x_{EG} = 0,3$ e $x_{EG} = 0,8$: TCEDS-SR

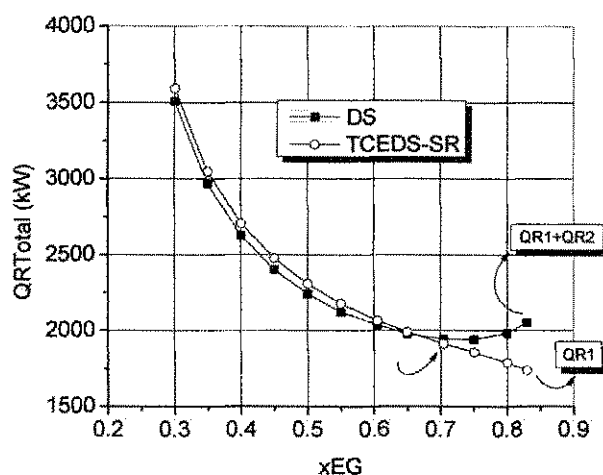


O consumo global em cada sequência avaliada é mostrado na Figura 5.9. Na DS, o consumo compreende o somatório de QR1 e QR2, enquanto que na TCEDS-SR é representado apenas por QR1. Para o consumo global da DS, QRtotal diminui até alcançar um mínimo; a sobrecarga em C2 (devido ao aumento excessivo de S) resulta em aumento do de QRtotal a partir de $x_{EG} \geq 0,75$. Em contrapartida, o consumo da TCEDS-SR diminui com o aumento de x_{EG} .

Do ponto de vista de consumo de energia, a partir de $x_{EG} \geq 0,7$, já é mais vantajoso usar a TCEDS-SR do que uma DS.

Após a apresentação dos primeiros resultados, é possível perceber que para a DS, é equivocado avaliar a coluna extrativa isoladamente e relevar a importância que a coluna de recuperação apresenta sobre o processo completo. O ponto ótimo da coluna extrativa ($x_{EG} = 0,83$) não representa o ponto ótimo global da DS ($x_{EG} = 0,75$). Na sequência TCDEC-SR, este tipo de inconveniente não existe, já que há um único refeedor.

Figura 5.9 Carga térmica total versus teor de EG para DS e TCEDS-SR.



Comparando as duas configurações, somente para altos teores de solvente, torna-se mais vantajoso usar a TCEDS-SR para desidratar o etanol. Caso contrário, a configuração DS é a mais indicada. O cenário ótimo do ponto de vista de consumo de energia para cada configuração é mostrado na Tabela 5.1.

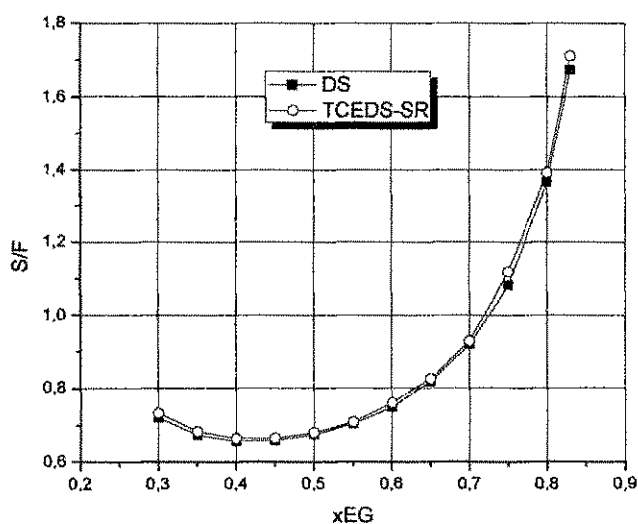
Tabela 5.1 Resultados ótimos para cada sequência.

Parâmetro	DS	TCEDS-SR
Teor de solvente	0,75	0,83
Razão de refluxo	0,40	0,28
Vazão de solvente (kmol/h)	108,11	171,12
Consumo mínimo de energia (kW)	1940,36	1737,33
Redução	--	10,5%

No ponto ótimo de cada configuração, uma redução de aproximadamente 10,5% foi alcançada com o uso de uma TCEDS-SR. Para que isto seja possível, o teor de solvente deve ser o maior possível. É importante ressaltar que apenas a carga térmica dos refeedores foi considerada, pois vapor de alta pressão é utilizado (maior impacto econômico). A pressão de projeto para cada coluna foi escolhida para garantir o uso de água de resfriamento nos condensadores, que tem impacto muito menos relevante no custo do que o vapor de alta pressão.

É importante mencionar que a razão S/F (vazão de solvente/alimentação de azeótropo) não foi considerada em nossos estudos, pois do ponto de vista qualitativo, o comportamento de S e S/F são iguais, como mostra a Figura 5.10. De fato, a razão S/F é avaliada para fins de controle. Em geral, o maior distúrbio de uma planta é a alimentação do azeótropo (F); como a vazão de solvente S depende da alimentação F, é preferível utilizar um controle de razão para manter S/F em um *set point*, ao invés de tentar ajustar S e F simultaneamente. O controle de razão trabalha com uma variável de distúrbio (F) e uma variável manipulada (S).

Figura 5.10 Razão S/F para as sequências DS e TCEDS-SR.



5.2 Avaliação do Efeito *Remixing* e da Eficiência Termodinâmica

O efeito *remixing* pode ser observado na Figura 5.11a e 5.11b (DS e TCEDS-SR, respectivamente). O máximo de composição de H₂O em todas as simulações ocorre no estágio

22, para as duas seqüências estudadas, e esse resultado fica mais claro considerando o máximo da composição de H₂O em função de xEG, como mostra a Figura 5.12. Observa-se que à medida que o teor de solvente aumenta, o efeito *remixing* diminui em ambas as seqüências.

Figura 5.11 Efeito de *remixing* para vários valores de xEG: DS (a) e TCEDS-SR (b).

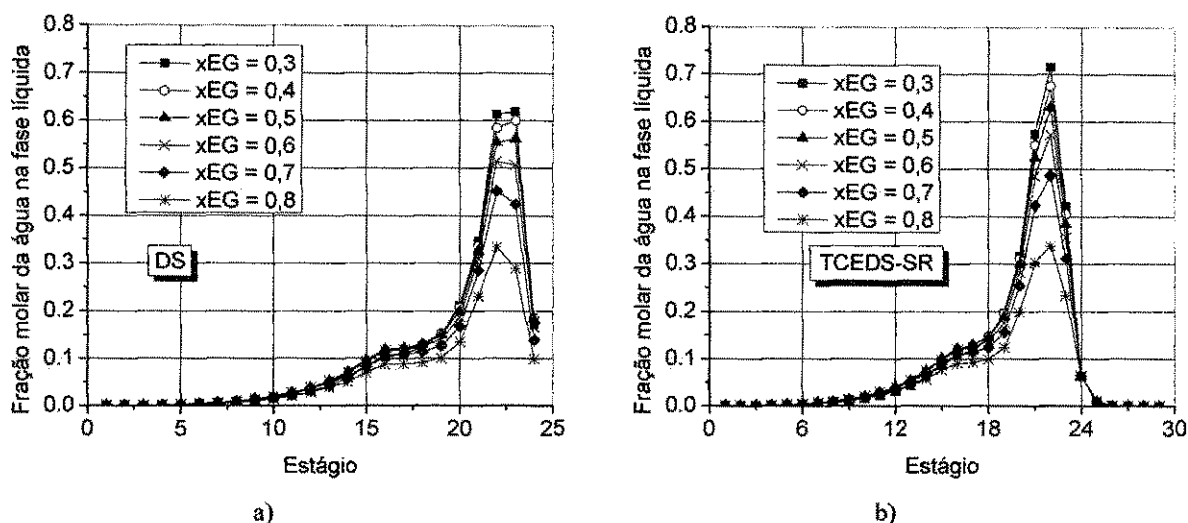
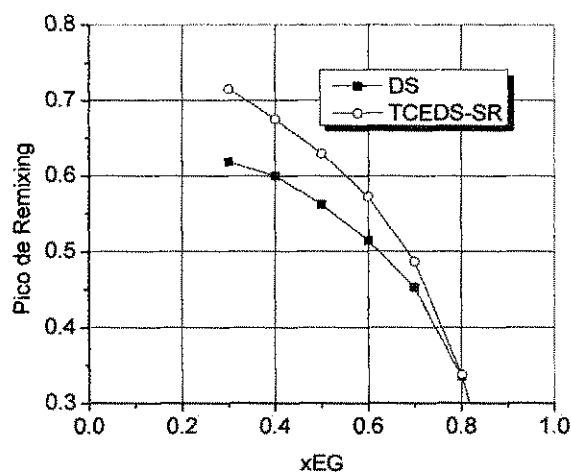


Figura 5.12 Efeito *remixing* em função de xEG.



Segundo Triantafyllou e Smith (1992), o efeito *remixing* está relacionado à baixa eficiência de seqüências convencionais de destilação. Os autores afirmam que o uso de seqüências termicamente acopladas reduz este efeito, e conseqüentemente, apresentam maior eficiência termodinâmica, que resultam em reduções no consumo de energia. Como explicitado

no Capítulo 2, vários pesquisadores têm aceita esta explicação para justificar a baixa eficiência de sequências convencionais em relação às sequências termicamente acopladas.

A maioria dos trabalhos sobre sequências de destilação termicamente acopladas são para misturas ternárias ideais envolvendo hidrocarbonetos. Guerra et al. (2008) foram os pioneiros a aplicar acoplamentos térmicos na separação de misturas azeotrópicas e, embora não tenham investigado esse efeito com profundidade, também justificaram que a baixa eficiência de sequências convencionais da destilação extrativa era provocada pelo efeito remixing. Os autores também afirmam que o uso de uma TCEDS-SR elimina este efeito. No entanto, a Figura 13 mostra que ocorre exatamente o contrário: além de não ser eliminado, o efeito remixing aumenta com o uso da TCEDS-SR, independente do teor de xEG; apesar do aumento tornar-se menos significativo à medida que xEG aumenta.

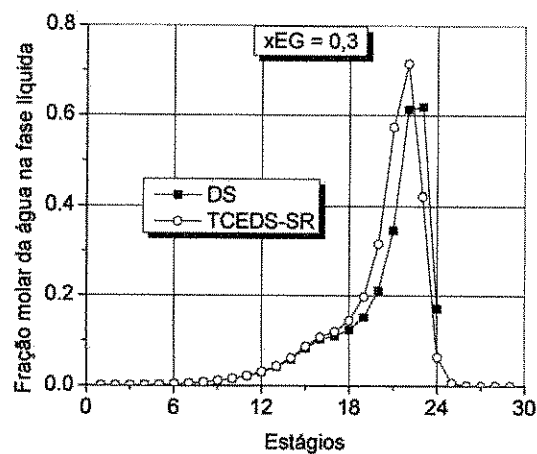
A investigação para entender o que ocorreu foi aprofundada através da eficiência termodinâmica de acordo com a Segunda Lei. A Figura 5.14 mostra os resultados da análise de sensibilidade sobre a eficiência termodinâmica. Como comentado no Capítulo 3, todas as propriedades termodinâmicas necessárias para o cálculo da eficiência foram obtidas a partir de simulações usando o Aspen Plus®. As equações para cálculo da eficiência foram implementadas usando o Matlab® e encontram-se no Apêndice 3. Em ambas as sequências, os resultados para a eficiência são baixos (no máximo, 10%), como é previsto para um processo de destilação.

Os resultados para as eficiências foram comparados a partir de dois pontos de vista:

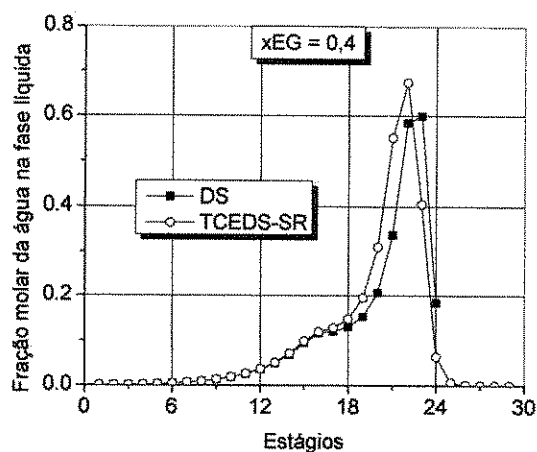
- i. A relação existente entre efeito remixing e eficiência;
- ii. Em relação à redução esperada do efeito remixing e, conseqüentemente, aumento na eficiência termodinâmica com o uso de uma TCEDS-SR.

Com relação ao primeiro ponto de vista, se os resultados das Figuras 5.11 e 5.12 apontaram para menores efeitos *remixing* na DS, maiores eficiências termodinâmicas eram esperadas. E foi o que ocorreu, como mostra a Figura 5.14.

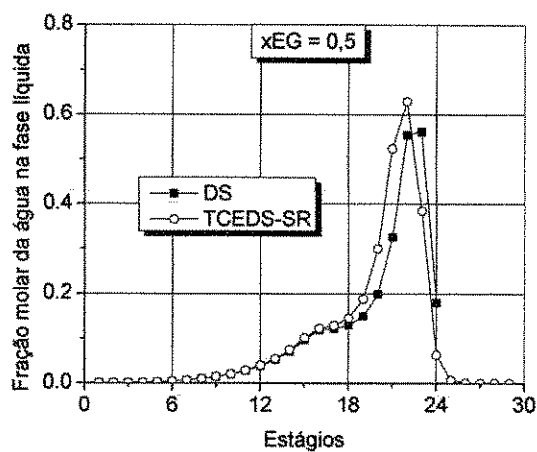
Figura 5.13 Comparação do efeito *remixing* para vários x_{EG} entre a DS e a TCEDS-SR.



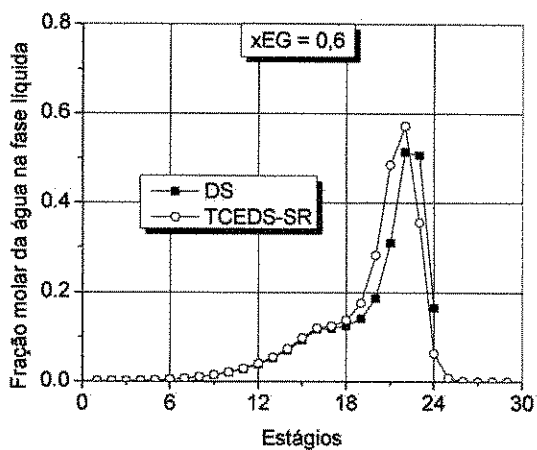
(a)



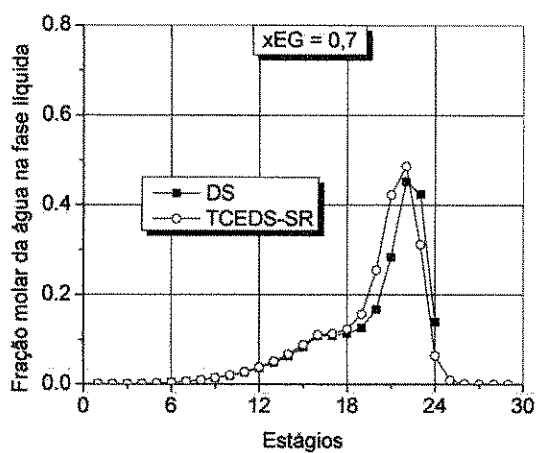
(b)



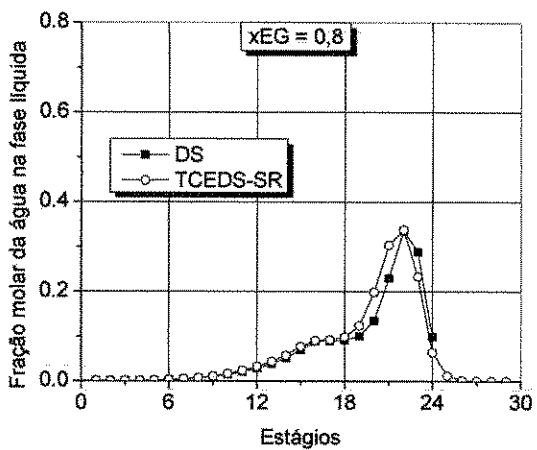
(c)



(d)

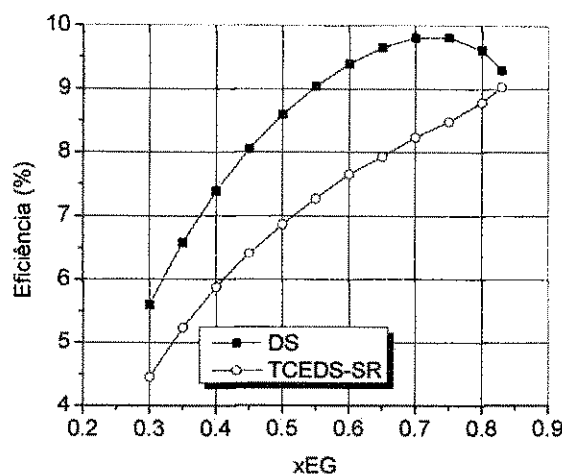


(e)



(f)

Figura 5.14 Eficiência termodinâmica em função do teor de solvente.



A eficiência da TCEDS-SR alcançou valor máximo para $x_{EG} = 0,83$, que corresponde ao menor consumo de energia desta sequência. A eficiência da DS alcançou um valor máximo para $x_{EG} = 0,75$, exatamente o ponto onde a DS alcança o menor consumo de energia. Após este ponto, a eficiência decresce. Esta inversão no comportamento da eficiência da DS é resultado da sobrecarga que a coluna de recuperação C2 tem com o aumento de S.

No entanto, a literatura sugere que o uso de sequências termicamente acopladas deve reduzir o efeito *remixing* e causar aumento na eficiência termodinâmica. Não foi o que ocorreu: a DS apresentou os menores efeitos *remixing* e maiores eficiências termodinâmicas. Este é o segundo ponto de vista e é contrário à afirmação da maioria dos trabalhos consultados, incluindo o trabalho de Guerra *et al.* (2008), que obtiveram eficiências termodinâmicas maiores para a TCEDS-SR.

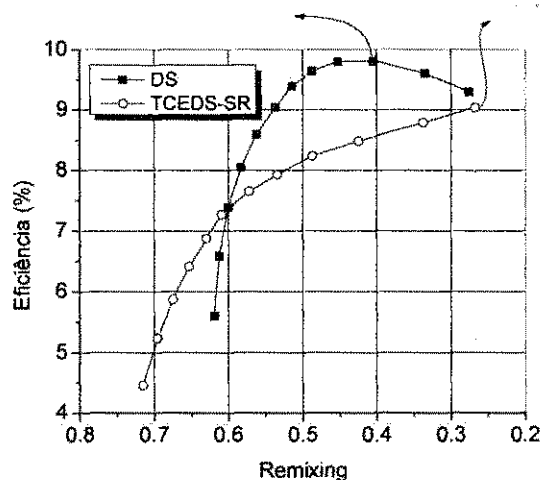
Agrawal e Fidkowski (1998) compararam diversas sequências de destilação para separar misturas ternárias com volatilidades relativas distintas e, embora não tenham incluído misturas azeotrópicas em seus estudos, os autores consideraram misturas ternárias que apresentavam dois de seus componentes com volatilidades relativas próximas da unidade. Os autores perceberam que nestas situações a sequência de destilação termicamente acoplada a um retificador lateral apresentava eficiência termodinâmica extremamente pobre. O fato do valor da volatilidade relativa entre duas substâncias da mistura ternária ser pequeno exige grande quantidade de vapor para separá-las, o que diminui o valor da eficiência.

No caso da DS, verificou-se que significativa parcela da energia para realizar a separação é fornecida a 171°C no refeedor de C1 e uma menor parcela está sendo fornecida à 185°C no refeedor C2. Na configuração TCEDS-SR, toda a energia necessária é fornecida em um nível maior de temperatura (203°C). Neste sentido, a diferença de temperatura entre o topo e a base da coluna é maior na sequência TCEDS-SR, o que provoca mais irreversibilidades durante o processo de separação. De fato, temperaturas a níveis mais elevados são mais “valiosas” em termos de exergia, e a TCEDS-SR consome mais desse tipo de energia. O ótimo termodinâmico minimiza a produção de entropia, ou, equivalentemente, o custo da exergia. E isto é realizado através da minimização da qualidade da energia necessária à coluna.

A eficiência calculada de acordo com a Segunda Lei leva em conta a qualidade da energia; ao contrário da eficiência calculada de acordo com a Primeira Lei, que leva em conta a quantidade de energia. A Primeira Lei afirma que a energia é conservada, mesmo quando sua forma é alterada, como por exemplo, a partir de energia mecânica em calor. Por outro lado, a Segunda Lei da permite saber o quão bem um processo opera em termos da qualidade da energia.

A Figura 5.15 mostra a eficiência termodinâmica de cada sequência em função do efeito *remixing*. Se for considerado somente a TCEDS-SR, fica claro relacionar redução do efeito *remixing* com aumento na eficiência termodinâmica. No entanto, o mesmo raciocínio não se aplica à DS. A eficiência de DS aparenta estar mais relacionado ao consumo de QR_{total} do que ao efeito *remixing*.

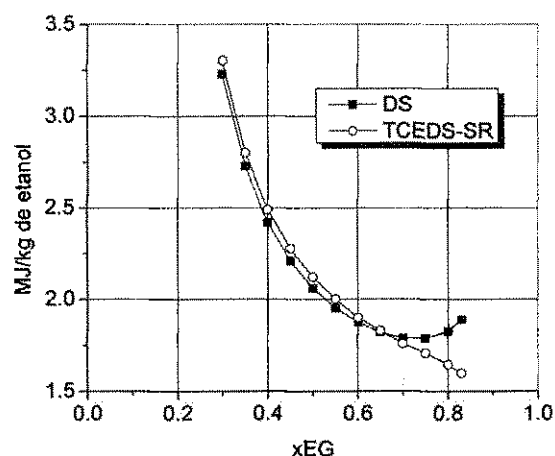
Figura 5.15 Eficiência termodinâmica versus efeito *remixing*.



5.3 Avaliação Econômica

A Figura 5.16 mostra o resultado da análise de sensibilidade sobre o consumo específico de energia (SEC), onde se observa que até $x_{EG} < 0,7$ o desempenho de cada sequência é praticamente o mesmo, sendo o consumo de energia da TCEDS-SR levemente maior. Entretanto, para $x_{EG} \geq 0,7$ torna-se mais vantajoso o uso da TCEDS-SR. De fato, as curvas para o SEC foram semelhantes para Q_{Rtotal} e eficiência termodinâmica. Estes resultados foram obtidos, para uma 3911,56 kg/h de etanol recuperado na DS e 3914,746 kg/h de etanol recuperado na TCEDS-SR; ambos os casos para uma pureza 0,999.

Figura 5.16 Consumo específico de energia em função de x_{EG} .



A Tabela 5.5 faz uma comparação entre os resultados obtidos neste trabalho e outros encontrados na literatura. No ponto ótimo de cada sequência, foram obtidos 1,888 ($x_{EG} = 0,75$) e 1,597 ($x_{EG} = 0,83$) MJ/kg de etanol para a DS e TCEDS-SR, respectivamente. Apenas o trabalho publicado por Gil *et al.* (2012) apresentou SEC menor que o obtido por este trabalho. De fato, a comparação com dados da literatura foi realizada com objetivo de verificar a consistência dos resultados obtidos, visto que, vários fatores influenciam no consumo específico de energia; por exemplo, a eficiência das colunas e os dados de ELV. Também deve ser observado que o glicerol “quebra” o azeótropo etanol/água com muito mais facilidade, mas é um solvente que apresenta ponto de ebulição extremamente alto, indicando o uso de colunas operando a vácuo (maior investimento de capital).

