



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

**Avaliação Termodinâmica do Processo de Destilação: Nova
Proposta de Cálculo de Performance**

Rivana Mabel Lucena Oliveira Souto

Campina Grande – PB, maio de 2022.

**Avaliação Termodinâmica do Processo de Destilação Extrativa: Nova Proposta de
Cálculo de Performance**

Rivana Mabel Lucena Oliveira Souto

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

Orientador: Prof. Romildo Pereira Brito

Campina Grande – PB, maio de 2022.

S728a

Souto, Rivana Mabel Lucena Oliveira.

Avaliação termodinâmica do processo de destilação extrativa: nova proposta de cálculo de performance / Rivana Mabel Lucena Oliveira Souto. – Campina Grande, 2022.

121 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2022.

"Orientação: Prof. Dr. Romildo Pereira Brito".

Referências.

1. Eficiência Termodinâmica. 2. Ineficiência Termodinâmica. 3. Eficiência Exergética. 4. Processos de Separação. 5. Destilação. 5. Exergia. 6. Disponibilidade. 7. Função de Disponibilidade. I. Brito, Romildo Pereira. II. Título.

CDU 66.048.62:536.7(043)

Avaliação Termodinâmica do Processo de Destilação: Nova Proposta de Cálculo de Performance

Rivana Mabel Lucena Oliveira Souto

Exame de qualificação apresentado em 27/05/2022

Banca Examinadora:

ROMILDO PEREIRA
BRITO:4191267540
4

Digitally signed by ROMILDO PEREIRA BRITO:4191267540
Date: 2022.06.06 23:51:24
+03'00'

Prof. Romildo Pereira Brito (Orientador)



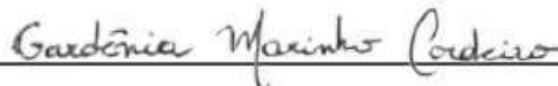
Prof. Wagner Brandão Ramos (Doutor)



Prof. Luis Gonzaga S. Vasconcelos (Doutor)



Prof. Michel François Fossy (Doutor)



Profa. Gardênia Marinho Cordeiro (Doutora)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha filha Valentina, que desde o meu ventre, acompanhou a realização desse sonho. Obrigada por ser meu alento. Te amo infinito.

AGRADECIMENTOS

Á Deus por trilhar meu caminho e cuidar de todos os detalhes, mesmo quando não compreendo.

Ao meu esposo Michel, que me acompanhou nos momentos de alegria, e principalmente, nos momentos de desespero, incentivando-me sempre. Obrigada, te amo. A flor mais linda do meu jardim, Valentina, minha filha, que apesar de não compreender muito bem ainda me ensina tanto todos os dias e me deu forças para terminar esta tese.

Aos meus pais Bernadete e Rivaldo, e meu irmão Emanuel, que mesmo de longe me dão força para conquistar meus objetivos. Esta vitória é fruto do amor e dedicação na minha educação.

Aos meus avós, tios, primos, sogro, sogra, cunhados e sobrinho, pelo carinho e pelas orações.

Ao professor Romildo, pela orientação, atenção e incentivo ao longo dos últimos 12 anos. Obrigada por dividir comigo os tão valiosos conhecimentos termodinâmicos.

Aos amigos e colegas de trabalho pelo incentivo e apoio.

Meus respeitosos agradecimentos pelas contribuições da banca examinadora da defesa.

A Capes, pelo apoio financeiro.

“Em tudo daí graças.”