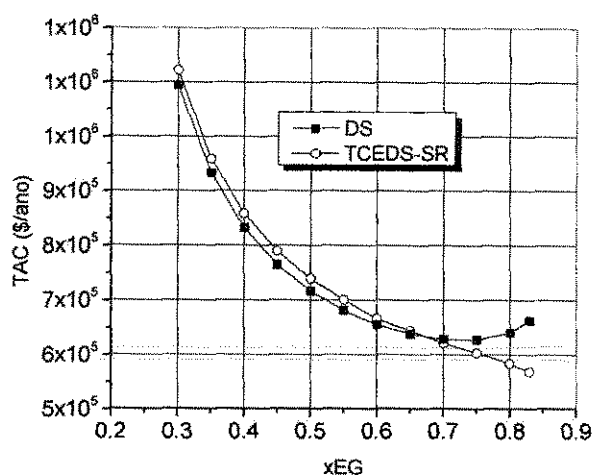
O resultado da análise de sensibilidade sobre o custo anual total (TAC) do processo completo é mostrado na Figura 5.17 para as duas configurações estudadas. O custo capital depende dos diâmetros e da altura das colunas. O custo operacional levou em consideração vapor de alta pressão (HPS) usado nos refeedores e água de resfriamento usada nos condensadores. Para cada teor de EG há um diâmetro correspondente, devido às diferentes vazões de vapor que circulam no interior da coluna.

A curva do TAC foi semelhante à de QR_{total} : o mínimo TAC para a DS foi para $x_{EG} = 0,75$, enquanto que para a TCEDS-SR foi para $x_{EG} = 0,83$. Para avaliar mais detalhadamente o TAC, avaliou-se o impacto do custo operacional e o custo com investimento, considerando um *payback* de 3 anos.

Tabela 5.5 Comparação do consumo específico de energia para diversas tecnologias na obtenção de etanol anidro.

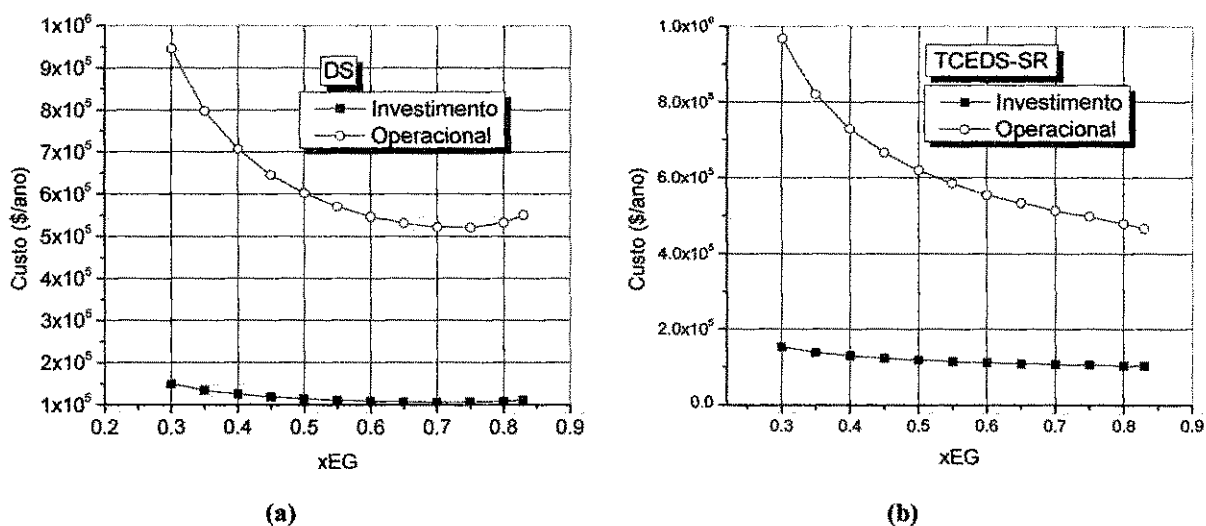
Tipo de processo	Concentração de etanol (molar %)	MJ/kg de etanol
Kiss <i>et al.</i> (2012): Sequência convencional da destilação extrativa com etilenoglicol	0,999	1,836
Kiss <i>et al.</i> (2012) (Sequência convencional da destilação azeotrópica com n-pentano)	0,999	7,876
Kiss <i>et al.</i> (2012): DWC extrativa com etilenoglicol	0,999	1,656
Kiss <i>et al.</i> (2012): DWC azeotrópica com n-pentano	0,999	5,107
Gil <i>et al.</i> (2012): Sequência convencional da destilação extrativa com glicerol	0,9967	1,426
Li e Bai (2012): Sequência convencional da destilação extrativa com três colunas usando etilenoglicol	0,9995	2,24
Errico <i>et al.</i> (2012): Sequência convencional da destilação extrativa termicamente acoplada com etilenoglicol	0,998	7,95
Errico <i>et al.</i> (2012): Intensificação da sequência convencional da destilação extrativa com etilenoglicol	0,998	7,93
Meirelles <i>et al.</i> (1992): Sequência da destilação extrativa com etilenoglicol	0,995	1,94
Chianese <i>et al.</i> (1990): Sequência convencional da destilação extrativa com gasolina	0,999	3,18
Chianese <i>et al.</i> (1990): Sequência convencional da destilação azeotrópica com benzeno	0,999	4,85
Este trabalho: Sequência convencional da destilação extrativa (DS) com etilenoglicol	0,999	1,888
Este trabalho: TCEDS-SR com etilenoglicol	0,999	1,597

Figura 5.17 Custo anual total para as sequências DS e TCEDS-SR.



A Figura 5.18 mostra que, independentemente da sequência considerada, o custo operacional é mais representativo do que o custo com investimento. Obviamente, não se deve subestimar a importância de um bem projetado sistema de destilação, mas a Figura 5.18 mostra a importância das condições operacionais no ponto ótimo.

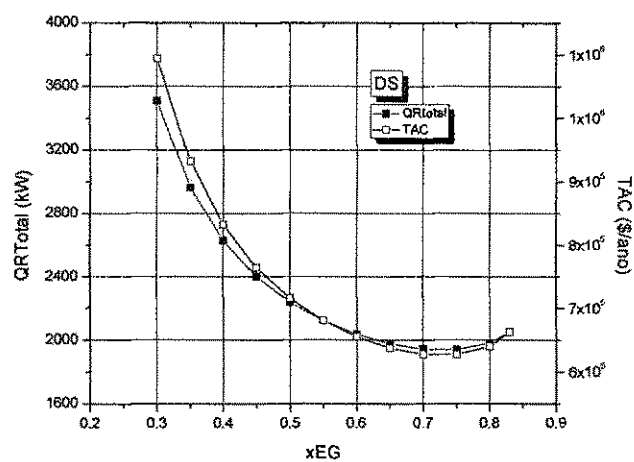
Figura 5.18 Custo operacional e custo capital (investimento) para DS (a) e TCEDS-SR (b).



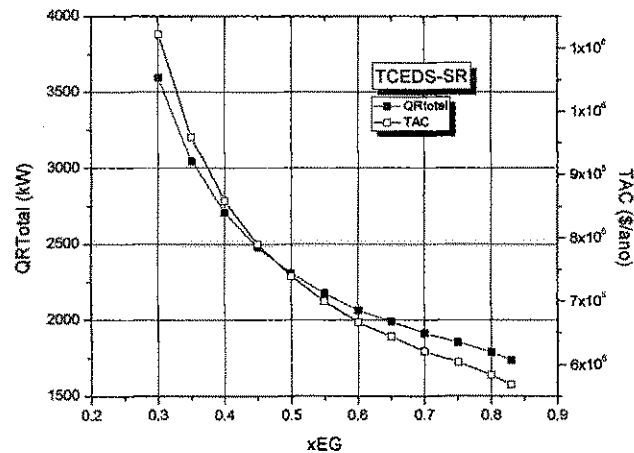
A Figura 5.19 mostra que o custo anual total (TAC) e o consumo de energia (QR_{total}) tem dependência semelhante em relação ao teor de etilenoglicol (xEG), independente da

configuração avaliada, enfatizando ainda mais o fato da TAC ser mais influenciada pelo gasto com utilidades (em especial, o vapor utilizado nos refervedores)

Figura 5.19 Custo anual total (\$/ano) e Consumo global de energia (kW) versus teor de etilenoglicol



(a)



(b)

A Tabela 5.6 mostra o cenário ótimo atualizado com valores do TAC e da eficiência para ambas a DS e TCEDS-SR.

Tabela 5.6 Resultados ótimos para cada sequência.

Parâmetro	DS	TCEDS-SR
Teor de solvente	0,75	0,83
Razão de refluxo	0,399	0,276
Vazão de solvente (kmol/h)	108,108	171,118
Consumo mínimo de energia (kW)	1940,365	1737,327
Redução de energia (%)	--	10,5
Eficiência	9,8143	9,035
TAC (\$/ano)	627.245,28	568.351,43
Redução de custo (%)	--	9,4

5.4 Conclusão

Os resultados das análises de sensibilidade foram discutidos ao longo do Capítulo 5. Verificou-se a importância de avaliar por completo o sistema completo de destilação extrativa, com o objetivo de evitar ótimos locais.

A análise de QR1, S e R1 confirmou a confiabilidade do procedimento proposto para encontrar solução única para a coluna extrativa.

A relação entre eficiência termodinâmica e redução no consumo de energia foi questionada, mostrando que, para destilações extrativas a eficiência é melhor em sequências convencionais. O efeito *remixing* também foi discutido.

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões para Trabalhos

Futuros

O procedimento proposto neste trabalho foi aplicado com sucesso para ambas as sequências de destilação avaliadas: convencional (DS) e termicamente acoplada a um retificador lateral (TCEDS-SR).

Usando análise de sensibilidade, o uso do procedimento permite encontrar o ótimo global do processo completo, sem necessidade de usar métodos gráficos ou técnicas de otimização, o que incluiu responder às questões como:

- a) Qual o mínimo custo anual total (TAC)?

Sequência DS = 627245 \$/ano

Sequência TCEDS-SR = 568351 \$/ano

- b) Qual o mínimo consumo específico de energia (SEC)?

Sequência DS = 1,888 MJ/kg

Sequência TCEDS-SR = 1,597 MJ/kg

- c) Qual vazão de solvente para a mínima TAC?

Sequência DS = 108,108 kmol/h

Sequência TCEDS-SR = 171,118 kmol/h

- d) Qual a razão de refluxo para a mínima TAC?

Sequência DS = 0,399

Sequência TCEDS-SR = 0,276

- e) Qual vazão mínima de solvente para a separação?

Sequência DS = 65,71267 kmol/h

Sequência TCEDS-SR = 66,41508

- f) Qual a mínima razão de refluxo para a separação?

Sequência DS = 1,3179

Sequência TCEDS-SR = 1,3328

A especificação do teor de solvente no prato de alimentação deste componente na coluna extrativa representa uma nova fase para o entendimento e busca por condições operacionais ótimas deste processo, pois elimina um dos principais problemas: a multiplicidade de soluções. Ao avaliar o teor de solvente, duas variáveis fundamentais no processo de destilação extrativa estão sendo consideradas simultaneamente: razão de refluxo da coluna extrativa e vazão de

solvente. A restrição de uso do procedimento é o teor de solvente ser (praticamente) constante ao longo da região extrativa.

Embora exista uma vazão de solvente mínima que atenda a separação desejada, a mesma não corresponde ao mínimo consumo de energia. De fato, o resultado para o mínimo consumo de energia ocorre para a menor razão de refluxo e maior vazão de solvente.

Em termos qualitativos, não há diferenças significativas entre a configuração convencional e a configuração acoplada para as principais variáveis de decisão analisadas. A mudança mais significativa é com relação à carga térmica total do processo: para altos teores de solvente, o impacto da coluna de recuperação sobre o processo convencional, tornou esta configuração menos atrativa.

A metodologia mostrou que, para a sequência convencional, é equivocado avaliar as duas colunas em separado, pois o ótimo da coluna extrativa não representa o ótimo do processo completo. Por outro lado, na sequência termicamente acoplada, avaliar a coluna extrativa e minimizar a vazão de vapor que interliga as duas colunas é suficiente para encontrar o ponto operacional ótimo do processo.

Uma análise sobre o efeito *remixing* foi realizada comparando as duas configurações e, em ambos os casos, este efeito é reduzido com o aumento do teor de solvente. No entanto, o uso de acoplamento térmico não reduziu o efeito *remixing* da sequência convencional; um resultado contrário àquele encontrado na literatura. Entretanto, na literatura consultada, o efeito *remixing* não foi avaliado para colunas de destilação extrativa.

O resultado do estudo sobre o *remixing* foi corroborado pela avaliação da eficiência termodinâmica de cada configuração. Em todo o espaço de soluções possíveis, a eficiência da configuração convencional é maior que na sequência termicamente acoplada. A eficiência da sequência convencional alcança um máximo, e depois começava a decrescer, mostrando que a eficiência é muito mais dependente dos níveis em que as temperaturas são fornecidas e rejeitadas nos refeedores e condensadores, do que de uma possível diluição do componente intermediário (*remixing*). Em contrapartida, a eficiência da sequência termicamente acoplada é uma função crescente para aumento de x_{EG} .

No cenário ótimo, a configuração termicamente acoplada mostrou ser mais atraente do ponto de vista econômico, podendo alcançar uma redução no custo anual total de até 14% em relação ao processo convencional.

Além de contribuições objetivas, uma tese de doutorado também deve indicar direções a serem seguidas, de modo que a pesquisa seja aprofundada e novos resultados obtidos. A seguir, listamos alguns estudos que podem usar os resultados desta tese como ponto de partida:

1. Modificar o procedimento para variar as posições de alimentação (solvente e azeótropo) da configuração convencional e, no caso da configuração termicamente acoplada, da posição da retirada lateral;
2. Aplicar o procedimento para avaliar o efeito do número de estágios das configurações sobre a TAC e o SEC;
3. Aplicar o procedimento para outras misturas azeotrópicas, principalmente quando for usado líquido iônico para “quebrar” o azeótropo;
4. Aplicar o procedimento para outras configurações termicamente acopladas, em especial, a coluna de parede dividida (DWC);
5. Avaliar, do ponto de vista de controle, como manter constante a especificação do teor de etileno glicol no prato de alimentação desse componente;
6. Avaliar a dinâmica e o controle de configurações termicamente acopladas;
7. Aprofundar o estudo do efeito *remixing*, com objetivo de esclarecer a relação entre esta variável e a eficiência termodinâmica.

Referências Bibliográficas

AGRAWAL, R. Synthesis of Distillation Column Configurations for a Multicomponent Separation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 35, p.1059-1071, 1996.

AGRAWAL, R.; FIDKOWSKI, Z. T. Are Thermally Coupled Distillation Columns Always Thermodynamically More Efficient for Ternary Distillations. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 37, p. 3444-3454, 1998.

AGRAWAL, R. Thermally Coupled Distillation with Reduced Number of Intercolumn Vapor Transfer, **Aiche Journal**, v.46, p.2198. 2000.

AGRAWAL, R. Multicomponent Distillation Columns with Partitions and Multiple Reboilers and Condensers. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.40, p.4258-4266, 2001.

ALATLQL, I. M.; LUYBEN, W. L. Control of a Complex Sidestream Column/Stripper Distillation Configuration. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 25, p. 762-767, 1986.

Aspen[®] Help. **Aspen Technology**, Inc. [S.I.]. 2012.

ANDERSEN, T. R.; SIRAGUSA, G.; ANDRESEN, B.; SALAMON, P.; JORGENSEN, S. B. Energy Efficient Distillation by Optimal Distribution of Heating and Cooling Requirements. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 8, p. 709-714, 2000.

BASTIDAS, P. A.; GIL, I. D.; RODRIGUEZ, G. Comparison of the Main Ethanol Dehydration Technologies Through Process Simulation. **20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering**, 2010.

BESSA, L.; BATISTA, F.; MEIRELLES, A. Double-effect Integration of Multicomponent Alcoholic Distillation Columns. **Energy**, v. 45, p.603-612, 2012.

BLACK, C.; DITSLER, D.; Dehydration of Aqueous Ethanol Mixtures by Extractive Distillation, **Advances in Chemistry**, v 115, p.1-15, 1974.

BLACK, C., GOLDING, R. A., DITSLER, D. E., **Advan. Chem. Ser.** (1972) 115, 64.

BOSTON, J.F., AND S.L. SULLIVAN, JR., **The Canadian Journal Of Chemical Engineering**, v.52, p.52-63, 1974.

BRAVO, C. B.; HERNÁNDEZ, J. G. S.; HERNÁNDEZ, S.; ANTONIO, C. G., PETRICIOLET A. B., RAMÍREZ A. B. Optimization of an Extractive Dividing Wall Column Using Genetic Algorithms. **20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering**, 2010.

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.

BRITO, R.; MACIEL, R. Evaluation of the Dynamic Behavior of an Extractive Distillation Column for Dehydration of Aqueous Ethanol Mixtures. **Computers and Chemical Engineering**, v. 19, p. 405–408, 1995.

BRUGGERMANN, S.; MARQUARDT, W. *Shortcut* Design of Extractive Distillation Columns. **AIChE Journal**, v. 50, p. 1129-1149, 2004.

CABALLERO, J. A.; GROSSMANN, I. E. Design Of Distillation Sequences: From Conventional to Fully Thermally Coupled Systems. **Computers and Chemical Engineering**, v. 28, p. 2307-2329, 2004.

CARDENAS, J. C.; HERNANDEZ, S.; MARES I. R. G.; HERNANDEZ, F. E.; ARAUJO, C. Y. I.; LIRA, L. M. D.. Analysis of Control Properties of Thermally Coupled Distillation Sequences for Four-Component Mixtures. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.44, p.391-399, 2005.

CARLBERG, N. A.; WESTERBERG, A. W. Temperature Heat Diagrams For Complex Columns - Underwoods Method For The Petlyuk Configuration. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 28, p. 1386-1397, 1989.

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

CORONA, N. R.; GUTIÉRREZ, A. J.; AGÜERO, A. C.; RAMÍREZ, V. R. Optimum design of Petlyuk and divided-wall distillation systems using a shortcut model. **Chemical Engineering Research and Design**, v.88, p. 1405–1418, 2010.

DELGADO, R. D.; HERNÁNDEZ, S.; MUÑOZ, F. O.; HERNÁNDEZ, J. G.; MONTOYA, J. C. From Simulation Studies to Experimental Tests in a Reactive Dividing Wall Distillation Column. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 855-862, 2012.

DEMIREL, Y. Thermodynamic Analysis of Separation Systems. **Separation Science and Technology**, v. 39, p. 3897-3942, 2004.

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**, Lyon. Amsterdam: Elsevier, 2008.

DIAS, M.; ENSINAS, A.; NEBRAC, S.; MACIEL, R.; ROSSELLA, C.; WOLF, M. Production of Bioethanol and Other Bio-based Materials from Sugarcane Bagasse: Integration to Conventional Bioethanol Production Process. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, p. 1206–1216, 2009.

DOE, U.S. Distillation Column Modelling Tools. **Dept. of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy** Washington, DC, 2001.

DOHERTY, M.F. AND CALDAROLA, G.A. Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillations. The sequencing of columns for azeotropic and extractive distillation, **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v.24, pp. 474–485, 1985.

DOUGLAS, J. M. **Conceptual Design of Chemical Processes**. 1. ed. [S.l.]: McGraw Hill, 1988.

DUENAS, R. M.; GUERRA, R. G.; HERNÁNDEZ, J. G. S.; HERNÁNDEZ, S. Analysis of control properties of intensified distillation sequences: Reactive and extractive cases. **Chemical Engineering Research and Design**, v.89, p. 2215–2227, 2011.

DUNNEBIER, G.; PANTELIDES, C. C. Optimal Design of Thermally Coupled Distillation Columns. **Industrial Engineering Chemical and Research**, v. 38, p. 162–176, 1999.

DWIVEDI, D.; HALVORSEN, I. J.; SKOGESTAD, S. Control structure selection for four-product Petlyuk column. **Chemical Engineering and Processing**, v.67, p.49– 59, 2013.

EMHAMED, A. M.; CZUCZAI, B.; REV. E.; LELKES, Z. Analysis of Extractive Distillation with Mathematical Programming. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 47, p. 9983–9995, 2008.

EMTIR, M. M. K. Economic And Controllability Analysis Of Energy-Integrated Distillation Schemes. **Tese de Doutorado, Budapest University Of Technology And Economics**, 2002.

EMTIR M.; ETOUMI A. Enhancement of conventional distillation configurations for ternary mixtures separation. **Clean Techn Environ Policy**, V.11, P.123–131, 2009.

ERRICO. M. Optimal Retrofit And Process Design Of Distillation Plants For Energy Saving And Process Intensification. **Tese de Doutorado, Università Degli Studi Di Cagliari**, 2008.

ERRICO, M.; RONG, B. G. Synthesis of new separation processes for bioethanol production by extractive distillation. **Separation and Purification Technology**, v.96, p. 58–67, 2012.

ERRICO, M.; RONG, B.; TOLA, G.; SPANO, M. Optimal Synthesis of Distillation Systems for Bioethanol Separation. Part 1: Extractive Distillation with Simple Columns. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 52, 1612–1619, 2013.

CZUCZAIA, B.; FARKASB, T.; REVA, E.; LELKESA, Z. Modified outer approximation algorithm for optimizing complex distillation processes. **18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering**, 2008.

FIDKOWSKI, Z.; KROLIKOWSKI, L. Thermally Coupled System of Distillation Columns: Optimization Procedure. **AIChE Journal**, v. 32, p. 537-546, 1986.

FIGUEIRÊDO, M. F.; GUEDES, B. P.; MANZI, J. M. A.; 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, p. 341-346, 2011.

FIGUEIRÊDO, M. F.; BRITO; K. D.; BRANDÃO, W.; BRITO, R. P. Effect of Solvent Content on the Separation and the Energy Consumption of Extractive Distillation Columns, **Chemical Engineering Communications**, 2014.

FIGUEROA, J., E., J. **Análise e Otimização de Obtenção de etanol anidro, empregando Líquidos Iônicos**. Campinas, 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

FINN, A. J. A New Approach to Distillation Sequence. **Chem Engineering. Symposium Series**, 1987.

FINN, A. J. Rapid Assessment of Thermally Coupled Side Columns. **Gas Separation and Purification**, v. 10, p. 169-175, 1996.

FRANCO, J.; LLADOSA, E.; LORAS, S.; MONTÓN, J. Phase Equilibria for the Ternary Systems Ethanol, Water + Ethyleneglycol or + glycerol at 101.3 kPa. **Fluid Phase Equilibria**, v. 341, p. 54–60, 2013.

FRARE, L. M.; GIMENES, M. L.; PEREIRA, N. C. Correlações para Estimativas de Custos na Remoção de Ácido Sulfídrico de Biogás. **ActaScientiarum Technology**, v. 28, p. 29-37, 2006.

GALINDO, E. Y.; HERNÁNDEZ, J. G (2008). Dynamic Behaviour of Thermally Coupled Distillation Arrangements: Effect of the Interconnection Flowrate. **Berkeley Electronic Press**, v. 3, p. 1-31, 2008.

GIL, I. D.; UYAZÁN, A. M.; AGUILAR, J. L.; RODRÍGUEZ, G. and CAICEDO, L. A.. Separation of ethanol and water by extractive distillation with salt and solvent as entrainer: process simulation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 01, p. 207 - 215, 2008.

GIL, I. D.; GOMES, J. M.; RODRIGUEZ, G. Control of an Extractive Distillation Process to Dehydrate Ethanol Using Glycerol. **Computers and Chemical Engineering**, v. 39, p. 129-142, 39 2012.

GHORBANI, B.; SALEHI, G. R.; ESNAASHARY P.; AMIDPOUR M. Design and Optimization of Heat Integrated Distillation. **Energy Science and Technology**, v. 3, n. 2, pp. 29-37, 2012.

GLINOS, K. N.; MALONE, M. F. Design of Sidestream Distillation Columns, **Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and Development**, v. 24, p. 822-828, 1985.

GLINOS, K.N. and MALONE M. F. Optimality Regions for Complex Column Alternatives in Distillation Systems, **Chem. Eng. Res. Des.**, v.66, p.229, 1988.

GRASSI, V. G. **Process design and control of extractive distillation**. In Practical Distillation Control; Van Nostand Reinhold Press: New York, 1992: pp 370-404.

GROSSMANN, I. E.; NAVARRO, M. A.; JAVALOYES, J.; CABALLERO, J. A. Strategies For The Robust Simulation Of Thermally Coupled Distillation Sequences. **Computers and Chemical Engineering**, v. 36, p. 149-159, 2012.

GUERRA, R. G.; HERNÁNDEZ, J. G. S.; HERNÁNDEZ, S. Reducing Energy Consumption and CO2 Emissions in Extractive Distillation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, p. 145-152, 2008.

GUNAWAN, L. Design and Control of Ethanol Dehydration Process. **Dissertação de Mestrado, National Taiwan University of Science and Technology**, 2008.

GUTHRIE, K. M. Data and Techniques for Preliminary Capital. **Chemical Engineering, Nova York**, v. 76, p. 114-142, 1969.

HALVORSEN, I. J.; SKOGESTAD S. Optimizing Control of Petlyuk Distillation: Understanding the Steady-State Behavior. **Computers Chemical Engineering**, v.21, p. 249-254, 1997.

HALVORSEN, I. J.; SKOGESTAD, S. Analytic Expressions for Minimum energy Consumption in Multicomponent Distillation: A Revisit of the Underwood Equations. **AIChE Annual Meeting**, 1999.

HALVORSEN, I. J.; SKOGESTAD, S. Shortcut Analysis of Optimal Operation of Petlyuk Distillation. **Ind. Eng. Chem. Res.** v.43, p.3994-3999, 2004.

HALVORSEN, I. J. **Minimum Energy Requirements in Complex Distillation Arrangements**. Tese de Doutorado. Norwegian University of Science and Technology. 2001.

HALVORSEN, I. J.; SKOGESTAD, S. Energy efficient distillation. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v.3, p.571-580, 2011.

HERREROS, P.; GÓMES, J.; GIL, I.; RODRÍGUEZ, G. Optimization of the Design and Operation of an Extractive Distillation System for the Production of Fuel Grade Ethanol Using Glycerol as Entrainer. **Industrial Engineering Chemical and Research**, v. 50, p. 3977-3985, 2011

HERNÁNDEZ, S.; JIMÉNEZ, A. Design of Optimal Thermally-Coupled Distillation Systems Using a Dynamic Model. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 74, p. 357-362, 1996.

HERNÁNDEZ, S.; JIMÉNEZ, A. Design of Energy-Efficient Petlyuk Systems. **Computers and Chemical Engineering**, v. 23, p. 1005-1010, 1999.

HERNANDEZ, J. G. S.; HERNANDEZ, S.; JIMENEZ, A. Control behaviour of thermally coupled distillation sequences. **Trans IChemE**, v. 80, Part A, October 2002.

HERNÁNDEZ, S.; PECH, S. P., JIMÉNEZ, A.; RAMÍREZ, V. R. Energy Efficiency of an Indirect Thermally Coupled Distillation Sequence. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.81, October, 2003

HERNÁNDEZ, J. G.; HERNÁNDEZ, E. A.; MUÑOZ, J. A.; HERNÁNDEZ, S.; JIMÉNEZ, A. Control Properties And Thermodynamic Analysis of Two Alternatives Coupled Distillation with Side Columns. **Chemical & Biochemical Engineering Quarterly**, v. 19, p. 325-332, 2005.

HERNÁNDEZ, S.; HERNÁNDEZ, J. G.; RAMÍREZ, V. R. Thermodynamically Equivalent distillation Schemes to the Petlyuk Column for Ternary Mixtures. **Energy**, v. 31, p. 2176-2183, 2006.

HERNÁNDEZ, S (2008). Analysis of Energy-Efficient Complex Distillation Options to Purify Bioethanol. **Chemical Engineering and Technology**, v. 31, p. 597-603, 2008.

HERNÁNDEZ, S.; HERNÁNDEZ, J. G.; RIVERA, M. P.; GUTIÉRREZ, C. A.; RAMÍREZ, A. B.; YESCAS, R. M. Analysis of Energy Consumption of Distillation Options to Obtain High Purity Bioethanol. **Bioethanol: Production, Benefits and Economics**, 1ed., p. 119-134, 2009.

HERNÁNDEZ, S.; HERNÁNDEZ, J. G. S.; TRUJILLO, L. J.; PACHECO, J. E. E.; YESCAS, R. M. Design Study Of The Control Of A Reactive Thermally Coupled Distillation Sequence For The Esterification Of Fatty Organic Acids. **Chemical Engineering Communications**, v. 198, p. 1-18, 2011.

HERREROS P. G.; GOMEZ J. M. Optimization of the Design and Operation of an Extractive Distillation System for the Production of Fuel Grade Ethanol Using Glycerol as Entrainer. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.50, p.3977–3985, 2011.

ISOPESCU, R.; WOINAROSCHY, A.; DRĂGHICIU, L. Energy Reduction In A Divided Wall Distillation Column. **Chemistry Magazine**, v. 59, p. 812-815, 2008.

JEONG, J.; JEON, J.; KOA, K.; CHUNG, B.; CHOI, G. Production of Anhydrous Ethanol Using Various PSA (Pressure Swing Adsorption) Processes in Pilot Plant. **Renewable Energy**, v. 42, p. 41 –45, 2012.

KAIBEL, G. Distillation Column arrangement with Low Energy Consumption. IChemE, Symposium Series, v.109, p.43-59, 1988.

KAMINSKI W.; MARSZALEK W. J., CIOLKOWSKA, A. Renewable energy source—Dehydrated ethanol. **Chemical Engineering Journal**, v.135, p. 95–102, 2008.

KATRINE, E. H (2000). Separation Of Azeotropic Mixtures: Tools For Analysis And Studies On Batch Distillation Operation. **Tese de Doutorado, Norwegian University of Science and Technology**, 2000.

YOUNG, H. K. A New Configuration for a Fully Thermally Coupled Distillation Column with a Postfractionator and Separated Main Columns. **Chem. Eng. Technol.** v.29, n. 11, p.1303–1310, 2006.

KISS, A.; SUSZWALAKA, D. Enhanced Bioethanol Dehydration by Extractive and Azeotropic Distillation in Dividing-Wall Columns. **Separation and Purification Technology**, v 86, p. 70–78, 2012.

KNAPP, J. P.; DOHERTY, M. F. Minimum Entrainer Flows for Extractive Distillation: A bifurcation Theoretic Approach. **AIChE Journal**, pp. 243–268, 1994.

KNAPP, J. P.; DOHERTY, M. F. Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillations. 5. Columns with nonnegligible heat effects. **Ind. Eng. Chem. Fundamen.**, v.25, n.2, p. 279–289, 1986.

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.

KOTAL, B.; LANG, P.; MODLA, G.; Batch Extractive Distillation as a Hybrid Process: Separation of Minimum Boiling Azeotropes, **Chemical Engineering Science**, v. 62, p. 6816-6826, 2007.

KUMAR, S., Singh, N., & Prasad, R (2010). Comparison Of The Main Ethanol Dehydration Technologies Through Process Simulation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 1830-1844, 2010.

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.

LASTARI, F.; PAREEK, V.; TREBBLE, M.; TADE, M.; CHINN, D.; TSAI, N.; CHAN K. I. Extractive distillation for CO₂–ethane azeotrope separation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 52, p. 155–161, 2012.

LEE, F.; PAHL, R. H. Solvent Screening Study And Conceptual Extractive Distillation Process To Produce Anhydrous Ethanol From Fermentation Broth. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, 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.; LI C.; LI Y.; CHEN, B. Separation of acetic acid and water by complex extractive distillation. **Separation and Purification Technology**, v.36, p.131–138, 2004.

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.; **Equilibrium-Based Separation Technologies: Part II. Separation and Purification Technologies in Biorefineries**, First Edition, 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.

LING, H.; CAI, Z.; WU H.; WANG, j.; SHEN, B. Remixing Control for Divided-Wall Columns. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.50, p.12694–12705, 2011.

LINS, A. R.; FONTES, C. E. Destilação Do Álcool: Desafio Para AAutomação. **MecatônicaAtual**, v 36, 2007.

LONG, N. V. D.; LEE, M. Optimal Retrofit Design of Extractive Distillation to Energy Efficient Thermally Coupled Distillation Scheme. **AIChE Journal**, v.59, n.4, p.1175-1178, 2013.

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.; CHIEN, I. C. **Design and Control of Distillation Systems for Separation Azeotropes**. [S.l.]: Wiley, 2010.

LUYBEN, W. **Distillation Design and Control Using Aspen Simulation**. 2. Edition Wiley, 2013.

LUYBEN, W. L. Comparison of Extractive Distillation and Pressure-Swing Distillation for Acetone-Chloroform Separation. **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)

LYNN, S.; HANSON, D. Multi-Effect Extractive Distillation for Separating Aqueous Azeotropes. **Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and Development**, v. 25, p. 936-941, 1986. MAIA, M. L. O. Síntese e Otimização de Sistemas de Destilação utilizando a Análise Exergética. **Tese de Doutorado, Universidade de Campinas**. 2001.

MAIA, M. L. O. **Síntese e Otimização de Sistemas de Destilação utilizando a Análise Exergética**. Campinas, 2001. 163 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

MANRIQUE, M. A.; MEJÍA, T. R.; CORONA, NELLY R.; GUTIÉRREZ, A. J. Steady state analysis of snowball effects for reaction–separation–recycle systems with thermally coupled distillation sequences. **Chemical Engineering Research and Design**, v.89, p. 2207–2214, 2011.

MARANGONI, C. **Implementação De Uma Estratégia De Controle Com Ação Distribuída Em Uma Coluna De Destilação**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

MÁRQUEZ, C.; SEGOVIA, J.; HERNÁNDEZ, S.; ERRICO, M.; RONG, R. Dynamic Behavior of Alternative Separation Processes for Ethanol Dehydration by Extractive Distillation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, p 17554–17561, 2013.

MARTÍNEZ, A.; LUNA, J.; HERNÁNDEZ, J.; HERNÁNDEZ, S.; CASTRO, F.; MONTOYA, A. Dehydration of Bioethanol by Hybrid Process Liquid-Liquid Extraction/Extractive Distillation. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 51, p. 5847–5855, 2011.

MASOUMI, M.E.; KADKHODAIE S. Optimization of Energy Consumption in Sequential Distillation Column. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, v.6, p.494- 498, 2012.

MEDEIROS, J. L.; MONTEIRO, J. G. M. S.; SILVA, A. C.; ARAÚJO, O. Q. F. Pareto Optimization of an Industrial Ecosystem: Sustainability Maximization. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 27, p 429-440, 2010.

MEIRELLES, A.; WEISS, S.; HERFURTH, H. Ethanol dehydration by extractive distillation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 53, n. 2, p. 181–188, 1992.

MENDEZ, S.; J. SR. Minimum Remixing Effect in Distillation Sequences. **2013 Spring Meeting & 9th Global Congress on Process Safety. Kister Distillation Symposium**, 2013.

MODLA, G. Energy Saving Methods for the Separation of a Minimum Boiling Point Azeotrope Using an Intermediate Entrainer. **Energy**, v. 50, p. 103–109, 2013.

MUÑOZ, F. O. B.; HERNÁNDEZ, S.; HERNÁNDEZ, J. G. S.; ESCOTO H. H.; ALVARADO, A. F. A. Thermally Coupled Distillation Systems: Study of an Energy-efficient Reactive Case. **Chem. Biochem. Eng. Q**, v.21, n.2, p.115–120, 2007.

MUSTAFA, S. A. Comparative Studies On The Purification Process Of Bioethanol From Rice Husks. **Monografia, University College of Engineering & Technology Malaysia**, 2006.

NAVARRO, M. A.; JAVALOYES, J.; CABALLERO, J. A.; GROSSMANN I. E. Strategies for the robust simulation of thermally coupled distillation sequences. **Computers and Chemical Engineering**, v.36, p.149–159, 2012.

OJEDA, M.;HERNÁNDEZ, J.; HERNÁNDEZ, S.; AGUIRRE, A.; KISS, A. Design and Optimization of an Ethanol Dehydration Process Using Stochastic Methods. **Separation and Purification Technology**, v. 105, p. 90–97, 2013.

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

PERLINGEIRO, C. A. G. **Engenharia de Processos: Análise, Simulação, Otimização e Síntese de Processos Químicos**. [S.l.]: Blucher, 2005.

PETLYUK, F. B.; PLATONOV, V. M.; SLAVINSKII, D. M. Thermodynamically Optimal Method For Separating Multicomponent Mixtures. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 5, p. 555-561, 1965.

RAMANATHAN, S. P.; MUKHERJEE S.; DAHULE R. K.; GHOSH S., RAHMAN I.; TAMBE, S. S.; RAVETKAR D. D.; KULKARNI B. D. Optimization of Continuous Distillation Columns Using Stochastic Optimization Approaches. **Trans IChemE**, vl. 79, Part A, 2001.

RAMÍREZ, N.; JIMÉNEZ, A. Two Alternatives to Thermally Coupled Distillation Systems with Side Columns **AIChE Journal** , v. 50, 2004.

RAVAGNANI, M.A.S.S.; REIS M.H.M., FILHO, R. M.; MACIEL, M.R. W. Anhydrous ethanol production by extractive distillation: a solvent case study, **Process Safety and Environmental Protection**, v.88, p.67–73, 2010.

RUIZ, G.J.; KIM, S. B.; MOES, M.; LINNINGER, A. A. Rigorous synthesis and simulation of complex distillation networks. **Computers and Chemical Engineering**, v.35, n.6, p.1072–1087, 2011.

SANGAL, V. K.; KUMAR, V.; MISHRA, I. M. Optimization of a divided wall column for the separation of c4-c6 normal paraffin mixture using box-behnen design. **Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly**, v.9, n.1, p.107-119, 2013.

SCHULTZ, M.A., D.G. STEWART, J.M. HARRIS, S.P. ROSENBLUM, M.S. SHAKUR AND D.E. O'BRIEN. Reduce Costs with Dividing-Wall Columns. **Chemical Engineering Progress**, v.5, n.98, pp.64-71, 2002.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations**. 3. ed. [S.l.]: WILEY, 2011.

SEIDER, W. D.; SEADER, J. D.; LEWIN, D. R.; WIDAGDO, S. **Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Design**.3a ed., 2009.

SEJIMO, W. N. Obtenção Do Álcool Anidro. **Monografia, Faculdade de Tecnologia de Araçatuba**, 2011.

SHAH, P. B.; KOKOSSIS, A.C. Knowledge Based Models for the Analysis of Complex Separation Processes, **Computer and Chemical Engineering**, v. 25, p. 867-878, 2001.

SHAH, P. B.; KOKOSSIS, A. C. New Synthesis Framework for the Optimization of Complex Distillation Systems, **AIChE Journal**, v. 48, p. 527-550, 2002.

SHIRSAT, S. P.; DAWANDE, S. D.; KAKADE S. S. Simulation and optimization of extractive distillation sequence with pre-separator for the ethanol dehydration using n-butyl propionate. **Korean J. Chem. Eng.**, v.30, n.12, p.2163-2169, 2013.

SKOGESTAD, S.; HALVORSEN, I. J. Energy Efficient Distillation. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 3, p. 571-580, 2011.

SKOGESTAD, S.; DWIVEDI, D.; HALVORSEN, I. J., Control Structure Selection For Four-Product Petlyuk Column. **Chemical Engineering and Processing**, v. 67, p. 49-59, 2013.

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

STICHLMAIR, J. G. Distillation or Rectification. In: **Chemical Engineering And Chemical Process Technology**, v. 2, p 1-9, 2010.

SUN, L. Y.; CHANG, X. W.; ZHANG, Y. M.; LI, J; LI, Q. S. Reducing Energy Consumption and CO2 Emissions in Thermally Coupled Azeotropic Distillation. **Chemical Engineering & Technology**, v. 33, p. 395-404, 2010.

TEDDER, D. W. and RUDD, D. F. Parametric Studies in Industrial Distillation. **AIChE Journal**, v.24, n. 2, p. 303-315, 1978.

TRIANAFYLLOU, C.; SMITH, R. The Design and Optimization Of Fully Thermally Coupled Distillation Columns. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, v. 70, p. 118, 1992.

TURTON, R.; BAILIE, R. C.; WHITING, W. B.; SHAEIWITZ, J. A.; BHATTACHARYYA, D. **Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes**. 2. ed. [S.I.]: Prentice Hall, 2003.

UTAIWAN, P. L.; SUPHANIT, B.; DOUGLAS, P. L.; MONGKOLSIRI, N. Design of Extractive Distillation for the Separation of Close-Boiling Mixtures: Solvent Selection and Column Optimization. **Computers and Chemical Engineering**, v. 35, p. 1088-1100, 2011.

UTAIWAN, P. L.; SUPHANIT, B., MONGKOLSIRI N., GANI R. Integrated Design of Solvent-Based Extractive Separation Processes. **18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering**, 2008.

UTAIWAN, P. L.; SUPHANIT, B.; DOUGLAS, P. L., MONGKOLSIRI, N. Design of extractive distillation for the separation of close-boiling mixtures: Solvent selection and column optimization. **Computers and Chemical Engineering**, v.35, p.1088–1100, 2011.

VATAVUK, W. Cost engineering. In: CHOPEY, N. P. **Handbook of Chemical Engineering Calculations**. v 18, p. 18.1-18.18, 2004.

WANG, S. j.; YU, C. C.; HUANG, H.P. Plant-wide design and control of DMC synthesis process via reactive distillation and thermally coupled extractive distillation. **Computers and Chemical Engineering**, v.34, p.361–373, 2010.

WOLFF, E. A. AND SKOGESTAD, S. Operation of Integrated Three-Product (Petlyuk) Distillation Columns. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.34, p.2094-2103, 1995.

WRIGHT, R. O.; U.S. Patent 2,471,134, **Standard Oil Development Co.**, Elizabeth, NJ, 1949.

APÊNDICES

APÊNDICE 1

Artigo Aceito na Revista "Chemical Engineering Communications"

"Ref: Manucript number GCEC-2013-0458.R1

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

Dear Dr Brito:

I'm pleased to inform you that the above-referenced manuscript has been accepted for publication in Chemical Engineering Communications. Your paper will now be forwarded to the publisher for copy editing and typesetting.

You will receive proofs for checking, and instructions for transfer of copyright in due course.

The publisher also requests that proofs are checked and returned within 48 hours of receipt.

Thank you for your contribution to Chemical Engineering Communications and we look forward to receiving further submissions from you.

Sincerely,

William N. Gill

Editor

Chemical Engineering Communications"

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

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

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

Abstract

This article sets out to evaluate the effect of solvent content in the extractive section on the separation efficiency and energy consumption of extractive distillation 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). The procedure allows calculating the minimum solvent flow rate for the separation and the minimum specific energy consumption. The results show that the minimum specific energy consumption is obtained for the minimum reflux ratio and not for the minimum solvent flowrate. Moreover, the results show is not always the case that a larger number of stages of extractive section results in lower energy consumption. Due to its industrial importance, the dehydration of aqueous mixtures of ethanol using ethylene glycol as solvent has been chosen as a case study.

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

INTRODUCTION

Distillation is one of the oldest and most important separation processes used in the chemical and petrochemical industries. However, it is a process with 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 (Soave and Feliu, 2002).

Phone: +55 83 2101-1118; e-mail: romildo.brito@deq.ufcg.edu.br

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 (Engelien and Skogestad, 2005), which would have 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 complicates the separation since the liquid and vapor phases have the same composition at any given moment during the process. Such mixtures cannot be separated by conventional distillation and hence one has to turn to azeotropic distillation, which may 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 as yet these are not competitive with distillation.

Lynn and Hanson (Lynn and Hanson, 1986) were the first to emphasize that extractive distillation can be competitive with azeotropic distillation in terms of energy; using multiple effect columns, these authors dehydrated aqueous mixtures of ethanol using ethylene glycol as solvent. In 1990, Knapp and Doherty (Knapp and Doherty, 1990) 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.* (Lei *et al.*, 2003), extractive distillation is more often used than azeotropic distillation because of its 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.

Another important application of extractive distillation is in the realm of reactive distillation, and there have been several examples of the use of an extractive section in a reactive distillation column. Qi and Malone (2011) used acetic acid as an entrainer to extract isopropanol for isopropyl acetate synthesis, and they showed this to be advantageous over ordinary reactive distillation without an extractive section. Murrieta-Dueñas *et al.* (2011) compared the control properties of thermally coupled reactive distillation and thermally coupled extractive distillation sequences with those of conventional reactive and extractive distillation configurations; they highlighted cases in which integrated reactive and extractive sequences not only provide

significant energy savings, but also may offer dynamic advantages under high energy consumption conditions.

In extractive distillation, the third component (called the solvent) serves to change the relative volatilities of the original components of the mixture. Unlike in 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 separation. In separating minimum azeotropes, the lighter component is removed at the top; the solvent and the intermediate component are obtained at the bottom and are sent to the recovery column.

As in azeotropic distillation, a second column is usually 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 simplicity of operation, extractive distillation can show unusual behavior; for example, increasing reflux ratio does not always equate to increased separation (Laroche *et al.*, 1992).

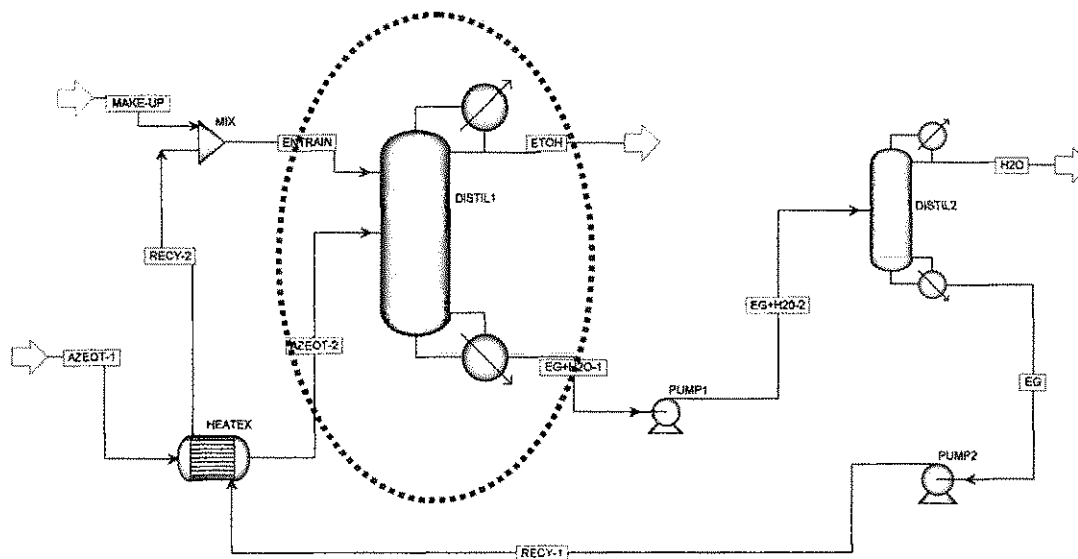


Figure 1. Simplified diagram of the process used for dehydrating an aqueous ethanol mixture using ethylene glycol as solvent.