1 Ts 5,18

RESUMO

O processo de destilação tem recebido atenção especial dos pesquisadores devido ao alto consumo energético e à baixa eficiência termodinâmica. Entretanto, a performance termodinâmica vem sendo abordada pela literatura de forma superficial de forma que eficiência exergética e eficiência termodinâmica são tratadas, muitas vezes, como sinônimos, assim como as variáveis intrínsecas do cálculo destas como exergia, disponibilidade e função de disponibilidade, as quais não são bem definidas pela literatura. O principal objetivo deste trabalho é desenvolver uma análise termodinâmica rigorosa do processo de destilação, convencional e extrativa, incluindo uma avaliação crítica das formas de cálculo de eficiência e parâmetros envolvidos, além de propor uma nova forma de cálculo de performance termodinâmica para o processo de destilação. Para tornar a análise termodinâmica mais detalhada, o processo de destilação extrativa será considerado do ponto de vista global e de cada coluna envolvida neste processo. As misturas consideradas para destilação convencional e extrativa serão, respectivamente, benzeno (BZN) e tolueno (TOL) e o binário azeotrópico acetona (ACET) e metanol (METOH) utilizando-se como solvente dimetilsulfóxido (DMSO). Os resultados para avaliação termodinâmica convencional mostram que mesmo na destilação convencional, a qual não há a presença de solvente, a eficiência termodinâmica é baixa, e, dependendo da condição operacional, valores negativos são obtidos. Uma nova forma de avaliação de performance termodinâmica é proposta: ineficiência termodinâmica, com a qual pode-se obter resultados com significado físico bem definidos que variam positivamente.

Palavras-Chave: eficiência termodinâmica, eficiência exergética, ineficiência termodinâmica, destilação, exergia, disponibilidade, função de disponibilidade.

ABSTRACT

The distillation process has received special attention from researchers due to high energy consumption and low thermodynamic efficiency. However, thermodynamic performance has been approached in the literature in a superficial way, so that exergetic efficiency and thermodynamic efficiency are often treated as synonyms, as well as the intrinsic variables of the calculation of these as exergy, availability and availability function, which are not well defined in the literature. The main objective of this work is to develop a rigorous thermodynamic analysis of the distillation process, conventional and extractive, including a critical evaluation of the ways of calculating efficiency and parameters involved, in addition to proposing a new way of calculating thermodynamic performance for the distillation process. To make the thermodynamic analysis more detailed, the extractive distillation process will be considered from the global point of view and from each column involved in this process. The mixtures considered for conventional and extractive distillation will be, respectively, benzene (BZN) and toluene (TOL) and the azeotropic binary acetone (ACET) and methanol (METOH) using dimethylsulfoxide (DMSO) as solvent. The results for conventional thermodynamic evaluation show that even in conventional distillation, in which there is no solvent, the thermodynamic efficiency is low, and, depending on the operational condition, negative values are obtained. A new way of evaluating thermodynamic performance is proposed: thermodynamic inefficiency, with which results with well-defined physical meaning that vary positively can be obtained.

Keywords: thermodynamic efficiency, exergetic efficiency, thermodynamic inefficiency, distillation, exergy, availability, availability function.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma de destilação convencional.	23
Figura 2: Diagrama x-y para o sistema acetona/metanol à 1 atm.	25
Figura 3: Seções de uma coluna extrativa.	27
Figura 4: Diagrama de blocos do processo de destilação extrativa.	27
Figura 5: Diagrama x-y para mistura acetona/metanol à 1 atm com adição do solvente DMSO.	28
Figura 6: Caminho reversível.	31
Figura 7: Variação de (a) exergia e (b) disponibilidade de um processo.	34
Figura 8: Processo de (a) mistura e (b) reativo para carbono e oxigênio.	36
Figura 9: Processo de (a) mistura e (b) reativo para nitrogênio e hidrogênio.	38
Figura 10: Processo de produção, mistura e aquecimento de benzeno e tolueno.	40
Figura 11: Volume de controle para um sistema aberto.	41
Figura 12: Variação da função de disponibilidade.	43
Figura 13: Fluxograma de uma máquina térmica e uma coluna de destilação como máquina térmica.	50
Figura 14: Fluxograma para destilação convencional.	54
Figura 15: Resultados do equacionamento de eficiência exergética e eficiência termodinâmica para o sistema benzeno/tolueno.	57
Figura 16: Fluxograma para avaliação de (a) função de disponibilidade e (b) disponibilidade.	59
Figura 17: Eficiência termodinâmica <i>versus</i> temperatura da corrente de alimentação. .	62
Figura 18: Trabalho perdido e trabalho equivalente <i>versus</i> temperatura da corrente de alimentação.	62
Figura 19: Variação da função de disponibilidade <i>versus</i> temperatura da corrente de alimentação.	63
Figura 20: Fluxograma para o processo de destilação extrativa convencional.	65
Figura 21: Diagrama de blocos para avaliação termodinâmica global do processo de destilação extrativa.	67
Figura 22: Eficiência termodinâmica global <i>versus</i> teor de solvente.	68
Figura 23: PFD com as condições operacionais para maior eficiência termodinâmica. 68	
Figura 24: Curva de equilíbrio pseudobinário para o sistema acetona/metanol/DMSO. 69	
Figura 25: Esquema para avaliação termodinâmica rigorosa do processo de destilação	