The issue of what constitutes a well-designed system has been the subject of several studies (Hilal *et al.*, 2002; Langston *et al.*, 2005; Gil *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2012; Gil *et al.*, 2012), all of which have involved sensitivity analysis using a process simulator, which has usually involved repeated simulations.

The optimization procedure proposed by Figueiredo *et al.* (Figueiredo *et al.*, 2011) makes use of a process simulator without the need to repeat a large number of experiments (simulations); however, it does not analyze the effects of the main decision variables on separation.

Another option for optimization is to make use of Mixed Integer Nonlinear Programming – MINLP (Emhamed *et al.*, 2008); 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 conditions. On the other hand, MINLP algorithms still have problems with robustness and convergence and require a good initial estimate (Kossack *et al.*, 2008).

Bruggemann and Marquardt (Bruggemann and Marquardt, 2004) proposed an approximate method, albeit one involving 15 steps, based on nonlinear analysis to determine the minimum amount of solvent required to achieve separation; the procedure evaluates separation but only considers the extractive section.

Luyben (Luyben, 2008) evaluated the effect of different types of solvents on the controllability of the separation process of the acetone/methanol system and emphasized the importance of including the analysis of process controllability when choosing the solvent. However, the effect of solvent content throughout the column on the control process was not considered.

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 efficiency 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 surfaces) of the types: $R \times S \times Q_r$, $R \times \text{NSE} \times Q_r$, or $S \times \text{NSE} \times Q_r$.

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

The inclusion of S in the evaluation of separation efficiency and energy consumption is based on its effect on the relative volatilities of the components that constitute the azeotrope. Figure 2 shows the equilibrium curve on a solvent-free basis for the ethanol (ETOH)-water (H_2O)-ethylene glycol (EG) system; EG as solvent. 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 Dias *et al.* (Dias *et al.*, 2008). In order to calculate the fugacity coefficient ϕ for the correction of deviations from the vapor phase (despite the low operating pressure of the column), the Redlich–Kwong equation was used.

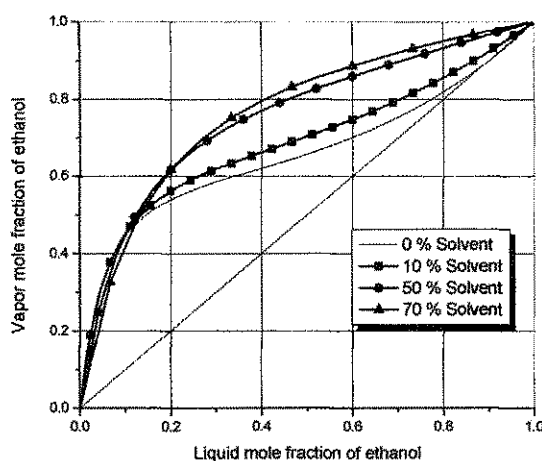


Figure 2. Vapor-liquid equilibrium curve on a solvent-free basis for the ethanol(1)-water(2)-ethylene glycol(3) system at 1 bar.

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%.

The data presented in Figure 2 were obtained by calculating the bubble point in a flash distillation, so that the EG content is only a function of the S feeding the flash. However, 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 shows an example of this situation.

Figure 3a shows a typical composition profile (liquid phase) of an extractive distillation column, from which the three sections may be clearly distinguished: the rectifying section (I), the extractive section (II), and the stripping section (III). On the other hand, Figure 3b shows a

situation whereby the EG content in the extractive section is very low; the distinctions between the three sections of the column are not so clear.

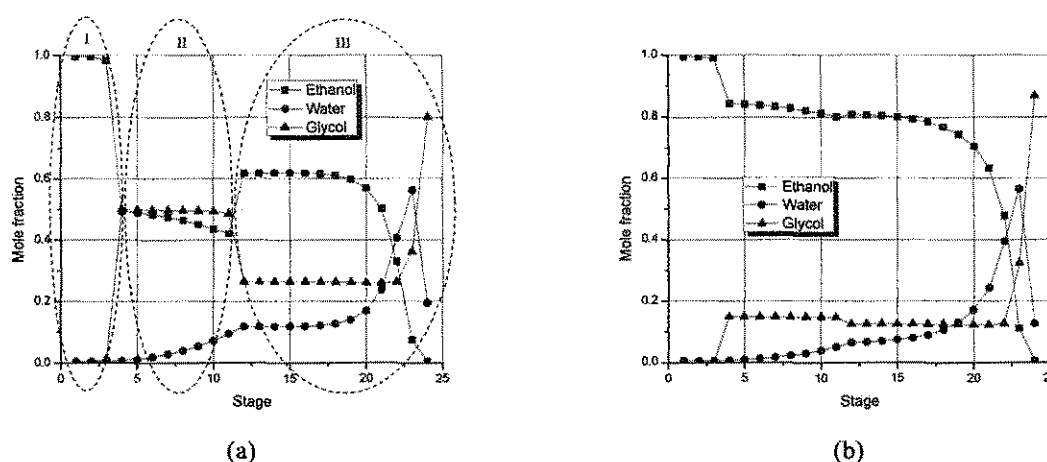


Figure 3. Liquid phase composition profile, under different operating conditions, for the extractive distillation column presented in the process diagram in Figure 1. The stages are numbered from top to bottom.

In both cases depicted in Figure 3, it can also be seen that the solvent (EG) content hardly varies in the extractive section: it remains at approximately 50% and 18%, respectively. This behavior is well known from the literature and can be attributed to the high boiling point of the solvent (Laroche *et al.*, 1992; Luyben, 2008; Gil *et al.*, 2012).

By using the solvent content (liquid phase) in the extractive section as the main parameter, more specifically in the solvent feed plate, this study seeks to evaluate the separation efficiency and energy consumption (reboiler heat duty – the most expensive utility) of extractive distillation columns. The proposed approach enables the effect of the major decision variables, R , S , and NSE , to be evaluated simultaneously. 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 has been chosen as a case study. However, the approach works for any chemical system (minimum and maximum azeotropes), and can also be applied to thermally coupled extractive distillation columns (Gutiérrez-Guerra *et al.*, 2009; Ibarra-Sánchez and Segovia-Hernández, 2010).

PROCESS SIMULATION

The extractive distillation column (column highlighted in Figure 1) was simulated using the Aspen Plus[®] RadFrac routine. The efficiency of each tray was set at 85%. The top pressure was set at 1 bar, while the pressure drop for the column was fixed at 0.2 bar. As mentioned above, the NRTL and Redlich–Kwong equations were used to represent the VLE.

Table 1 presents the data for the evaluated columns; the first column was set according to Meirelles *et al.* (Meirelles *et al.*, 1992).

Table 1. Data from the extractive distillation columns.

Parameter	Column 1	Column 2
Azeotrope feed flowrate, kmol/h	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
Ethanol content (mole fraction) in azeotrope feed	0.85	0.85
Ethylene glycol content (mole fraction) in solvent feed	1.0	1.0

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 kept fixed. Having taken this decision, three options were considered to solve the problem: (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.

Options (i) and (ii) could result in products (top and bottom) out of 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. The distillate flowrate (D) remained practically unchanged.

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}^{Bott}) were specified on a molar basis:

$$0.20 \leq x_{EG}^{#Solv} \leq 0.75 \quad (1)$$

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

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

Equation (1) shows that $x_{EG}^{#Solv}$ ranged from 20% (low) to 75% (high), in steps of 5%. This variable was included in a sensitivity block to obtain a result for each specification value.

Next, to study the effect of NSE (extractive section size), the position of the azeotrope feed stage was also included in the relevant sensitivity block. Figure 4 illustrates the main steps of the approach used in this study. For all of the simulations, the EG content in the distillate was below 500 ppm.

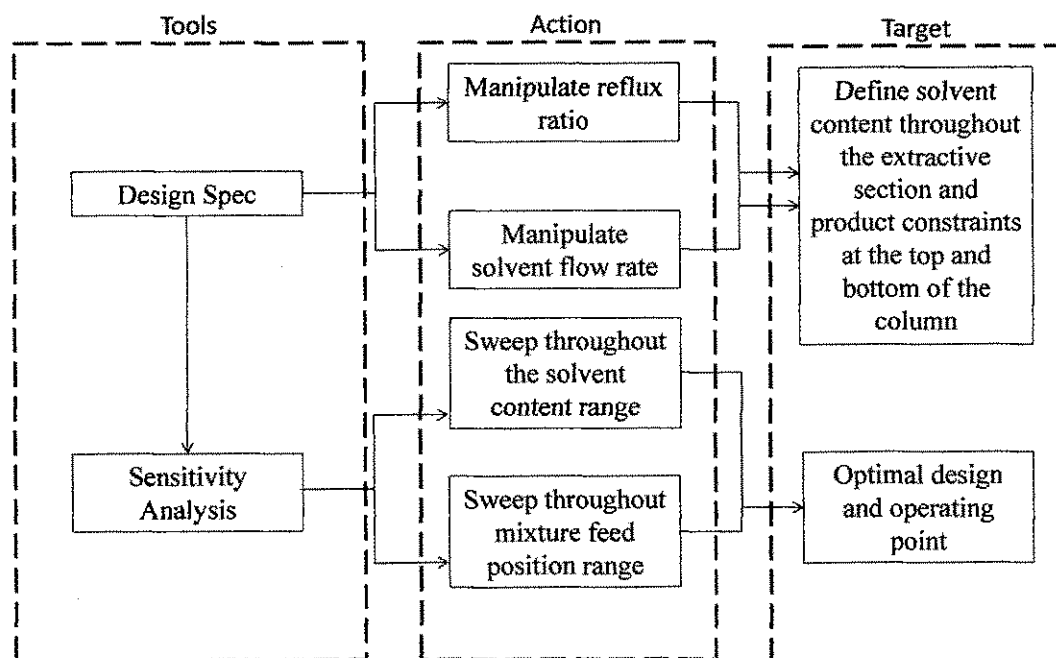


Figure 4. Main step of the proposed approach.

PROCESS ANALYSIS

Figure 5 shows the composition profile (liquid phase) for a column with 24 stages, with $x_{EG}^{#Solv}$ at 20 and 75 mol %, as well as the results for the decision variables R and S and the specific reboiler heat cuty (Qr/D). For the specifications (top, base, and EG content) and feed flowrate (azeotrope) evaluated, the results obtained for the reflux ratio and solvent flowrate remained unchanged, even for different initial estimates of these variables, indicating that the specification of the EG content results in a system with a single solution for the reflux ratio. However, the solvent flow rate changes with the azeotrope feed flowrate, while the value of the reflux ratio remains unchanged.

Comparing Figures 5a and 5b, it can be observed that $x_{EG}^{#Solv}$ has a strong influence on the composition profiles as well as on specific energy consumption. A detailed analysis of the effect of $x_{EG}^{#Solv}$ on separation efficiency and energy consumption could be carried out with the aid of the composition profiles on a solvent-free basis. According to Figure 6, the operating condition with the highest $x_{EG}^{#Solv}$ has proportionally more H₂O and hence less ETOH throughout the column; this shows that, in this case, the separation of these components in the extractive section is more efficient.

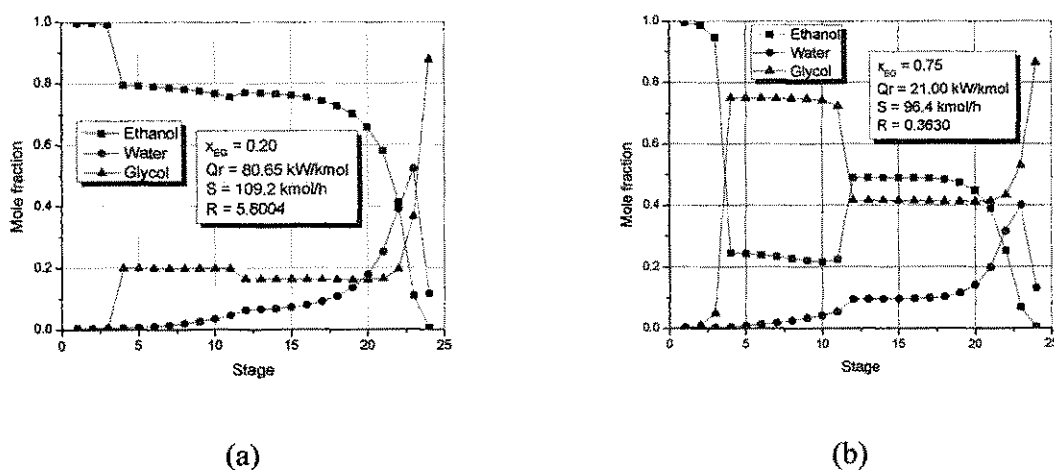


Figure 5. Liquid phase composition profile for the column with 24 stages.

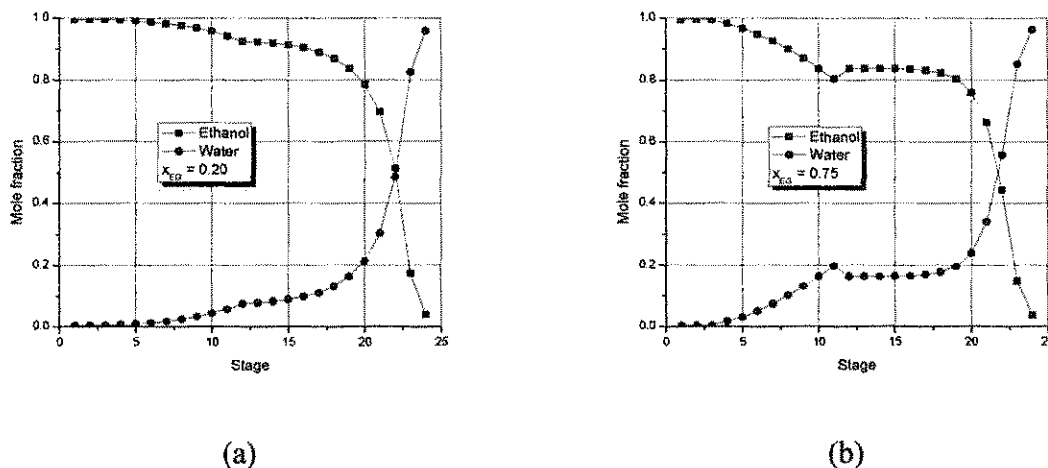


Figure 6. Liquid phase composition profile on a solvent-free basis for the column with 24 stages.

Analysis on a solvent-free basis enables an extractive distillation column to be evaluated like a conventional column, with the reflux ratio being crucially important with respect to separation (and energy consumption). In the context of a conventional column, due to the higher separation in the extractive section, the composition profile shown in Figure 6b would be the result of an operating condition with a higher reflux ratio than the result presented in Figure 6a. However, precisely the opposite is observed, which indicates the importance of the solvent content for the separation efficiency (and energy consumption).

Figure 7 presents the separation factor (SF) (or relative volatility) for ETOH/H₂O, defined by Equation (4), where the effect of the EG content on the separation is explicit:

$$SF = \frac{y_{ETOH} / x_{ETOH}}{y_{H_2O} / x_{H_2O}} \quad (4)$$

Here, x_i is the mole fraction of component i in the liquid phase and y_i is the mole fraction of component i in the vapor phase. As can be seen in Figure 7, the effect of x_{EG}^{Solv} on separation is quite high, especially in the extractive section.

As depicted in Figure 7, there is practically no ETOH/H₂O separation in the rectifying section, indicating that the stages in this section are primarily used for separating EG (solvent). That is to say, ETOH/H₂O separation occurs mainly in the extraction and stripping sections. This

observation means that it is safe to remove the location of the solvent feed stage from the list of decision variables.

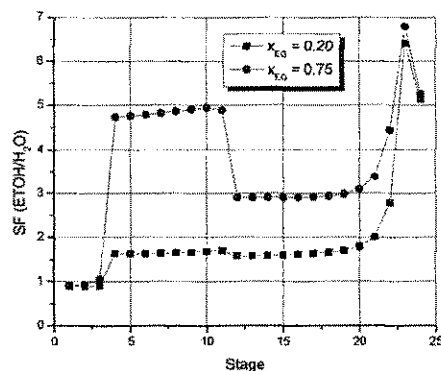


Figure 7. Separation Factor ETOH/H₂O.

SF analysis is important, but it is essential to point out that, besides breaking the azeotrope ETOH/H₂O (to obtain anhydrous ethanol), the separation must meet the top and bottom specifications. For example, some simulations (without using the Design Spec tool) indicated a greater SF for an operating condition with a higher $x_{EG}^{#Solv}$, as observed in Figure 7. However, the purity of ETOH was lower at the top and the loss of ETOH at the bottom was unacceptably high. In terms of energy consumption, according to the values shown in Figures 5 and 6, the operating condition with the highest $x_{EG}^{#Solv}$ showed considerably better performance. These results are consistent with the McCabe–Thiele method: i) when the equilibrium curve is tighter (low EG content), energy consumption tends to be high (the rectifying line is close to the diagonal line); ii) when the equilibrium curve is more open (high $x_{EG}^{#Solv}$), energy consumption tends to be low (the rectifying line is far from the diagonal line). The shape of the equilibrium curve in both cases is presented in Figure 8 and this result is a consequence of the sections with different $x_{EG}^{#Solv}$ where different equilibrium curves apply.

The same analysis was performed for a column with 50 stages, as described in Table 1. In this case, the sizes of the extractive and stripping sections were modified (increased), while the rectifying section remained with the same number of stages. Figure 9 shows the composition profiles on a solvent-free basis, as well as the values of the decision variables R and S, along

with specific energy consumption. Again, a strong influence of EG content on separation efficiency and energy consumption is evident.

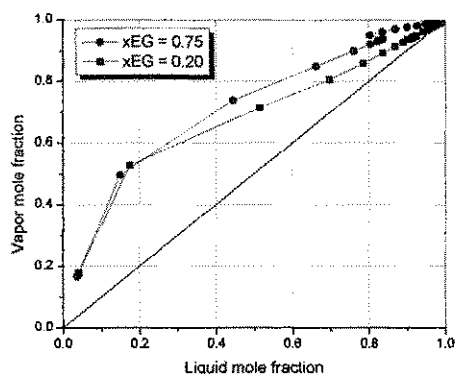


Figure 8. Composition profile of ethanol on a solvent-free basis for the column with 24 stages.

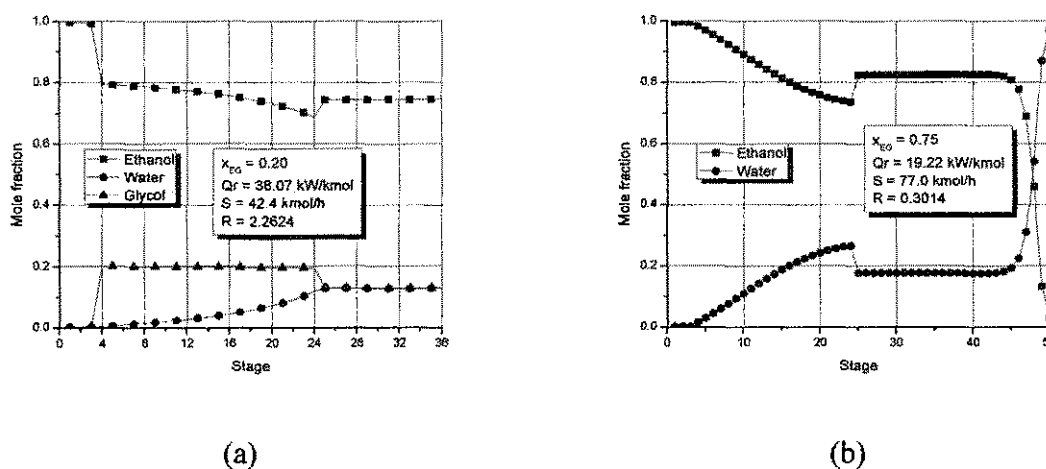


Figure 9. Liquid phase composition profile on a solvent-free basis for the column with 50 stages.

As depicted in Figure 10, for the operating condition with a low $x_{EG}^{\#Solv}$, increasing the number of stages results in a marked energy saving (R decreases), as found for a conventional column. However, for the condition with highest $x_{EG}^{\#Solv}$, the energy saving is not significant, indicating that if $x_{EG}^{\#Solv}$ is increased, the specific energy consumption becomes independent of the number of stages of the column. Figure 10 also shows that if $x_{EG}^{\#Solv}$ is increased, the specific energy consumption maintains an almost constant value.

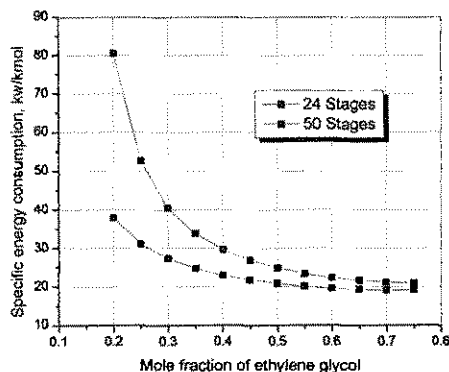
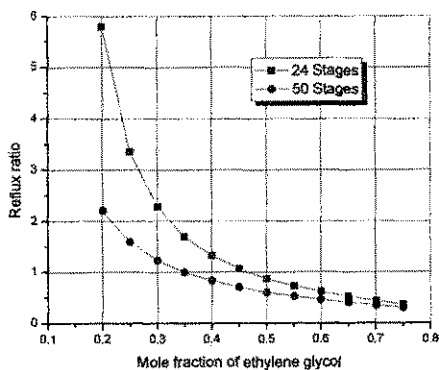
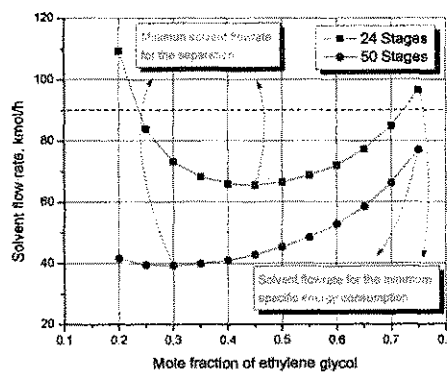


Figure 10. Specific energy consumption as a function of $x_{EG}^{#Solv}$.

Figure 11 shows the behavior of R and S for the results of the experiments presented in Figure 10. On analyzing Figure 11, it can be seen that up to a certain $x_{EG}^{#Solv}$ value, R and S decrease simultaneously. This was unexpected, since the reduction in R is larger. The decrease in R is not surprising, but that in S is. In fact, it was expected that S would be directly proportional to $x_{EG}^{#Solv}$, but this only applies after a certain $x_{EG}^{#Solv}$ value.



(a)



(b)

Figure 11. Reflux ratio and solvent flow rate behavior as a function of $x_{EG}^{#Solv}$.

The curves in Figure 11b have two minimum points ($S = 65.5$ e $S = 38.2$ kmol/h), which represents the minimum value of S necessary to achieve the separation. Since the curves in Figures 10 and 11 were constructed from the same experiments (simulation), this value does not correspond to the minimum specific energy consumption; that is, the minimum specific energy consumption is obtained for minimum reflux ratio (R) and not for minimum solvent flowrate (S). Furthermore, Figure 11b shows that for the same solvent flowrate (dotted line parallel to the x -axis), two different values for the $x_{EG}^{\#Solv}$ can be obtained, indicating that the separation efficiency and energy consumption depend on the EG content in the solvent feed plate.

Obviously, the minimum energy consumption also depends on the size of the extraction section, which do not changed in these numerical experiments.

In terms of the design of the control system, considering control by inference, temperature becomes the decision variable (controlled variable). Figure 12 shows the temperature profiles for two columns evaluated at two different $x_{EG}^{\#Solv}$. These profiles are very similar and, as expected, based on $x_{EG}^{\#Solv}$, the temperature in the extractive section can be high or low. However, there is practically no difference in the temperature values in the stripping and rectifying sections. For control purposes, the desired $x_{EG}^{\#Solv}$ can be obtained by simultaneously manipulating R and S (manipulated variables). The design of the control system is also the subject of ongoing research, where one of the issues being investigated is the effect of $x_{EG}^{\#Solv}$ on the controllability of the process. More specifically, the question to be answered is whether a column with a large number of stages operating at a lower $x_{EG}^{\#Solv}$ is easier to control than a column with fewer stages operating at a higher $x_{EG}^{\#Solv}$.

The previous results were obtained by keeping the azeotrope feed stage fixed (consequently, the NSE). The results presented below include the effect of changing this variable, in the column of 24 stages.

Using the procedure described in Figure 4 generates a matrix the size of which depends on the number of values desired for $x_{EG}^{\#Solv}$ and NSE, as well as the number of desired responses (reboiler heat duty, solvent flowrate, reflux ratio, etc.). After compiling this matrix, the results were exported to Excel and sorted in descending order of specific energy consumption, so that

the bottom row of the matrix presented values (reflux ratio, flow of solvent, dish feeding solvent, etc.) resulting in the minimum specific energy consumption, as shown in Table 2.

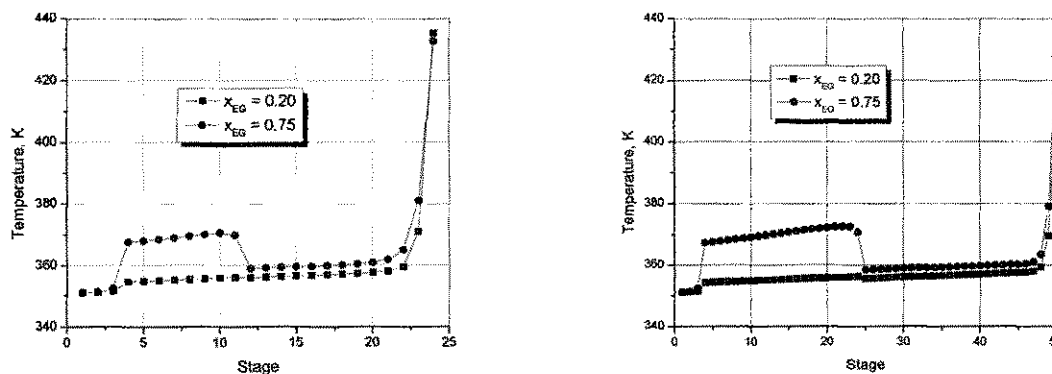


Figure 12. Temperature profile for the two operating conditions (columns with 24 (a) and 50 (b) stages).

Table 2. Optimal results for minimum specific energy consumption for extractive column with 24 stages.

Parameter	Value
Solvent flowrate, kmol/h	83.2
Reflux ratio	0.3203
Ethylene glycol content (mole fraction)	0.75
Number of stages of the extractive section	14
Specific energy consumption, kW/kmol	19.78

Although Table 2 presents the values obtained for the minimum specific energy consumption, to evaluate the energy consumption behavior in detail, an in-depth study was carried out.

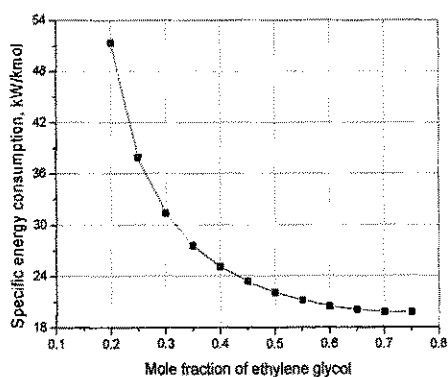
Once the global optimum (minimum specific energy consumption) was found, the effects of $x_{EG}^{#Solv}$ and the NSE on the energy consumption be analyzed, individually.

To evaluate the effects of $x_{EG}^{#Solv}$, NSE was fixed at 14 (as depict Table 2); to evaluate NSE, $x_{EG}^{#Solv}$ was set at 0.75 (as depict Table 2). Considering that the specification of $x_{EG}^{#Solv}$ leads to a unique

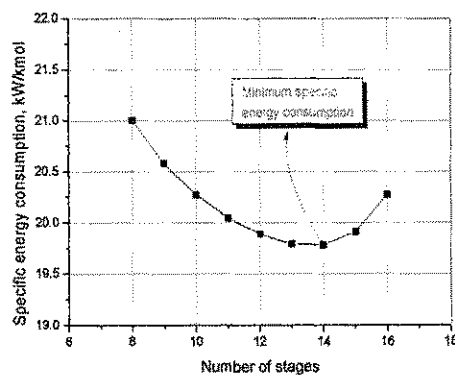
solution, it is important to emphasize that it is obligatory for this study to go through the global minimum point. The graphs are presented in two-dimensional form, in order to give priority to the quantitative aspect.

From Figure 13a it can be seen that the behavior of specific energy consumption is asymptotic, so that it cannot be determined if a minimum specific energy consumption was achieved. On the other hand, Figure 13b shows it was possible to determine the minimum specific energy consumption ($Q_r/D = 19.78$ kW/kmol, as per Table 2) and, this was for an extractive section with 14 stages (azeotrope feed in stage 18, as per Table 2).

The minimum point shown in Figure 14a is the minimum solvent flowrate ($S = 48.6$ kmol/h) for the separation, corresponding to a reflux ratio of 1.2153 (dashed circle). The solvent flowrate for the minimum specific energy consumption ($S = 83.2$ kmol/h, as per Table 2) is also shown; that is, once again, the minimum specific energy consumption is obtained for minimum reflux ratio (R) and not for the minimum solvent flowrate (S). Moreover, from Figure 14b it is possible to identify the reflux ratio for the minimum specific energy consumption ($R = 0.3203$, as per Table 2). It is important to note that the minimum reflux ratio of for the separation matches the reflux ratio for the minimum specific energy consumption.



(a)



(b)

Figure 13. Specific energy consumption as a function of x_{EG}^{Sol} (a) and number of stages of extractive section (NSE) (b) for column with 24 stages.

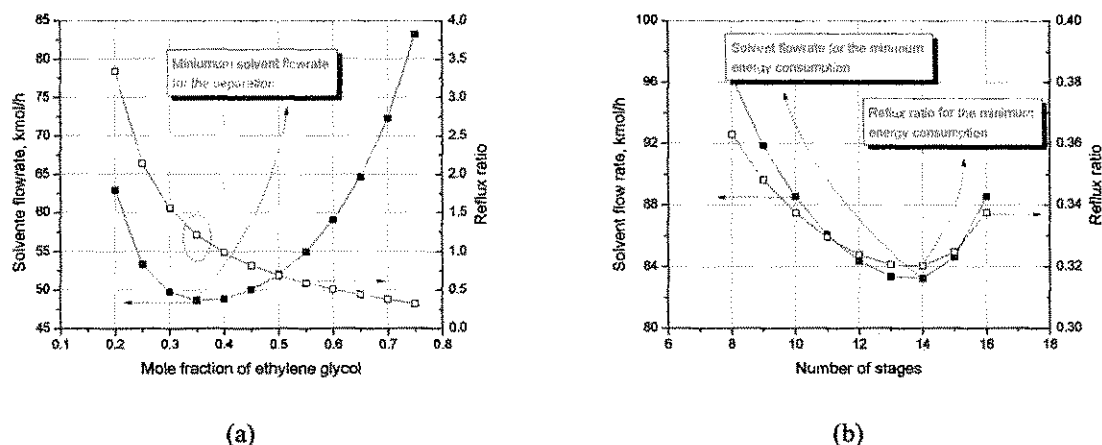


Figure 14. Solvent flowrate as a function of $x_{EG}^{\#Solv}$ (a) and reflux ratio as a function of the number of stages of extractive section (NSE) (b) for column with 24 stages.

The conclusions from Figures 13 and 14 are also valid for the 50-stage column.

CONCLUDING REMARKS

A new approach for analyzing the separation efficiency and energy consumption of extractive distillation columns, by using $x_{EG}^{\#Solv}$ as the main parameter, has been presented. The proposed procedure enables the effects of the major decision variables to be evaluated simultaneously.

If the azeotrope feed stage (NSE constant) is kept fixed, the results show that the minimum specific energy consumption is obtained for the minimum reflux ratio and not for the minimum solvent flowrate, regardless of the number of stages of the column. For the operating condition with a low $x_{EG}^{\#Solv}$, increasing the number of stages results in a marked energy saving (R decreases); however, for the condition with the highest $x_{EG}^{\#Solv}$, the energy saving is not significant, indicating that increasing the solvent content causes the specific energy consumption to become independent of the number of stages of the column.

If $x_{EG}^{\#Solv}$ and NSE are varied simultaneously, the procedure enables the global minimum specific energy consumption to be determined quantitatively. And yet again, the minimum is obtained for the minimum reflux ratio and not for the minimum solvent flowrate, regardless of the number of stages of the column. However, it is not always the case that a larger number of stages of extractive section results in lower energy consumption.

The existence of a minimum value for the solvent flowrate results in two different values for the $x_{EG}^{#Solv}$, indicating that the separation efficiency and energy consumption depend on the EG content in the solvent feed plate. Using this new approach, it was observed that convergence problems disappear; hence, a future article will deal with the complete extractive distillation system, including the recycling between the extractive and recovery columns, which normally adds convergence problems. The optimization criterion will be the total annual cost (TAC).

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the Brazilian National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) for their financial support.

REFERENCES

- Bruggemann, S. and Marquardt, W. (2004) Shortcut methods for nonideal multicomponent distillation columns: 3. Extractive Distillation Column. *AIChE Journal*, 50 (6): 1129.
- Dias, M. O. S.; Mateus, F.A.D.; Maciel Filho, R.; Maciel, M.R.W.; Rossell, C.E.V. (2008) Anhydrous Bioethanol for Fuel and Chemicals – Evaluations of Alternative Distillations and Solvents. 18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering (Escape18), Lyon. Amsterdam: Elsevier.
- Emhamed, A. M.; Czuczai, B.; Rev, E.; Lelkes, Z. (2008) Analysis of Extractive Distillation with Mathematical Programming. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (24): 9983.
- Engelien, H. K.; Skogestad, S. (2005) Multi-effect distillation applied to an industrial case study. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 44 (8): 819.
- Figueirêdo, M. F.; Guedes, B.P.; Araújo, J. M.M.; Vasconcelos, L. G. S.; Brito, R. P. (2011) Optimal Design of Extractive Distillation Columns: A Systematic Procedure Using a Process Simulator. *Chemical Engineering Research and Design*, 89 (3): 341.
- Gil, I. D.; Botía, D.C.; Ortiz, P.; Sánchez, O.F. (2009) Extractive Distillation of Acetone/Methanol Mixture Using Water as Entrainer. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (10): 4858.
- Gil, I. D.; Gómez, J.M.; Rodríguez G. (2012) Control of an extractive distillation process to dehydrate ethanol Using glycerol as entrainer. *Computers & Chemical Engineering*, 39 (6): 129.

Gutiérrez-Guerra, R., Segovia-Hernández, J. G. and Hernández, S. (2009) Reducing Energy Consumption and CO₂ Emissions in Extractive Distillation, *Chemical Engineering Research and Design*, 87: 145.

Hilal, N.; Yousef, G.; Langston, P. (2002) The reduction of extractive agent in extractive distillation and auto-extractive distillation. *Chemical Engineering and Processing*, 41 (8): 673.

Ibarra-Sánchez, J. J. and Segovia-Hernández, J. G. (2010) Reducing Energy Consumption and CO₂ Emissions in Extractive Distillation: Part II – Dynamic Behavior, *Chemical Engineering Research and Design*. 88: 135.

Kossack, S.; Kraemer, K.; Gani, R.; Marquardt, W. (2008) A Systematic Synthesis Framework for Extractive Distillation Processes. *Chemical Engineering Research and Design*, 86 (7): 781.

Knaap, J. P.; Doherty, M. F. (1990) Thermal Integration of Homogeneous Azeotropic Distillation Sequences. *AIChE J.* 36 (7): 969.

Langston, P.; Hilal, N.; Shingfield, S.; Webb, S. (2005) Simulation and optimisation of extractive distillation with water as solvent. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 44 (3): 345.

Laroche, L.; Bekiaris, N.; Andersen, W.; Morari, M. (1992) The Curious Behavior of Homogeneous Azeotropic Distillation – Implications for Entrainer Selection. *AIChE Journal*, 38 (9): 1309.

Lei, Z.; Li, C.; Chen, B. (2003) Extractive Distillation: A Review. *Separation and Purification Reviews*, 32 (2): 121.

Li, G.; Bai P. (2012) New operation strategy for separation of ethanol-water by extractive distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51 (6): 2723.

Luyben, W. L. (2008) Effect of Solvent on Controllability in Extractive Distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (13): 4425.

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

Meirelles, A.; Weiss, S.; Herfurth, H. (1992) Ethanol Dehydration by Extractive Distillation. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 53: 181.

Rodolfo Murrieta-Dueñas, Roberto Gutiérrez-Guerra, Juan Gabriel Segovia-Hernández (2011) Analysis of Control Properties of Intensified Distillation Sequences: Reactive and Extractive Cases. *Chemical Engineering Research and Design*. 89 (11): 2215.

Soave, G.; Feliu, J. A. (2002) Saving energy in distillation towers by feed splitting. *Applied Thermal Engineering*, 22 (8): 889.

Wei Qi and Michael F. Malone (2011) Semibatch Reactive Distillation for Isopropyl Acetate Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.* (50) 3: 1272.

APÊNDICE 2

Artigo a ser submetido

Process Intensification Applied to Extractive Distillation

K. D. Brito, M. F. Figueirêdo, W. B. Ramos L. G. S. Vasconcelos and R. P. Brito

Federal University of Campina Grande – Chemical Engineering Department
Av Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande – PB, 58429-900

Abstract

A obtenção do ótimo de sistemas de destilação extrativa (colunas extrativa de recuperação) envolve a determinação dos valores das variáveis, tais como vazão de solvente, razão de refluxo das colunas, número de estágios das colunas, das posições das alimentações e diâmetros das colunas, que minimizem a função objetivo definida. As colunas de um sistema de destilação extrativa estão acopladas através de um reciclo, tornando complexa a tarefa de se obter o ótimo, e que se torna mais árdua quando as colunas estão termicamente acopladas. O presente artigo apresenta uma comparação rigorosa entre as configurações convencional e termicamente acoplada, usando um procedimento que permite considerar simultaneamente o efeito das principais variáveis de decisão sobre a otimização, cujo critério adotado foi o custo anual total. A configuração termicamente acoplada apresenta custo anual total e menor consumo específico de energia. Os resultados indicam que a vazão mínima de solvente para que a separação ocorra são diferentes para as duas configurações, indicando que a comparação não pode ser realizada para a mesma razão vazão de solvente/vazão de azeótropo. A integração da corrente de base da coluna de recuperação (configuração convencional) ou da corrente de base da coluna extrativa (configuração termicamente acoplada) resulta em forte redução do custo anual total e do consumo específico de energia. Diante da escassez de fontes não renováveis de energia e das alternativas disponíveis, o etanol anidro é forte candidato, já sendo largamente utilizado como aditivo da gasolina. Desta forma, a desidratação de misturas aquosas de etanol usando como solvente o etilenoglicol foi o sistema escolhido como estudo de caso.

Keywords – Destilação extrativa convencional, Destilação extrativa termicamente acoplada, Teor de solvente, Consumo energético, Otimização.

1. Introduction

Depois de muitas previsões contrárias ao longo dos anos, destilação permanece sendo o método de separação mais importante nas indústrias química e petroquímica. A literatura diante de tal fato se refere à destilação como sendo “o processo de separação em relação ao qual todos os outros devem ser comparados” (Kister, 1992). Por outro lado, é um processo cuja eficiência termodinâmica é muito baixa, respondendo pelo maior percentual do consumo global de energia de uma planta, de modo que, a destilação é o mais visado dos processos quando se trata de consumo energético.

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 incapaz de promover a separação desejada.

Misturas binárias que formam azeótropos são comuns na indústria química e são caracterizadas por se comportarem como um componente puro quando submetidos a um processo de destilação. A separação destas misturas não é possível por meio da destilação convencional e, apesar de existirem outros métodos (*pressure swing* e peneira molecular, por exemplo), pela viabilidade econômica, normalmente a separação é realizada através da destilação extrativa ou azeotrópica. Em ambos os processos, um terceiro componente é adicionado de modo a possibilitar a separação.

Na destilação extrativa, o terceiro componente tem como objetivo alterar a volatilidade relativa dos componentes originais da mistura. Contudo, ao contrário da destilação azeotrópica, é fundamental que a adição deste terceiro componente, normalmente chamado de solvente, não cause a formação de novo azeótropo e que não haja separação de fases líquidas; estas são as diferenças básicas entre os dois processos. Normalmente, o componente mais leve é removido no topo da coluna extrativa, enquanto o solvente mais o componente intermediário são recolhidos na base. Em algumas situações, o solvente é o componente com menor ponto de ebulição, e assim sai pelo topo da coluna, junto com o componente intermediário.

Por sua importância industrial, a desidratação de misturas aquosas de etanol tem sido um dos processos mais utilizados para estudar a destilação extrativa. A Figura 1 apresenta a curva de equilíbrio em base livre de solvente para o sistema etanol(ETOH)/água(H₂O)/etilenoglicol(EG), onde é possível perceber o deslocamento do ponto azeotrópico, para a concentração do solvente de 10%, e o seu desaparecimento, para concentrações acima de 50%. 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) (Dias; 2008), e a equação de Redlich-Kwong para cálculo do coeficiente de fugacidade (ϕ).

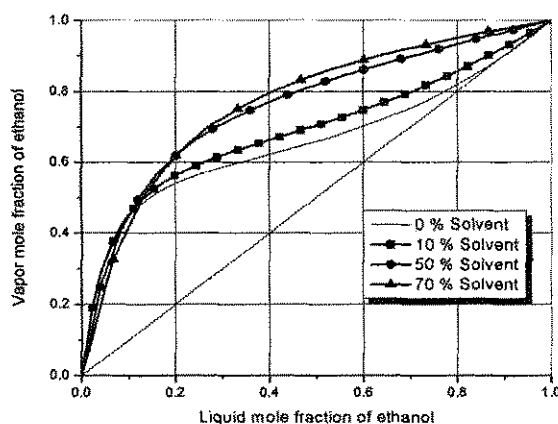


Figura 1 – Curva de equilíbrio em base livre de solvente para o sistema ETOH/H2O/EG à pressão de 1 bar.

Segundo Lei et al. (2003) a destilação extrativa é mais frequentemente usada do que a destilação azeotrópica, principalmente, por causa de baixo consumo de energia e flexibilidade na seleção do solvente. Entretanto, Lynn e Hanson (1986) foram os primeiros a afirmar que a destilação extrativa era competitiva, do ponto de vista energético, com a destilação azeotrópica; utilizando colunas de múltiplo efeito, os autores realizaram a desidratação de misturas aquosas de etanol utilizando etilenoglicol como solvente.

Apesar da simplicidade operacional, a destilação extrativa apresenta comportamento pouco comum, conforme relatado por Laroche et al. (1992), em um dos artigos mais citados pela literatura sobre esse tipo de destilação; por exemplo, nem sempre o aumento do refluxo resulta em maior separação, por causa da diluição do teor de solvente na região extrativa.

Diversos trabalhos abordando a otimização do processo de destilação extrativa têm sido publicado na literatura, os quais podem ser classificados em duas categorias: escolha do solvente e síntese da sequência de separação.

Em geral, os trabalhos relacionados com síntese consideram a configuração convencional da destilação extrativa (DS) e têm como objetivo avaliar a influência das principais variáveis (vazão de solvente, razão de refluxo, posição das alimentações e número de estágios) sobre o consumo de energia do processo: Hilal et al., 2001; Bruggemann e Marquardt, 2004; Langston et al., 2005; Gil et al., 2009; Ravagnani et al., 2010; Figueiredo et al., 2011; Li e Bai, 2012; Gil et al., 2012.

Somente em 2008 (Gutiérrez-Guerra et al., 2008) foi proposto o uso de colunas termicamente acopladas (TCED-SR) para o processo de destilação extrativa; um procedimento amplamente empregado na destilação de misturas multicomponentes de hidrocarbonetos, com várias possibilidades de configurações e que pode resultar em redução de até 30% no consumo energético (Annakou e Mizsey, 1996). A configuração TCED-SR foi obtida usando um acoplamento entre as colunas extrativa e de recuperação da configuração DS, e transferindo parte da seção da coluna de recuperação (seção 4 da Figura 2a) para a base da coluna extrativa (seção 4 da Figura 2b). O resultado é uma configuração com apenas um refeedor, como mostra a Figura 2b.

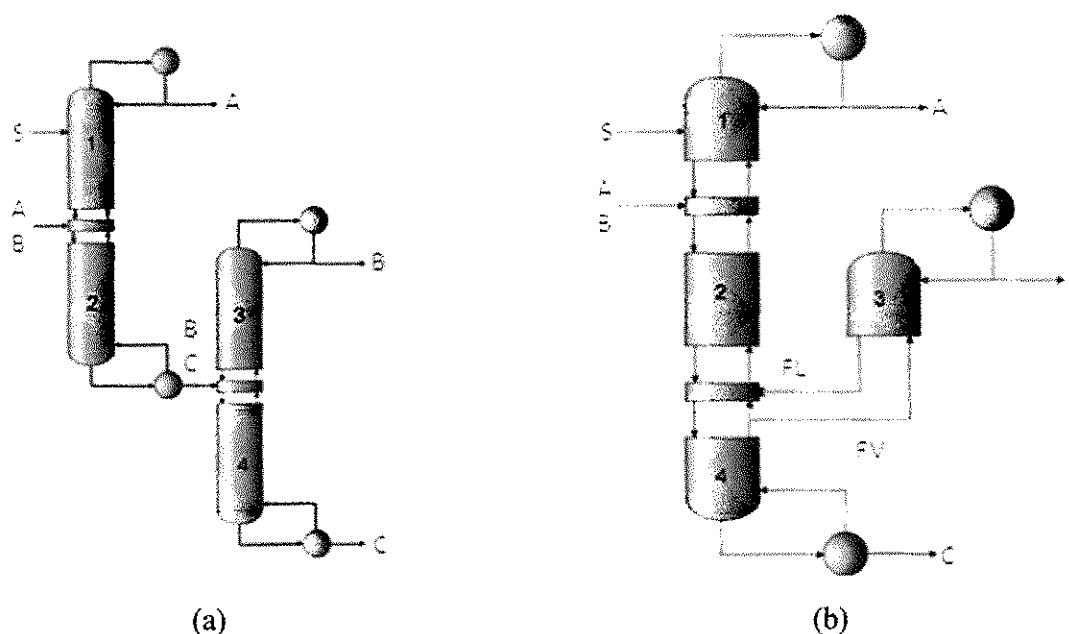


Figura 2 – Configuração convencional (DS) (a) e configuração termicamente acoplada (TCEDS-SR) (b) (Gutiérrez-Guerra et al., 2008).

Gutiérrez-Guerra et al. (2008) propuseram um procedimento para otimização, avaliaram a eficiência termodinâmica, bem como a controlabilidade do processo. Usando o simulador Aspen[®] os autores compararam os desempenhos das configurações DS e TCED-SR.