extrativa.....	70
Figura 26: Eficiência termodinâmica (a) da coluna extrativa e (b) da coluna de recuperação <i>versus</i> teor de solvente.....	74
Figura 27: Trabalho perdido do processo global (LW), da coluna extrativa (LW_{C1}) e da coluna de recuperação (LW_{C2}) <i>versus</i> teor de solvente.....	75
Figura 28: Parcelas de trabalho perdido em cada coluna e no trocador de calor do processo de destilação extrativa.....	76
Figura 29: Variação da função de disponibilidade global (ΔB), da coluna extrativa ($\Delta BC1$) e da coluna de recuperação ($\Delta BC2$).....	77
Figura 30: Trabalho equivalente do processo global (Weq), da coluna extrativa (Weq_{C1}) e da coluna de recuperação (Weq_{C2}) <i>versus</i> teor de solvente.....	78
Figura 31: Ineficiência termodinâmica conforme o sinal da variação da função de disponibilidade.....	81
Figura 32: Ineficiência termodinâmica <i>versus</i> temperatura da corrente de alimentação.....	85
Figura 33: Razão entre o módulo da variação da função de disponibilidade e trabalho equivalente <i>versus</i> temperatura da corrente de alimentação.....	86
Figura 34: Ineficiência termodinâmica para o processo global.....	87
Figura 35: Ineficiência termodinâmica para (a) coluna extrativa e (b) coluna de recuperação.....	89
Figura 36: Diagrama de blocos para (a) processo global, (b) coluna extrativa e (c) coluna de recuperação.....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Possíveis objetivos principais de processo ou operações.....	48
Tabela 2: Condições operacionais para implementação do fluxograma para benzeno/tolueno.....	55
Tabela 3: Equacionamento eficiência exergética e eficiência termodinâmica.	56
Tabela 4: Avaliação termodinâmica rigorosa do processo de destilação convencional. .	60
Tabela 5: Dados para implementação do fluxograma de destilação extrativa.....	65
Tabela 6: Resultado da avaliação termodinâmica convencional para o processo de destilação extrativa.....	67
Tabela 7: Resultados da avaliação termodinâmica rigorosa para o processo de destilação extrativa para o ponto operacional de maior eficiência termodinâmica global.	71
Tabela 8: Influência da variação da função de disponibilidade no cálculo da ineficiência termodinâmica.	82
Tabela 9: Avaliação da ineficiência termodinâmica para o processo de destilação convencional.....	84
Tabela 10: Resultados para ineficiência termodinâmica.	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Disponibilidade termodinâmica
B	Função de disponibilidade
C	Carbono
C1	Coluna extrativa
C2	Coluna de recuperação
C₆H₆	Benzeno
C₇H₇	Tolueno
CO₂	Dióxido de carbono
DMSO	Dimetilsulfóxido
Ex	Exergia
FV	Fração de vapor
H	Entalpia
h	Entalpia molar
H₂	Hidrogênio
h^m	Entalpia de mistura
LW	Trabalho Perdido
m	Vazão molar
M1	Mistura benzeno-tolueno
M2	Mistura acetona-metanol
MESH	Conjunto de equações de balanço de massa (M), relações de equilíbrio (E), somatório das frações molares (S), balanços de energia (H)
NH₃	Amônia
O₂	Oxigênio
P	Pressão
P₀	Pressão ambiente
Q	Carga Térmica
R	Constante de gás universal
S	Entropia
s	Entropia molar
T	Temperatura
T₀	Temperatura ambiente
UNIQUAC	Universal quasichemical
W	Trabalho
W_s	Trabalho de eixo
W_{eq}	Trabalho equivalente
W_{min}	Trabalho mínimo
x	Fração molar do elemento químico na fase líquida
y	Fração molar do elemento químico na fase vapor

x_{SOL}^{NFSOL}	Teor de solvente
ΔS_{irr}	Produção de entropia
ΔB	Varição da função de disponibilidade
ε	Eficiência exergetica
ε_R	Eficiência racional
l	Ineficiência termodinâmica