2. Problem Statement

Considerando a presença de variáveis discretas (número de estágios, posições de alimentações, etc.) e contínuas (razão de refluxo, vazões, etc.), uma opção para a otimização é

fazer uso de Programação Não Linear Inteira Mista (MINLP). 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).

Em 2011, Garcia-Herreros et al. (2011), publicaram um artigo afirmando que diversas metodologias têm sido propostas para o projeto de sistemas de destilação extrativa; a maioria usando métodos simplificados ou gráficos. E, nesse sentido, considerando a desidratação de etanol usando como solvente o glicerol, os autores propuseram o uso de Programação Não Linear Inteira Mista (MINLP) para a otimização do projeto (número de estágios, posição de alimentação, etc.) e das condições operacionais de sistemas de destilação extrativa (razão de refluxo, vazão de solvente, etc.). Entretanto, em 2012, três dos autores publicaram um artigo sobre o projeto e o controle do sistema estudado em 2011 e, para a definição das condições de projeto e operação fizeram uso de métodos gráficos (Gil et al.; 2012).

O presente artigo surgiu a partir do procedimento proposto por Figueiredo et al. (2014), no qual o teor de EG no prato de alimentação do solvente da coluna extrativa é uma das variáveis consideradas. No uso do procedimento observa-se que o problema de convergência desaparece (desde que exista uma solução – restrições atendidas) e sua aplicação foi realizada com sucesso para a configuração DS, de modo que decidiu-se estender o uso de tal procedimento para a configuração TCEDS-SR.

O artigo publicado por Gutiérrez-Guerra et al. (2008) é meritório, pois foi o primeiro a propor o uso de colunas termicamente acopladas no processo de destilação extrativa. Entretanto, diversos pontos do processo não foram explorados; por exemplo:

- a) Foi avaliada a posição do estágio de alimentação do solvente, quando, de fato, a região de retificação de uma coluna de destilação extrativa tem pouca influência sobre a separação e o consumo de energia (Figueirêdo et al., 2014); a maior influência é da região extrativa e, nesse ponto, é mais relevante avaliar a posição do estágio da alimentação do azeótropo.
- b) As simulações não consideraram a integração térmica entre a corrente de solvente recuperado e a corrente de azeótropo, bem como o make-up e o reciclo de solvente.
- c) A comparação entre as duas configurações foi realizada para a mesma razão entre as vazões de solvente e de azeótropo (S/F), o que pode não ser o ponto ótimo para cada uma das configurações.
- d) O procedimento de otimização proposto é de tentativa e erro, e não considerou simultaneamente as variáveis de decisão.

A Figura 3 apresenta a configuração DS da destilação extrativa avaliada por Figueirêdo et al. (2014) e, conforme pode ser observado, foi considerada a integração térmica entre a corrente de solvente recuperado e a corrente de azeótropo.

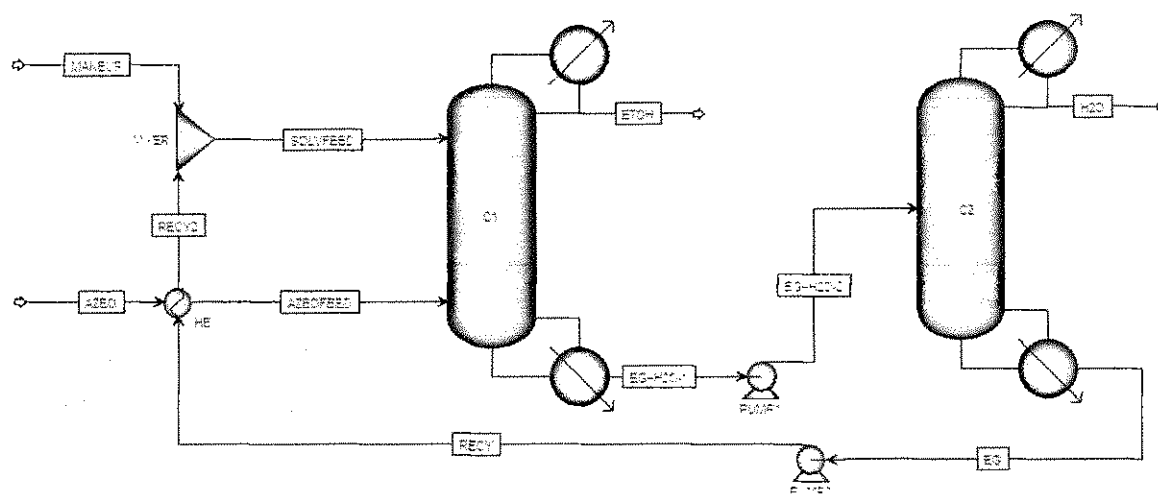


Figura 3 – Fluxograma do processo de destilação extrativa convencional (DS) (Figueirêdo et al., 2014).

A Figura 4 apresenta o fluxograma proposto por Gutiérrez-Guerra et al. (2009), modificado para incluir a integração térmica entre a corrente de solvente recuperado e a corrente de azeótropo, bem como o make-up de solvente.

De acordo com o procedimento proposto por Figueirêdo et al. (2014), uma vez especificados os números de estágios das colunas extrativa e recuperação, no caso da configuração DS, é possível responder às seguintes questões:

- Qual o mínimo custo anual total (TAC)?
- Qual o mínimo consumo específico de energia (SEC)?
- Qual vazão de solvente para a mínima TAC?
- Qual a razão de refluxo (colunas extrativa e de recuperação) para a mínima TAC?
- Qual o teor de EG (no prato de alimentação do solvente) para a mínima TAC?
- Qual a posição de alimentação das colunas extrativa e de recuperação para a mínima TAC?
- Qual vazão mínima de solvente para a separação?
- Qual a mínima razão de refluxo (colunas extrativa e de recuperação) para a separação?
- Qual o mínimo teor de EG (no prato de alimentação do solvente) para a separação?

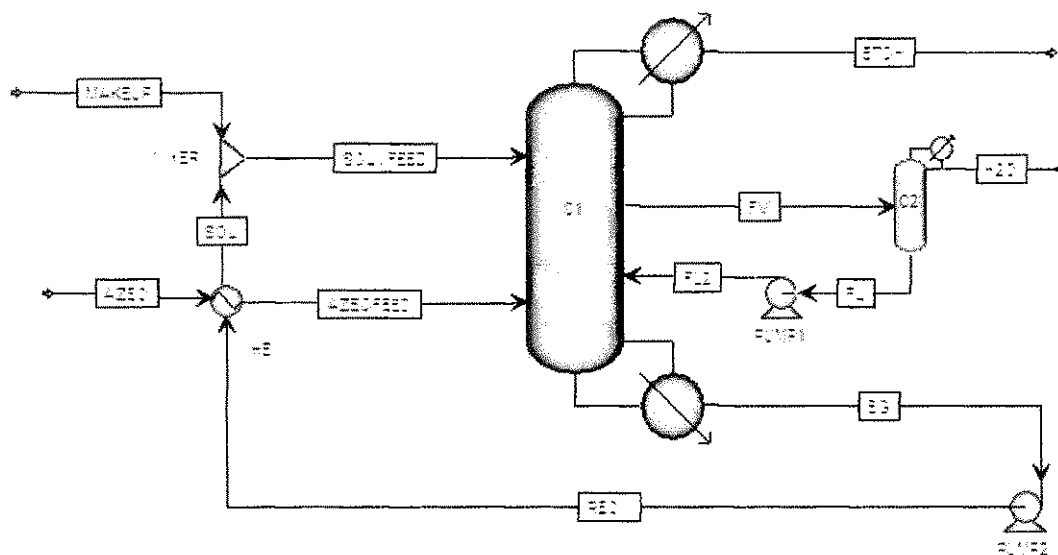


Figura 4 – Fluxograma da destilação extrativa termicamente acoplada com integração térmica (TCEDS-SR) (Brito et al., 2014).

No caso da configuração TCEDS-SR aplicada, surge uma nova variável, que é a vazão de vapor para a coluna lateral, a qual deve ser considerada como uma das variáveis de decisão na otimização. Por outro lado, a posição de alimentação da coluna de recuperação deixa de existir como variável de decisão (ou manipulada).

Fluxogramas com reciclo apresentam grande dificuldade para convergir e, no caso do sistema de destilação extrativa, a dificuldade é acentuada pelo fato do solvente influenciar fortemente o equilíbrio de fases (ELV). De fato, dependendo da vazão de solvente e da razão de refluxo, para as mesmas especificações de topo e de base, várias soluções são possíveis, resultando em diferentes perfis de composição. A Figura 5 mostra dois perfis de composição para configuração DS, o que indica diferentes perfis de temperatura (e de consumo de energia), para as mesmas especificações de topo e de base.

O problema pode ser descrito da seguinte forma:

- a) A convergência satisfazendo as especificações de topo e de base da coluna extrativa é alcançada para determinado valor da razão de refluxo e da vazão de solvente (neste caso, as variáveis manipuladas ou de decisão). A corrente de base desta coluna é enviada para a coluna de recuperação.
- b) A convergência satisfazendo as especificações de topo e de base da coluna de recuperação é alcançada para determinado valor da razão de refluxo e da vazão de base (ou de topo). A

vazão de base desta coluna, contendo o EG recuperado, é enviada de volta para a coluna extrativa.

- c) Na próxima iteração, novamente a razão de refluxo e a vazão de solvente serão manipuladas para alcançar a convergência da coluna extrativa. E é nesse ponto que os balanços de massa e energia apresentam dificuldades para fechar (principalmente para o EG), visto que a nova solução (novo perfil de composição e de temperatura) pode ser diferente da anterior.

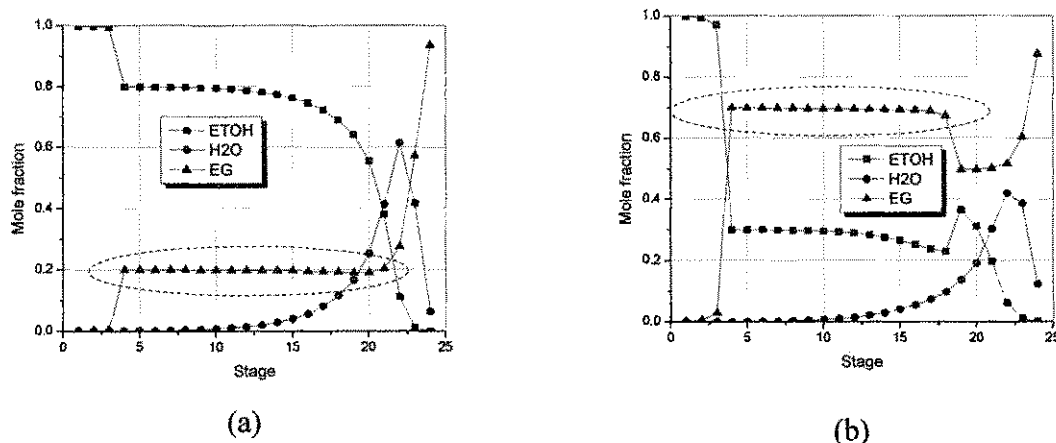


Figure 5 – Liquid phase composition profile for a column with 24 stages: conventional configuration.

Os itens acima tentam explicitar que em cada iteração a convergência das duas colunas é alcançada; entretanto, a vazão de EG que retorna da coluna de recuperação, normalmente, é diferente daquela que alimenta a coluna extrativa, o que ocasiona nova iteração, levando à não convergência do sistema.

No procedimento proposto por Figueirêdo et al. (2014), a especificação do teor de EG no prato de alimentação do solvente garante solução única para a coluna de destilação extrativa. Fazendo analogia com McCabe-Thiele, é como se existisse uma única reta de retificação que satisfizesse as especificações. É importante notar, conforme mostra a Figura 5, o teor de EG ao longo da região extrativa (em destaque) permanece praticamente inalterado.

3. Modeling and Simulation

As configurações (Figuras 3 e 4) foram montados na plataforma Aspen[®] e as colunas foram simuladas usando a rotina Radfrac[®], com eficiência de Murphree fixada em 85%. Conforme

citado anteriormente, a equação do NRTL foi usada para cálculo do coeficiente de atividade (γ) e a equação de Redlich-Kwong para cálculo do coeficiente de fugacidade (ϕ).

Na a configuração DS, a pressão de topo da coluna extrativa foi mantida em 1 bar, enquanto para a coluna de recuperação esse valor foi de 0.6 bar; a perda de carga ao longo das colunas extrativa e de recuperação foram iguais a 0.2 e 0.1 bar, respectivamente. Para a configuração TCEDS-SR, a pressão de topo das colunas extrativa e lateral foi mantida em 0.6 bar; a perda de carga ao longo das colunas extrativa e lateral foram iguais a 0.2 e 0.05 bar, respectivamente.

Para o a configuração DS o número de estágios da coluna extrativa ($Nest1 = 24$) foi igual àquele apresentado por Meirelles (1992); no caso da coluna de recuperação o número de estágios ($Nest2 = 10$) foi definido a partir de simulações usando um método aproximado (*short-cut*).

Na configuração TCEDS-SR o número de estágios da coluna extrativa ficou igual a $Nest1 = 29$, enquanto a coluna lateral com $Nest2 = 5$. É importante observar que a região extrativa agora fica entre o prato de alimentação do solvente e a retirada de vapor pela corrente lateral.

A Tabela 1 apresenta as condições das alimentações da coluna extrativa. No caso da corrente de azeótropo, o valor da temperatura é aquele antes da integração térmica com a corrente de base da coluna de recuperação. Para o solvente, o valor apresentado é para as correntes de make-up e de reciclo (indicando que a temperatura de saída da corrente de reciclo foi especificada na integração térmica). A temperatura foi fixada em 353.15 K, visto que essa é a temperatura aproximada do prato de alimentação do solvente.

Table 1 – Feed conditions of the extractive column.

Parameter	Value
Azeotrope feed flowrate, kmol/h	100
Solvent feed temperature (make-up and recycle), K	353.15
Azeotrope feed temperature, K	313.15
Mole fraction of ETOH in azeotrope feed	0.85
Mole fraction of EG in make-up stream	1.0

Para obtenção de produtos com especificação desejada, foi usada a ferramenta *DesigSpec* do Aspen®. A Tabela 2 apresenta as especificações dos produtos de topo para as duas colunas (x_{ETOH}^{Dist1} , $x_{ETOH+H2O}^{Dist2}$), da fração recuperada em cada coluna (Rec_{ETOH}^{Dist1} , $Rec_{ETOH+H2O}^{Dist2}$), do teor de EG no prato de alimentação do solvente da coluna extrativa (x_{EG}^{NPEG}), do prato de alimentação do

solvente (*NFEG*), do prato de alimentação do azeótropo na coluna extrativa (*NFAZE*), do prato de alimentação da coluna de recuperação (*NF2*), da vazão de vapor da corrente lateral (*FV*), bem como as variáveis manipuladas (ou de decisão) para alcançar tais especificações: i) vazão de solvente (*S*) e razão de refluxo na coluna extrativa (*RI*); ii) razão de refluxo da coluna de recuperação (*R2*).

Para o fechamento do balanço de massa do EG foi usado a ferramenta *Calculator* do Aspen®; a vazão de make-up foi especificada como sendo a soma das perdas pelas correntes de topo das duas colunas. É fundamental enfatizar que a ferramenta *Calculator* é a última etapa do procedimento. A Figura 6 ilustra os principais passos do procedimento usado.

Table 2 – Specifications and manipulated variables.

Specification	Manipulated variables	Equations
$x_{ETOH}^{Dist1} = 0.999$		(1)
$Rec_{ETOH}^{Dist1} = 0.9999$		(2)
$0.30 \leq x_{EG}^{NFEG} \leq 0.75$		(3)
$4 \leq NFEG \leq 6$	<i>S e RI</i>	(4)
$12 \leq NFAZE \leq 22$		(5)
$5 \leq NF2 \leq 8$		(6)
$20 \leq FV \leq 30$		(7)
$x_{ETOH+H2O}^{Dist2} = 0.999$		(8)
$Rec_{ETOH+H2O}^{Dist2} = 0.9999$	<i>R2</i>	(9)

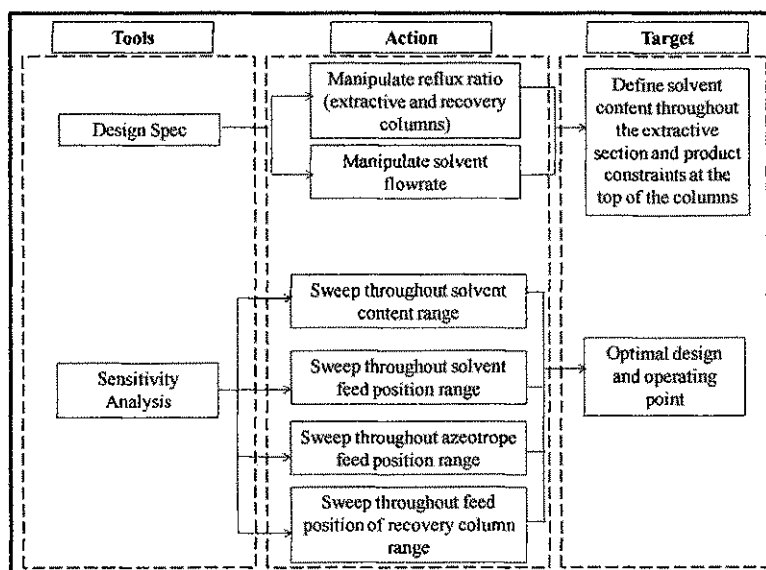


Figure 6 – Main steps of the used approach.

A minimização da TAC (custo com investimento e custo com vapor) foi usada como critério de otimização (obtenção do ótimo em termos de projeto e condição operacional), apesar do consumo específico de energia (SEC) ser um resultado avaliado em detalhes. Para cálculo da TAC foi usado o procedimento e os dados apresentados em Luyben (2013); as equações para cálculo da TAC foram implementadas usando a linguagem Fortran no próprio Aspen®. Em termos de energia, por causa do valor da temperatura da base, foi usado vapor de alta pressão para os referedores das duas configurações.

4. Results and Discussion

O uso do procedimento descrito pela Figura 6 gera uma matriz cuja dimensão depende da quantidade de valores das seguintes variáveis:

- a) Configuração DS – teor de EG no prato de alimentação do solvente na coluna extrativa, posição da alimentação da corrente de azeótropo na coluna extrativa e posição da corrente de alimentação da coluna de recuperação.
- b) Configuração TCEDS-SR – teor de EG no prato de alimentação do solvente na coluna extrativa, posição da alimentação da corrente de azeótropo na coluna extrativa e vazão de vapor da corrente lateral.

A dimensão da matriz também é função da quantidade de respostas desejada (carga térmica de refeedor, vazão de solvente, razão de refluxo, vazão de make-up, TAC, etc.).

Após a obtenção da matriz supracitada, os resultados foram exportados para o Excel e ordenados em ordem decrescente da TAC, de modo que a última linha da matriz apresentasse os valores das variáveis (razão de refluxo, vazão de solvente, prato de alimentação do solvente, prato de alimentação da coluna de recuperação, etc.) que resultaram na mínima TAC.

4.1. Optimal Point: DS versus TCEDS-SR

A Figura 7 apresenta o perfil de composição obtido para a condição de mínima TAC, para as duas configurações. Comparando as Figuras 7a e 7b, a grande diferença observada é que abaixo da conexão com a coluna lateral na configuração TCEDS-SR (destacada na Figura 7b), praticamente, só existe EG, indicando que esta é uma região de ajuste fino para a (alta) pureza do solvente na base da coluna extrativa (o etanol já foi esgotado e a maior parte da água enviada para a coluna lateral). A Figura 7 também mostra que o acoplamento térmico diminuiu, mas não elimina o *remixing* causado pelo componente intermediário (H₂O).

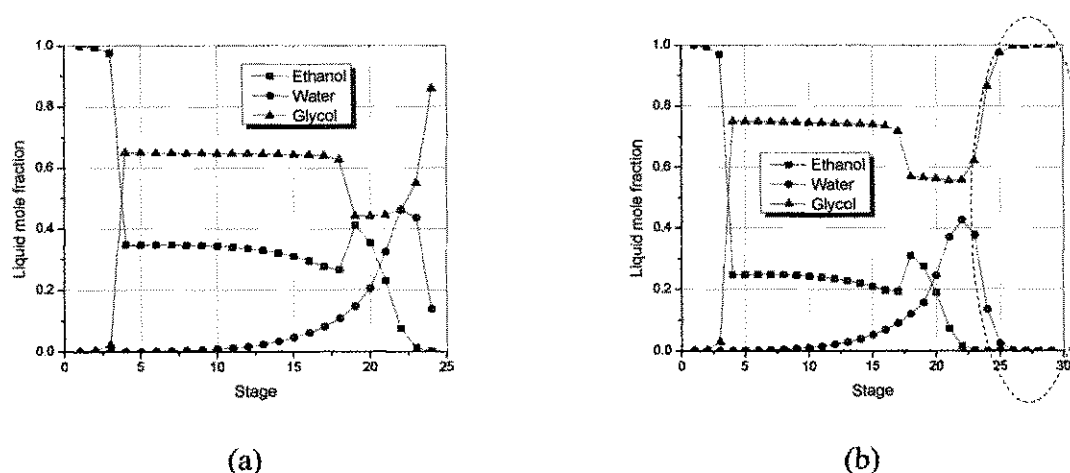


Figure 7 – Liquid phase composition profile for DS (a) and TCEDS-SR (b) configurations.

A Tabela 3 apresenta os valores das principais variáveis que resultaram na menor TAC, para a configuração DS, enquanto a Tabela 4 apresenta os resultados para a configuração TCEDS-SR. Os resultados apresentados nas Tabelas 3 e 4 são para um *payback* de 03 anos.

Table 3 – Optimal results for DS configuration.

	Columns	
	Extractive	Recovery
Number of stages	24	10
Solvent flowrate, kmol/h	92.84	-
Reflux ratio	0.6111	2.1493
Ethylene glycol content (x_{EG}^{NFEG})	0.65	-
Azeotrope feed stage (<i>NFAZE</i>)	19	-
Solvent feed stage (<i>NFEG</i>)	6	-
Feed stage (<i>NF2</i>)	-	6
Specific energy consumption (SEC), kW/kmol	25.5110	
Total annual cost (TAC), \$/year	8.3019x10 ⁵	

De acordo com as Tabelas 3 e 4, a configuração TCEDS-SR apresenta redução de 16.8% na TAC e 20.5% no SEC. A redução da TAC é consequência do fato da configuração TCEDS-SR usar apenas um refeedor e da diminuição na razão de refluxo das duas colunas (que está diretamente relacionado com o diâmetro das colunas), o que tem efeito direto no investimento. No caso do SEC, a redução observada é resultado da diminuição da carga térmica total do sistema; apesar do aumento na vazão de solvente.

Table 4 – Optimal results for TCEDS-SR.

	Columns	
	Extractive	Side-rectifier
Number of stages	29	5
Solvent flowrate, kmol/h	118.82	-
Reflux ratio	0.5334	0.4903
Ethylene glycol content (x_{EG}^{NFEG})	0.75	-
Azeotrope feed stage (<i>NFAZE</i>)	18	-
Solvent feed stage (<i>NFEG</i>)	6	-
Feed flowrate, kmol/h	-	20
Feed stage	-	5
Specific energy consumption (SEC), kW/kmol	21.1682	
Total annual cost (TAC), \$/year	7.1090x10 ⁵	

A Tabela 5 apresenta a comparação do resultado obtido neste trabalho para o SEC com outros encontrados na literatura consultada. A comparação deve ser realizada de forma criteriosa, pois a pureza do etanol obtido é diferente para alguns trabalhos. Por exemplo, o consumo de energia obtido por Meirelles et al. (1992) é menor do que o obtido neste trabalho, entretanto a pureza também é menor. Por outro lado, o resultado deste trabalho é menor do que àquele apresentado por Li e Bai (2012), mas a pureza do etanol obtido neste trabalho também é menor. É importante observar que o resultado obtido por Gil et al. (2012) foi obtido usando o glicerol

como solvente, o que torna necessário o uso de pressões baixas no sistema, e, conseqüentemente, temperatura baixa no topo da coluna de recuperação, acarretando a necessidade de um sistema de refrigeração (mais energia consumida); além do fato da pureza do etanol obtido ser menor.