SUMÁRIO

1. Capítulo 1: Introdução.....	18
1.1 Contextualização.....	18
1.2 Descrição do Problema	18
1.3 Objetivos	19
1.4 Contribuições	20
1.5 Organização da Tese.....	20
2. Capítulo 2: Processo de Destilação	23
2.1 Destilação Convencional.....	23
2.2 Azeotropia	24
2.3 Destilação Extrativa.....	26
3. Capítulo 3: 1ª e 2ª Leis da Termodinâmica - Conceitos.....	30
3.1 Disponibilidade Termodinâmica, Exergia e Função de Disponibilidade..	30
3.1.1 Disponibilidade Termodinâmica e Exergia.....	30
3.1.2 Cálculos Envolvendo Disponibilidade Termodinâmica e Exergia.....	35
3.1.3 Função de Disponibilidade.....	41
3.2 Eficiência do Processo de Destilação	44
3.2.1 Eficiência Exergética	45
3.2.2 Eficiência Termodinâmica	48
4. Capítulo 4: Avaliação Termodinâmica do Processo de Destilação.....	53
4.1 Destilação Convencional.....	53
4.1.1 Modelagem e Simulação	53
4.1.2 Cálculos Envolvendo Eficiência Exergética e Eficiência Termodinâmica.....	55
4.1.3 Avaliação Termodinâmica Rigorosa	59
4.2 Destilação Extrativa.....	64
4.2.1 Modelagem e Simulação	64

4.2.2	Avaliação Termodinâmica Global.....	66
4.2.3	Avaliação Termodinâmica Rigorosa	69
5.	Capítulo 5: Nova Proposta de Cálculo de Performance	80
5.1	Ineficiência Termodinâmica	80
5.1.1	Destilação Convencional.....	83
5.1.2	Destilação Extrativa.....	86
6.	Capítulo 6: Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros.....	92
	Referências	95
	Apêndices	102

Capítulo 1

Introdução

1. Capítulo 1: Introdução

1.1 Contextualização

A 1ª Lei da Termodinâmica é frequentemente apresentada em termos de consumo total de energia, e, apesar de muito difundida, a 1ª Lei não contabiliza a qualidade da energia utilizada e não identifica onde ocorrem as irreversibilidades dos processos (MOUSSA, 2001). Por outro lado, a 2ª Lei da Termodinâmica apresenta como energia e entropia estão relacionadas em um sistema e como são transferidas; e combinada com a 1ª Lei, permite que sejam avaliadas as fontes de irreversibilidades de um processo.

Os termos disponibilidade termodinâmica, exergia e função de disponibilidade surgem como fruto da combinação da 1ª com a 2ª Lei, e, muitas vezes são tratados como sinônimos (SEIDER *et al.*, 2017; SEADER *et al.*, 2011; HENLEY e SEADER, 1981). Entretanto, embora sejam comuns nesse aspecto existem condições e considerações que devem ser realizadas para que seja considerada uma ou outra em avaliações termodinâmicas rigorosas, como por exemplo em processos de destilação.

A combinação da 1ª com a 2ª Lei da Termodinâmica determina a eficiência de um processo, permitindo conhecer o distanciamento da idealidade. Eficiência exergética e eficiência termodinâmica são utilizadas para avaliar termodinamicamente processos de destilação.

Nos processos de destilação extrativa, avaliações da eficiência termodinâmica tornam-se ainda mais críticas, como apresentado por Souto *et al.* (2018), no qual os autores afirmam a existência de valores atípicos para eficiência.