Table 5 – Comparison of energy consumption for ethanol dehydration.

	Mole fraction of ethanol	kW/kmol of ethanol
Kiss et al, 2012 (conventional – DS)	0,9990	23.46
Kiss et al, 2012 (dividing wall column – DWC)	0,9990	21.16
Gil et al, 2012 (conventional – DS)	0,9967	18.22
Li e Bai, 2012 (conventional with three columns – DS)	0,9995	28.62
Errico et al, 2012 (thermally coupled – TCEDS-SR)	0,9980	101.58
Meirelles et al. (1992) (conventional – DS)	0,9950	24.78
Present work (conventional – DS)	0,9990	25.51
Present work (thermally coupled – TCEDS-SR)	0,9990	21.16

De fato, a comparação com dados da literatura foi realizada com objetivo de verificar a consistência dos resultados obtidos, visto que, vários fatores influenciam no SEC; por exemplo, número de estágios, eficiência dos pratos das colunas, dados de ELV, etc.

As Tabela 3 e 4 apresentam os valores das variáveis essenciais para obtenção da mínima TAC. Entretanto, para avaliar em detalhes a separação uma nova abordagem é apresentada a seguir.

Uma vez localizado o ponto ótimo global para a TAC, foi possível avaliar, separadamente, a influência do x_{EG}^{NFEG} , da posição da alimentação da corrente de solvente (*NFEG*) – ou do tamanho da região extrativa (*NEXT*), da posição da alimentação da corrente de azeótropo (*NFAZE*), da posição da alimentação da coluna de recuperação (*NF2*) e da vazão de vapor da corrente lateral (*FV*), sobre a TAC e o SEC; para avaliar a influência de uma variável, as outras três permaneceram fixas. Os gráficos são apresentados na forma bidimensional, de modo a priorizar o aspecto quantitativo. Visto que a especificação do teor de EG no prato de alimentação do solvente da coluna extrativa conduz à uma única solução para esta coluna, é importante enfatizar que o estudo passará, necessariamente, pelo ponto ótimo global. Os gráficos são apresentados na forma bidimensional, de modo a priorizar o aspecto quantitativo.

Conforme observa-se na Figura 8, a TAC e o SEC para a configuração DS apresentam um valor mínimo (8.30×10^5 \$/year e 25.51 kW/kmol, respectivamente), enquanto a TCEDS-SR apresenta comportamento assintótico para essas duas variáveis. A inversão no comportamento da

TAC e do SEC para a configuração DS é resultado do aumento do trabalho na coluna de recuperação do solvente. A Figura 8 mostra que a TAC e o SEC da TCEDS-SR são maiores apenas para baixos teores de EG; um comportamento discutido anteriormente.

Em conformidade com as Tabelas 3 e 4, as Figuras 8a e 8b mostram que o mínimo para a TAC e para o SEC ocorrem em 65 e 75 % de EG no prato de alimentação do solvente, respectivamente, para as configurações DS e TCEDS-SR.

Os resultados para a TAC e para o SEC da TCEDS-SR na Figura 8 não indicam que um valor mínimo para essa variável foi alcançado. Entretanto, nas Figuras 9a e 9b é possível perceber ponto de mínimo para a TAC e para o SEC, ocorrendo para uma região extrativa com 11 (DS) e 12 (TCEDS-SR) estágios.

Outra informação relevante obtida a partir da Figura 9 é que, tanto para a TAC quanto para o SEC, a TCEDS-SR apresenta menor dependência em relação ao tamanho da região extrativa; apenas depois do ponto ótimo a dependência se torna relevante. De fato, quanto maior a proximidade da alimentação do azeótropo e do estágio da retirada lateral, maiores serão a TAC e o SEC.

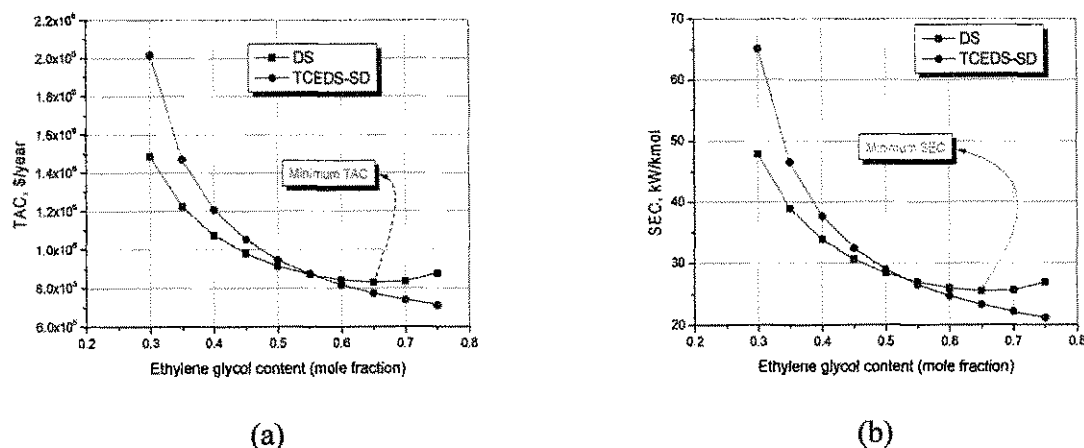


Figure 8 – TAC (a) and SEC (b) as a function of EG content.

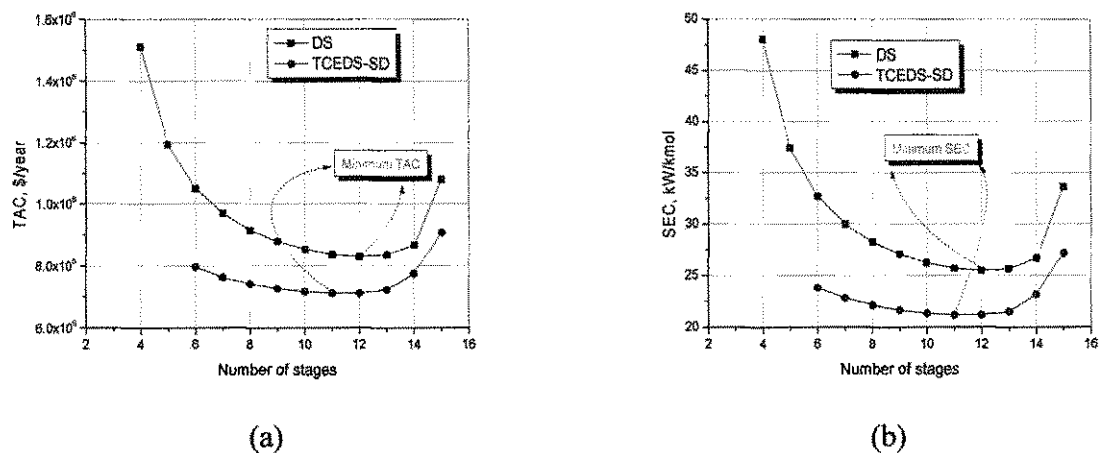


Figure 9 – TAC (a) and SEC (b) as a function of the number of stages of the extractive section.

A Figura 10a apresenta a vazão mínima de solvente para que a separação ocorra: 74.32 e 86.84 kmol/h, respectivamente, para as configurações DS e TCEDS-SR; indicando que a comparação entre as duas configurações não pode ser realizada para a mesma razão S/F. A linha tracejada tocando as duas curvas em dois pontos indica que a separação pode ser obtida com uma mesma razão S/F, confirmando que a separação é dependente, primordialmente, do teor de EG no prato de alimentação do solvente.

Analisando as Tabelas 3 e 4 e a Figura 10a, para as duas configurações, a mínima TAC é obtida para a mínima razão de refluxo, e não para a mínima vazão de solvente.

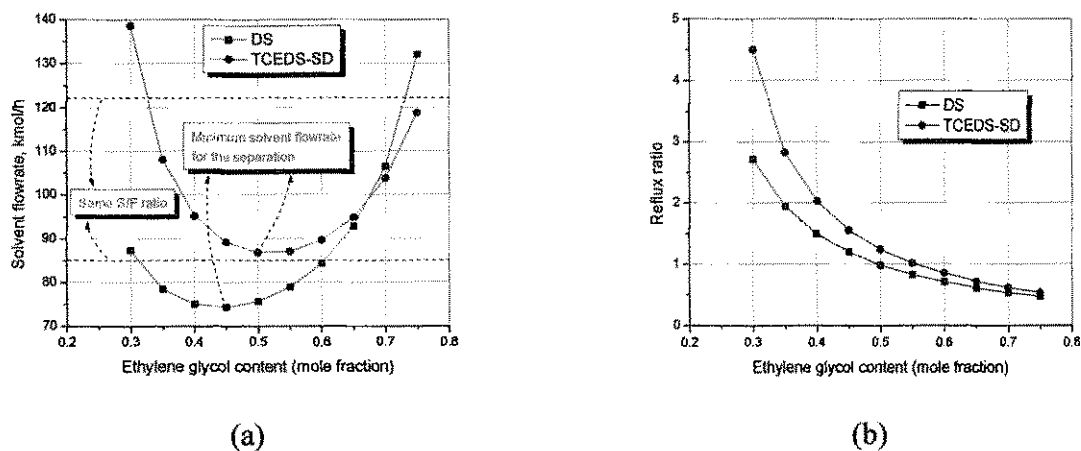


Figure 10 – Solvent flowrate (a) and reflux ratio of extractive distillation (b) as a function of EG content.

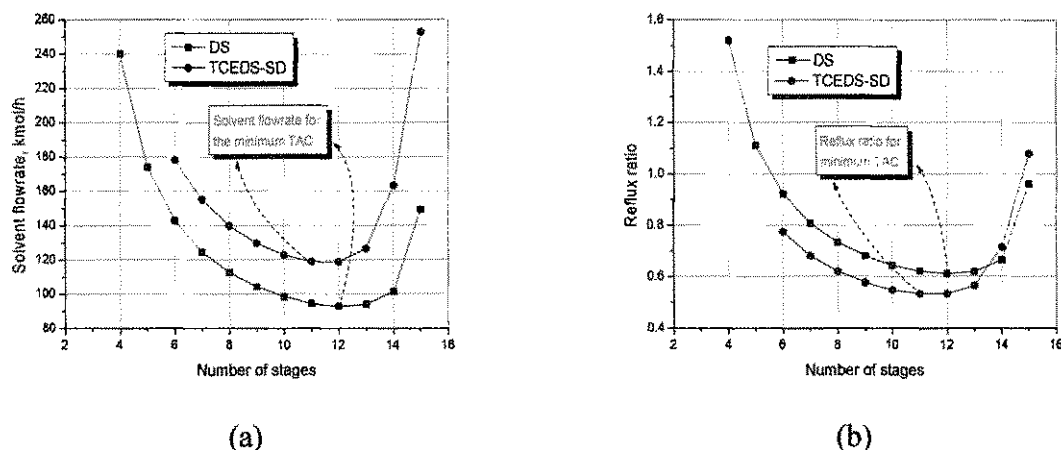


Figure 11 – Solvent flowrate (a) and reflux ratio of extractive distillation (b) as a function of the number of stages of the extractive section.

Observando a Figura 10b não é possível concluir que existe uma razão de refluxo mínima para obtenção da mínima TAC, para nenhuma das configurações. Entretanto, na Figura 11b é possível observar um ponto de mínimo tanto para a TAC quanto para a SEC; valores que são iguais àqueles apresentados nas Tabelas 3 e 4. E nesse sentido, é possível confirmar que, para as duas configurações, a mínima TAC e o mínimo SEC ocorrem para a mínima razão de refluxo.

De acordo com Luyben (2013), a separação em uma coluna de destilação extrativa depende da quantidade de solvente circulando no sistema. Entretanto, a Figura 10a mostra que para a mesma vazão de solvente (mesma razão S/F), é possível alcançar a separação com dois valores diferentes do teor de x_{EG}^{NFEG} , resultando em diferentes valores para a TAC. A Figura 11 também mostra que para a mesma vazão de solvente, é possível alcançar a separação alimentando a corrente de azeótropo em dois pratos diferentes, resultando em diferentes valores para a TAC. Este é um resultado que nos leva a concluir que a separação é dependente, primordialmente, do x_{EG}^{NFEG} e da $NFAZE$.

A Figura 12 apresenta o comportamento das razões de refluxo da coluna de recuperação (configuração DS) e da coluna lateral (configuração TCEDS-SR). Na Figura 12a é possível localizar a mínima razão de refluxo para que a separação ocorra ($RI = 1.54$), que é aproximadamente 38% menor do que o valor para a obtenção da mínima TAC, mostrado na Figura 12b e na Tabela 3. Por outro lado, a razão de refluxo da coluna lateral (configuração TCEDS-SR) manteve-se constante durante todo o estudo, o que nos leva a afirmar que,

diferentemente da configuração DS, a TAC da TCEDS-SR é influenciada apenas pela razão de refluxo da coluna extrativa.

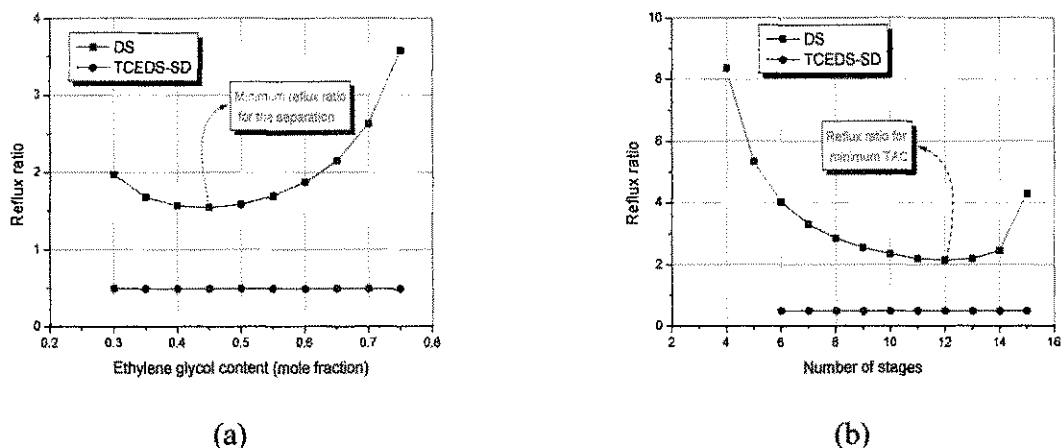


Figure 12 – Reflux ratio of recovery column (DS) and side-rectifier (TCEDS-SR) as a function of EG content (a) and as a function of the number of stages (b) of the extractive section.

Ainda em relação às colunas de recuperação e lateral, a Figura 13 apresenta a influência da localização da alimentação (configuração DS) e da vazão de vapor na retirada lateral (configuração TCEDS-SR). Os resultados mostram que a escolha errada do prato de alimentação da coluna de recuperação resulta em forte aumento da TAC e do SEC; principalmente para escolhas próximas da base da coluna. Este é um resultado importante, pois, normalmente, a otimização se concentra na coluna extrativa.

No caso da configuração termicamente acoplada, os resultados mostram que a TAC e o SEC são diretamente proporcionais à vazão de retirada lateral, pois mais energia será necessária para vaporizar o EG que alimentará a coluna lateral.

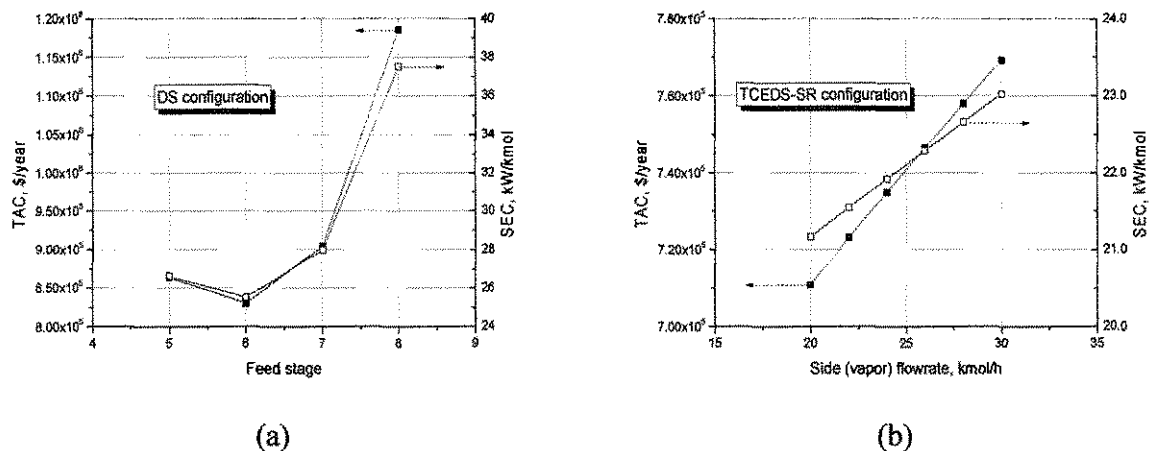


Figure 13 – TAC and SEC as a function of feed position of recovery column for DS configuration and as a function of side flowrate for TCEDS-SR.

5. Effect of Pre-heating the Azeotrope Feed

Conforme citado anteriormente, na literatura consultada as configurações sempre apresentavam um trocador de calor para resfriar a corrente de base da coluna de recuperação; mas nunca integrando termicamente com a corrente de azeótropo.

A Tabela 6 apresenta os valores ótimos para a configuração DS sem integrar as correntes de azeótropo e de base da coluna de recuperação e, conforme pode ser observado, a diferença entre a TAC e o SEC é fortemente significativa. Comparando os valores das Tabelas 3 e 6, a integração térmica resulta em uma redução da ordem de 17.5% para a TAC e 21.3% no SEC; apesar dos valores para a razão de refluxo e vazão de solvente estarem próximos. A redução no SEC é explicado pelo menor consumo de energia no refeedor da coluna extrativa: 1537.4 kW e 2003.8 kW, respectivamente, com e sem integração térmica. A carga térmica do refeedor da coluna de recuperação praticamente não variou.

O efeito do pré-aquecimento da corrente de azeótropo para a configuração TCEDS-SR é mostrado na Tabela 7 e, comparando os resultados com os da Tabela 4 observa-se que integração térmica resulta em uma redução da ordem de 27.7% para a TAC e 33.0% no SEC; apesar dos valores para a razão de refluxo das colunas estarem próximos. A redução no SEC é explicado pelo menor consumo de energia no refeedor da coluna extrativa: 1799.1 e 2441.3 kW, respectivamente, com e sem integração térmica. É importante observar que o teor ótimo de EG foi de 70%, indicando uma inversão no comportamento da TAC e do SEC, o que é causado pela

maior carga térmica do refeedor da coluna extrativa; resultado que se assemelha àquele observado para a configuração DS.

Table 6 – Optimal results for DS configuration without azeotrope pre-heating.

	Extractive	Recovery
Number of stages	24	10
Solvent flowrate, kmol/h	91.70	-
Reflux ratio	0.6072	2.1107
Ethylene glycol content, mole %	0.65	-
Azeotrope feed stage (<i>NFAZE</i>)	19	-
Solvent feed stage (<i>NFEG</i>)	4	-
Feed stage (<i>NF2</i>)	-	6
Specific energy consumption, kW/kmol		30.9414
Total annual cost (TAC), \$/year		9.7576×10^5

Table 7 – Optimal results for TCEDS-SR configuration without azeotrope pre-heating.

	Columns	
	Extractive	Side-rectifier
Number of stages	29	5
Solvent flowrate, kmol/h	104.21	-
Reflux ratio	0.5254	0.5027
Ethylene glycol content (x_{EG}^{NFEG})	0.70	-
Azeotrope feed stage (<i>NFAZE</i>)	18	-
Solvent feed stage (<i>NFEG</i>)	4	-
Feed flowrate, kmol/h	-	20
Feed stage	-	5
Specific energy consumption (SEC), kW/kmol		28.7242
Total annual cost (TAC), \$/year		9.0821×10^5

6. Concluding Remarks

Uma nova metodologia para otimização de configurações DS e TCEDS-SR da destilação extrativa, usando o teor de etilenoglicol no prato de solvente como uma das principais variáveis, foi apresentada.

O perfil de composição mostra que o acoplamento térmico diminui, mas não elimina o *remixing* causado pelo componente intermediário (H₂O).

Para a configuração TCEDS-SR a TAC e o SEC são maiores apenas para baixos teores de EG. No ponto ótimo, as duas variáveis apresentam redução de 16.8 e 20.5%, respectivamente, em relação à configuração DS. Para a condição operacional com pré-aquecimento da corrente de azeótropo, a TCEDS-SR apresenta comportamento assintótico para TAC e o SEC, enquanto que

para a configuração DS, para elevados teores de EG, há uma inversão no comportamento dessas variáveis.

Tanto para a TAC quanto para o SEC, a TCEDS-SR apresenta menor dependência em relação ao tamanho da região extrativa; apenas depois do ponto ótimo a dependência se torna relevante.

A vazão mínima de solvente para que a separação ocorra são diferentes para as configurações DS e TCEDS-SR, indicando que a comparação entre as duas configurações não pode ser realizada para a mesma razão S/F. Os resultados também indicam que a separação pode ser obtida com uma mesma razão S/F ou alimentando a coluna extrativa em diferentes pratos, confirmando que a separação é dependente do teor de EG no prato de alimentação do solvente e da localização da alimentação do azeótropo. Para as duas configurações, a mínima TAC é obtida para a mínima razão de refluxo, e não para a mínima vazão de solvente.

Diferentemente da configuração DS, a TAC e o SEC da TCEDS-SR são influenciados apenas pela razão de refluxo da coluna extrativa, mas são diretamente proporcionais à vazão de retirada lateral; para todas as simulações realizadas, o mínimo da TAC e do SEC ocorrem para a mínima vazão da retirada lateral. Por outro lado, a escolha equivocada do prato de alimentação da coluna de recuperação da configuração DS resulta em forte aumento da TAC e do SEC.

A integração da corrente de base da coluna de recuperação (configuração DS) ou da corrente de base da coluna extrativa (configuração TCEDS-SR) resulta em forte redução da TAC e do SEC. A não integração térmica torna o comportamento dessas variáveis qualitativamente iguais para as duas configurações.

Acknowledgments

The authors thank the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) for their financial support.

References

Brito, R. P., Maciel, M. R. W. and Meirelles, A. J. A. (1997) New extractive distillation configuration for separating binary azeotropic mixtures. In: The First European Congress of Chemical Engineering, Italy, 1, 1333-1336.

Bruggemann, S. and Marquardt, W. (2004) Shortcut methods for nonideal multicomponent distillation columns: 3. Extractive Distillation Column. *AIChE Journal*. 50 (6): 1129.

Chianese, A. and Zinamosca, F. (1990) Ethanol dehydration by azeotropic with mixed solvent entrainer. *The Chemical Engineering Journal*, v.43, p.59-65.

Chien, I. L., Tang, Y. T. and Chang, T. S. (1997) Simple nonlinear controller for high-purity distillation columns. *AIChE Journal*, v.43, n. 11, p.3111-3116.

Dias, M. O. S., Mateus, F. A. D., Maciel Filho, R., Maciel, M. R. W. and Rossell, C. E. V. (2008) Anhydrous bioethanol for fuel and chemicals – Evaluations of alternative distillations and solvents. 18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering (Escape18), Lyon. Amsterdam: Elsevier.

Doherty, M. F. and Malone, M. F. (2001) *Conceptual design of distillation systems*. New York: Mc-Graw Hill.

Emhamed, A. M.; Czuczai, B., Rev, E. and Lelkes, Z. (2008) Analysis of extractive distillation with mathematical programming. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (24): 9983.

Engelien, H. K. and Skogestad, S. (2005) Multi-effect distillation applied to an industrial case study. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 44 (8): 819.

Figueirêdo, M. F. (2013) Efeito do teor de solvente sobre a separação e o consumo de energia no processo de destilação extrativa. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Brazil.

Figueirêdo, M. F., Guedes, B. P.; Araújo, J. M. M.; Vasconcelos, L. G. S. and Brito, R. P. (2011) Optimal design of extractive distillation columns: A systematic procedure using a process simulator. *Chemical Engineering Research and Design*, 89 (3): 341.

Garcia-Herreros, P., Gómez, J. M., Gil, I. D. and Rodrigues, G. (2011) Optimization of the design and operation of an extractive distillation system for the production of fuel grade ethanol using glycerol as entrainer. *Ind. Eng. Chem. Res.*, (50): 3977

Gil, I. D.; Botía, D. C.; Ortiz, P. and Sánchez, O. F. (2009) Extractive distillation of acetone/methanol mixture using water as entrainer. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (10): 4858.

Gil, I. D.; Gómez, J. M. and Rodríguez G. (2012) Control of an extractive distillation process to dehydrate ethanol Using glycerol as entrainer. *Computers & Chemical Engineering*, 39 (6): 129.

Gutiérrez-Guerra, R., Segovia-Hernández, J. G. and Hernández, S. (2009) Reducing energy consumption and CO₂ emissions in extractive distillation, *Chemical Engineering Research and Design*, 87: 145.

Hilal, N., Yousef, G. and Langston, P. (2002) The reduction of extractive agent in extractive distillation and auto-extractive distillation. *Chemical Engineering and Processing*, 41 (8): 673.

Ibarra-Sánchez, J. J. and Segovia-Hernández, J. G. (2010) Reducing energy consumption and CO₂ emissions in extractive distillation: Part II – Dynamic behavior, *Chemical Engineering Research and Design*. 88: 135.

Junqueira, T. L. Simulação de Colunas de Destilação Convencional, Extrativa e Azeotrópica no Processo de Produção de Bioetanol através da Modelagem de não Equilíbrio e da Modelagem de Estágios de Equilíbrio com Eficiência. Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas, 2010.

Kossack, S., Kraemer, K. and Gani, R.; Marquardt, W. (2008) A systematic synthesis framework for extractive distillation processes. *Chemical Engineering Research and Design*, 86 (7): 781.

Knaap, J. P. and Doherty, M. F. (1990) Thermal integration of homogeneous azeotropic distillation sequences. *AIChE J.* 36 (7): 969.

Langston, P., Hilal, N., Shingfield, S. and Webb, S. (2005) Simulation and optimization of extractive distillation with water as solvent. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 44 (3): 345.

Laroche, L., Bekiaris, N., Andersen, W. and Morari, M. (1992) The curious behavior of homogeneous azeotropic distillation – Implications for entrainer selection. *AIChE Journal*, 38 (9): 1309.

Lei, Z. and Chen, B. Distillation. (2013) *Separation and purification reviews*, v.32, n.2, p.121-213, 2003. *Separation and purification technologies in biorefineries*, p.23-213.

Lei, Z., Li, C. and Chen, B. (2003) Extractive distillation: A review. *Separation and Purification Reviews*, 32 (2): 121.

Li, G. and Bai P. (2012) New operation strategy for separation of ethanol-water by extractive distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51 (6): 2723.

Luyben, W. L. (2008) Effect of Solvent on Controllability in Extractive Distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (13): 4425.

Luyben, W. L. (2013) Comparison of extractive and pressure-swing distillation for acetone/chloroform separation. *Computers and Chemical Engineering*, 50: 1.

Luyben, W. (2013) Distillation design and control using aspen simulation. 2. ed. [S.I.]: Wiley.

Lynn, S. and Hanson, D. N. (1986) Multi-effect extractive distillation for separating aqueous azeotropes. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 25: 936.

Meirelles, A. J. A, Weiss, S. and Herfurth, H. (1992) Ethanol dehydration by extractive distillation. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 53: 181.

Murrieta-Dueñas, R., Gutiérrez-Guerra, R. and Segovia-Hernández, J. G. (2011) Analysis of control properties of intensified distillation sequences: Reactive and extractive cases. *Chemical Engineering Research and Design*. 89 (11): 2215.

Rovaglio, M and Doherty, F. M. (1990) Dynamics of heterogeneous azeotropic distillation columns. *AIChE Journal*, v.36, n.1, p.39-52, 1990.

Soave, G. and Feliu, J. A. (2002) Saving energy in distillation towers by feed splitting. *Applied Thermal Engineering*, 22 (8): 889.

Qi, W. and Malone, M. F. (2011) Semibatch reactive distillation for isopropyl acetate synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.* (50) 3: 1272.

Widagdo, S. and Seider, W. D. (1996) Azeotropic distillation, *AIChE Journal*, v.42, n.1, p.96-130.

Wong, D. S. H., Jang, S. S. and Chang, C. F. (1991) Simulation of dynamics and phase pattern changes for an azeotropic column, *Computers and Chemical Engineering*, v.15, n.5, p.325-335.

APÊNDICE 3

Arquivos m-file para cálculo da eficiência termodinâmica.

SEQUÊNCIA CONVENCIONAL

```

%% Cálculo da eficiência termodinâmica para a configuração
convencional %%
%%
clear all; clc;
format shortg;
%%
% Leitura de dados a partir do excel
eficienciaconvencional = 'EficConv.xlsx';
dados = xlsread(eficienciaconvencional);
%%
% Renomeando as colunas
xEG      = dados(:,1);
nMAKEUP  = dados(:,2);           %kmol/h
nAZE0    = dados(:,3);           %kmol/h
nETOH    = dados(:,4);           %kmol/h
nH2O     = dados(:,5);           %kmol/h
hMAKEUP  = dados(:,6);           %kJ/kmol
hAZE0    = dados(:,7);           %kJ/kmol
hETOH    = dados(:,8);           %kJ/kmol
hH2O     = dados(:,9);           %kJ/kmol
sMAKEUP  = dados(:,10)/1000;     %kJ/kmol-K
sAZE0    = dados(:,11)/1000;     %kJ/kmol-K
sETOH    = dados(:,12)/1000;     %kJ/kmol-K
sH2O     = dados(:,13)/1000;     %kJ/kmol-K
QC1      = -dados(:,14);         %kW
QC2      = -dados(:,15);         %kW
QR1      = dados(:,16);         %kW
QR2      = dados(:,17);         %kW
%%
%Temperaturas de acordo com o proposto por Henley e Seader
T0 = 298; %K
Tc1 = 78+273; %K
Tc2 = 85+273; %K
Tr1 = 171+273; %K
Tr2 = 185+273; %K
%%
bMAKEUP = hMAKEUP - T0*sMAKEUP;
bAZE0   = hAZE0 - T0*sAZE0;
bETOH   = hETOH - T0*sETOH;
bH2O    = hH2O - T0*sH2O;
%%
nbMAKEUP = (nMAKEUP.*bMAKEUP)/3600;
nbAZE0   = (nAZE0.*bAZE0)/3600;

```

```
nbETOH = (nETOH.*bETOH)/3600;
nbH2O = (nH2O.*bH2O)/3600;
%%
nbIN = nbMAKEUP + nbAZEEO;
nbOUT = nbETOH + nbH2O;
%%
LW = (nbIN + (QR1).*(1-T0/Tr1)+(QR2).*(1-T0/Tr2)) - (nbOUT +
(QC1).*(1-T0/Tc1)+(QC2).*(1-T0/Tc2));
%%
Wmin = nbOUT - nbIN;
%%
eficiencia = Wmin./(LW + Wmin)
eficiencia_percentual = eficiencia*100
```

SEQUÊNCIA TCEDS-SR

```
%% Cálculo da eficiência termodinâmica para a configuração
convencional %%
```

```
%%
```

```
clear all; clc;
```

```
format short;
```

```
%%
```

```
% Leitura de dados a partir do excel
eficienciaacoplada = 'E110dados.xlsx';
dados = xlsread(eficienciaacoplada);
```

```
%%
```

```
% Renomeando as colunas
```

```
xEG      = dados(:,1);
nMAKEUP  = dados(:,2);           %kmol/h
nAZE0    = dados(:,3);           %kmol/h
nETOH    = dados(:,4);           %kmol/h
nH2O     = dados(:,5);           %kmol/h
hMAKEUP  = dados(:,6);           %kJ/kmol
hAZE0    = dados(:,7);           %kJ/kmol
hETOH    = dados(:,8);           %kJ/kmol
hH2O     = dados(:,9);           %kJ/kmol
sMAKEUP  = dados(:,10)/1000;     %kJ/kmol-K
sAZE0    = dados(:,11)/1000;     %kJ/kmol-K
sETOH    = dados(:,12)/1000;     %kJ/kmol-K
sH2O     = dados(:,13)/1000;     %kJ/kmol-K
QC1      = -dados(:,14);         %kW
QC2      = -dados(:,15);         %kW
QR1      = dados(:,16);          %kW
QR2      = dados(:,17);          %kW
```

```
%%
```

```
%Temperaturas de acordo com o proposto por Henley e Seader
```

```
T0 = 298; %K
```

```
Tc1 = 78+273; %K
```

```
Tc2 = 85+273; %K
```

```
Tr1 = 203+273; %K
```

```
Tr2 = 160+273; %K
```

```
%%
```

```
bMAKEUP = hMAKEUP - T0*sMAKEUP;
```

```
bAZE0 = hAZE0 - T0*sAZE0;
```

```
bETOH = hETOH - T0*sETOH;
```

```
bH2O = hH2O - T0*sH2O;
```

```
%%
```

```
nbMAKEUP = (nMAKEUP.*bMAKEUP)/3600;
```

```
nbAZE0 = (nAZE0.*bAZE0)/3600;
```

```
nbETOH = (nETOH.*bETOH)/3600;
```

```
nbH2O = (nH2O.*bH2O)/3600;
```



```
nbIN = nbMAKEUP + nbAZEO;  
nbOUT = nbETOH + nbH2O;  
LW = (nbIN + (QR1).*(1-T0/Tr1)+(QR2).*(1-T0/Tr2)) - (nbOUT +  
(QC1).*(1-T0/Tc1)+(QC2).*(1-T0/Tc2));  
Wmin = nbOUT - nbIN;  
eficiencia = Wmin./(LW + Wmin)  
eficiencia_percentual = eficiencia*100
```

APÊNDICE 4

Arquivos m-file para cálculo do custo anual total.

SEQUÊNCIA CONVENCIONAL

```

% Cálculo da TAC - Sequência Convencional
clear all; clc;
format longg;

% Leitura de dados a partir do excel
data1 = 'DadosConv.xlsx';
dados1 = xlsread(data1);

data2 = 'DiametroConv.xlsx';
dados2 = xlsread(data2);
%%
% Número de pratos na coluna extrativa C1 e de recuperação C2
N = [24 10];
% Altura adicional no topo e na base da coluna em m
H0 = 6; % m2
% Altura da coluna da coluna extrativa C1 e de recuperação C2 em
m
Hc = (N-1)*0.61 + H0;
% Altura dos pratos
Hp = (N-1)*0.61;

% Diâmetro da coluna da extrativa C1 e de recuperação C2 em m
diam = [dados2(:,2) dados2(:,3)];
%diam = [1.874 0.678];
% Parâmetro beta
b = 1;
% Fator de correção da pressão
Fp = 1;
% Fator de correção do tipo de material
Fm = 1;
% Fator de correção global da coluna
Fc = Fp*Fm;
% Index Marshal e Swift (M&S)
MS = 1519.8;
% Custo com a carcaça em $
% Ccol = b*(MS/280)*937.636*(diam.^1.066).*(Hc.^0.802)*(2.18+Fc)
CcolPartel = b*(MS/280)*937.636*(diam.^1.066);
CcolParte2 = (Hc.^0.802)*(2.18+Fc);
CcolC1 = CcolPartel(:,1).*CcolParte2(1);
CcolC2 = CcolPartel(:,2).*CcolParte2(2);
CcolTOTAL = CcolC1+CcolC2;

% Fator de correção para o espaçamento

```

```

Fs = 1;
% Fator de correção para o tipo de prato
Ft = 1.8;
% Fator de correção global dos pratos
Fc = Fs + Ft + Fm;
% Custo dos pratos em $
% Cpra = (MS/280)*97.243*(D.^1.55).*Hc*Fc
CpraParte1 = (MS/280)*97.243*(diam.^1.55);
CpraParte2 = Hc*Fc;
CpraC1 = CpraParte1(:,1).*CpraParte2(:,1);
CpraC2 = CpraParte1(:,2).*CpraParte2(:,1);
CpraTOTAL = CpraC1+CpraC2;
%%
% Fator de correção para o tipo de reboiler
Fd = 1.35;
% Fator de correção para a pressão utilizada
Fp = 0;
% Fator de correção global para os trocadores de calor
Fc = (Fd+Fp)*Fm;

% Carga térmica do reboiler R1 em kW
Qr1 = dados1(:,2);
% Carga térmica do reboiler R2 em kW
Qr2 = dados1(:,3);
% Vetorizando...
% Coeficiente de transferência de troca térmica para o reboiler
em kW/m2.K
Ur = 1.419;
% Temperatura média logarítmica para o reboiler em C
DeltaTLMr = 25;
% Cálculo da área de troca térmica do reboiler R1 e R2 em m2
ArC1 = Qr1./(Ur*DeltaTLMr);
ArC2 = Qr2./(Ur*DeltaTLMr);
% Custo com o reboiler em $
CrebC1 = (MS/280)*474.668*ArC1.^0.65*(2.29+Fc);
CrebC2 = (MS/280)*474.668*ArC2.^0.65*(2.29+Fc);
CrebTOTAL = CrebC1+CrebC2;

% Coeficiente de transferência de troca térmica para o
condensador
% em kW/m2.K
Uc = 0.852;
% Carga térmica do condensador C1 em kW
Qc1 = dados1(:,4);
% Carga térmica do condensador C2 em kW
Qc2 = dados1(:,5);
% Temperatura disponível da água em C

```

```

Tin = 20;
% Temperatura de retorno da água em C
Tout = 25;
% Temperatura do topo da coluna
Ttop1 = 78.3;
Ttop2 = 84.6;
% Temperatura média logarítmica para o condensador em C
DeltaTLMc1 = (Tout-Tin)/(log((Ttop1-Tout)/(Ttop1-Tin)));
DeltaTLMc2 = (Tout-Tin)/(log((Ttop2-Tout)/(Ttop2-Tin)));
% Cálculo da área de troca térmica do condensador C1 e C2(m2)
AcC1 = Qc1/(Uc*DeltaTLMc1);
AcC2 = Qc2/(Uc*DeltaTLMc2);
% Custo com o condensador em $
% Ccond = (MS/280)*474.668*Ac.^0.65*(2.29+Fc);
CcondC1 = (MS/280)*474.668*AcC1.^0.65*(2.29+Fc);
CcondC2 = (MS/280)*474.668*AcC2.^0.65*(2.29+Fc);
CcondTOTAL = CcondC1+CcondC2;

CtrocadorTOTAL = CrebTOTAL+CcondTOTAL;
%%
% Número de horas de operação por ano
h = 8000;
% Capacidade calorífica da água em kJ/kg.K
Cp = 4.183;
% Preço do vapor saturado em $/1000 kg (Vapor de alta pressão)
Cs = 14.50/1000; %
% Preço da água gelada em $/1000 kg
Cw = 0.02;
% Calor latente do vapor kJ/kg
lambda = 1719.32;
% Diferença de temperatura da água na entrada e na saída
dt = 5;
% Quantidade de água de resfriamento, kg/h
cwC1 = (-Qc1/(dt*Cp))*3600;
cwC2 = (-Qc2/(dt*Cp))*3600;
% Custo da água de resfriamento em $/ano
CcwC1 = Cw*(-Qc1/(dt*Cp*1000))*h*3600;
CcwC2 = Cw*(-Qc2/(dt*Cp*1000))*h*3600;
CcwTOTAL = CcwC1+CcwC2;
% Quantidade de vapor saturado, em kg/h
ssC1 = (Qr1/lambda)*3600;
ssC2 = (Qr2/lambda)*3600;
% Custo do vapor saturado, em $/ano
CssC1 = ssC1*Cs*h;
CssC2 = ssC2*Cs*h;
CssTOTAL = CssC1+CssC2;
%%

```

```
TACcapC1 = CcolC1+CpraC1+CrebC1+CcondC1;
TACcapC2 = CcolC2+CpraC2+CrebC2+CcondC2;
TACcapTOTAL = TACcapC1+TACcapC2;
% Custo operacional anual em $/ano
TACoperTOTAL = CcwTOTAL + CcssTOTAL;
% Custo anual total em $/ano
payback = 5; % anos
TAC = TACcapTOTAL/payback + TACoperTOTAL;
TACsimpl = TAC/1000;
```

SEQUÊNCIA TCEDS-SR

```

% Cálculo da TAC - Sequência Acoplada
clear all; clc;
format longg;

% Leitura de dados a partir do excel
data1 = 'DadosAcop.xlsx';
dados1 = xlsread(data1);

data2 = 'DiametroAcop.xlsx';
dados2 = xlsread(data2);
%%
% Número de pratos na coluna extrativa C1 e de recuperação C2
N = [29 5];
% Altura adicional no topo e na base da coluna em m
H0 = 6; % m2
% Altura da coluna da coluna extrativa C1 e de recuperação C2 em
m
Hc = (N-1)*0.61 + H0;
% Altura dos pratos
Hp = (N-1)*0.61;

% Diâmetro da coluna da extrativa C1 e de recuperação C2 em m
diam = [dados2(:,2) dados2(:,3)];
%diam = [1.253 0.448];
% Parâmetro beta
b = 1.1;
% Fator de correção da pressão
Fp = 1;
% Fator de correção do tipo de material
Fm = 1;
% Fator de correção global da coluna
Fc = Fp*Fm;
% Index Marshal e Swift (M&S)
MS = 1519.8;
% Custo com a carcaça em $
% Ccol = b*(MS/280)*937.636*(diam.^1.066).*(Hc.^0.802)*(2.18+Fc)
CcolParte1 = b*(MS/280)*937.636*(diam.^1.066);
CcolParte2 = (Hc.^0.802)*(2.18+Fc);
CcolC1 = CcolParte1(:,1).*CcolParte2(1);
CcolC2 = CcolParte1(:,2).*CcolParte2(2);
CcolTOTAL = CcolC1+CcolC2;

% Fator de correção para o espaçamento

```

```

Fs = 1;
% Fator de correção para o tipo de prato
Ft = 1.8;
% Fator de correção global dos pratos
Fc = Fs + Ft + Fm;
% Custo dos pratos em $
% Cpra = (MS/280)*97.243*(D.^1.55).*Hc*Fc
CpraParte1 = (MS/280)*97.243*(diam.^1.55);
CpraParte2 = Hc*Fc;
CpraC1 = CpraParte1(:,1).*CpraParte2(:,1);
CpraC2 = CpraParte1(:,2).*CpraParte2(:,1);
CpraTOTAL = CpraC1+CpraC2;
%%
% Fator de correção para o tipo de reboiler
Fd = 1.35;
% Fator de correção para a pressão utilizada
Fp = 0;
% Fator de correção global para os trocadores de calor
Fc = (Fd+Fp)*Fm;

% Carga térmica do reboiler R1 em kW
Qr1 = dados1(:,2);
% Carga térmica do reboiler R2 em kW
Qr2 = dados1(:,3);
% Vetorizando...
% Coeficiente de transferência de troca térmica para o reboiler
em kW/m2.K
Ur = 1.419;
% Temperatura média logarítmica para o reboiler em C
DeltaTLMr = 25;
% Cálculo da área de troca térmica do reboiler R1 e R2 em m2
ArC1 = Qr1./(Ur*DeltaTLMr);
ArC2 = Qr2./(Ur*DeltaTLMr);
% Custo com o reboiler em $
CrebC1 = (MS/280)*474.668*ArC1.^0.65*(2.29+Fc);
CrebC2 = (MS/280)*474.668*ArC2.^0.65*(2.29+Fc);
CrebTOTAL = CrebC1+CrebC2;

% Coeficiente de transferência de troca térmica para o
condensador
% em kW/m2.K
Uc = 0.852;
% Carga térmica do condensador C1 em kW
Qc1 = dados1(:,4);
% Carga térmica do condensador C2 em kW
Qc2 = dados1(:,5);
% Temperatura disponível da água em C

```



```

Tin = 20;
% Temperatura de retorno da água em C
Tout = 25;
% Temperatura do topo da coluna
Ttop1 = 78.3;
Ttop2 = 84.6;
% Temperatura média logarítmica para o condensador em C
DeltaTLMc1 = (Tout-Tin)/(log((Ttop1-Tout)/(Ttop1-Tin)));
DeltaTLMc2 = (Tout-Tin)/(log((Ttop2-Tout)/(Ttop2-Tin)));
% Cálculo da área de troca térmica do condensador C1 e C2(m2)
AcC1 = Qc1./(Uc*DeltaTLMc1);
AcC2 = Qc2./(Uc*DeltaTLMc2);
% Custo com o condensador em $
% Ccond = (MS/280)*474.668*Ac.^0.65*(2.29+Fc);
CcondC1 = (MS/280)*474.668*AcC1.^0.65*(2.29+Fc);
CcondC2 = (MS/280)*474.668*AcC2.^0.65*(2.29+Fc);
CcondTOTAL = CcondC1+CcondC2;

CtrocadorTOTAL = CrebTOTAL+CcondTOTAL;
%%
% Número de horas de operação por ano
h = 8000;
% Capacidade calorífica da água em kJ/kg.K
Cp = 4.183;
% Preço do vapor saturado em $/1000 kg (Vapor de alta pressão)
Cs = 14.50/1000; %
% Preço da água gelada em $/1000 kg
Cw = 0.02;
% Calor latente do vapor kJ/kg
lambda = 1719.32;
% Diferença de temperatura da água na entrada e na saída
dt = 5;
% Quantidade de água de resfriamento, kg/h
cwC1 = (-Qc1/(dt*Cp))*3600;
cwC2 = (-Qc2/(dt*Cp))*3600;
% Custo da água de resfriamento em $/ano
CcwC1 = Cw*(-Qc1/(dt*Cp*1000))*h*3600;
CcwC2 = Cw*(-Qc2/(dt*Cp*1000))*h*3600;
CcwTOTAL = CcwC1+CcwC2;
% Quantidade de vapor saturado, em kg/h
ssC1 = (Qr1/lambda)*3600;
ssC2 = (Qr2/lambda)*3600;
% Custo do vapor saturado, em $/ano
CssC1 = ssC1*Cs*h;
CssC2 = ssC2*Cs*h;
CssTOTAL = CssC1+CssC2;
%%

```

```
TACcapC1 = CcolC1+CpraC1+CrebC1+CcondC1;
TACcapC2 = CcolC2+CpraC2+CrebC2+CcondC2;
TACcapTOTAL = TACcapC1+TACcapC2;
% Custo operacional anual em $/ano
TACoperTOTAL = CcwTOTAL + CsstOTAL;
% Custo anual total em $/ano
payback = 5; % anos
TAC = TACcapTOTAL/payback + TACoperTOTAL;
TACsimpl = TAC/1000;
```