1.2 Descrição do Problema

Apesar de avaliações termodinâmicas de processos de destilação serem comumente encontradas na literatura (ANOZIE *et al.*, 2009; TYSON GRAY, 2019; ZHANG *et al.*, 2019; QUERINO *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2016; DEMIREL, 2004; SUN *et al.*, 2011; GUERRA *et al.*, 2009; SOUTO *et al.*, 2018), estes trabalhos não trazem uma abordagem do ponto de vista físico da eficiência termodinâmica e dos parâmetros intrínsecos ao cálculo da eficiência termodinâmica.

Trabalhos que envolvem avaliações termodinâmicas de processos de destilação comumente apresentam disponibilidade termodinâmica, exergia e função de disponibilidade como sinônimos, no entanto, não apresentam o significado físico para

cada uma dessas variáveis.

Vale destacar que diversos autores usam diferentes denominações de eficiência, dentre as quais eficiência termodinâmica e eficiência exergética, baseando-se em definições somente da 2ª Lei da Termodinâmica. No entanto, os cálculos para eficiência termodinâmica apresentam lacunas do ponto de vista físico, visto que não existe um consenso da definição (QUERINO *et al.*, 2019; DEMIREL, 2004; HARAGOVICS *et al.*, 2014; SUN *et al.*, 2011; GUERRA *et al.*, 2009; FLORES *et al.*, 2003; LI *et al.*, 2016; HENLEY; SEADER, 1981; SEADER *et al.*, 2011; SEIDER *et al.*, 2017; NGUYEN; DEMIREL, 2011; MANGILI, 2021).

Os termos eficiência exergética (ANOZIE *et al.*, 2009; ABDOLLAHI-DEMNEH *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2019; QUERINO *et al.*, 2019; GRAY *et al.*, 2019), eficiência racional (CORNELISSEN, 1997; KOTAS, 1985; SEADER *et al.*, 2011) e eficiência termodinâmica (QUERINO *et al.*, 2019; DEMIREL, 2004; HARAGOVICS *et al.*, 2014; SUN *et al.*, 2011; GUERRA *et al.*, 2009; FLORES *et al.*, 2003; LI *et al.*, 2016; HENLEY; SEADER, 1981; SEADER *et al.*, 2011; SEIDER *et al.*, 2017) são comumente utilizados para comparação de processos de destilação do ponto de vista termodinâmico, no entanto, os trabalhos não apresentam a relação entre os termos e avaliação rigorosa de cada termo das equações utilizadas.

Surge assim a necessidade de aprofundar criticamente as equações para cálculo da eficiência termodinâmica dos processos de destilação convencional e extrativa, de modo que se possa afirmar se existem ou não relações entre as formas de cálculo descritas na literatura e afirmar qual processo/configuração é termodinamicamente mais eficiente, além de propor uma nova forma para avaliação termodinâmica de processos de destilação, o qual não resulte em valores negativos e seja bem fundamentada fisicamente.

Portanto, os pilares de inovação deste trabalho consistem em preencher lacunas existentes na literatura em relação à termos termodinâmicos utilizados como sinônimos, avaliar criticamente equações para cálculo da eficiência termodinâmica dos processos de destilação, além de propor uma forma para avaliação termodinâmica para o processo de destilação.

1.3 Objetivos

O objetivo principal desse trabalho é desenvolver uma análise termodinâmica

rigorosa do processo de destilação, convencional e extrativa, incluindo uma avaliação crítica/detalhada das formas de cálculo de eficiência e parâmetros envolvidos, além de propor uma nova forma para avaliação termodinâmica de processos de destilação. Os estudos de caso deste trabalho são: separação da mistura ideal benzeno/tolueno (M1) e separação da mistura azeotrópica acetona/metanol (M2), utilizando-se DMSO como solvente.

O trabalho tem como objetivos específicos:

- Simulação do fluxograma de destilação para mistura M1;
- Análise termodinâmica do processo de destilação para mistura M1;
- Simulação do fluxograma de destilação extrativa convencional para a mistura M2;
- Análise termodinâmica do processo de destilação extrativa;
- Comparar os resultados para o processo de destilação extrativa do ponto de vista global e para cada coluna;
- Propor uma nova forma de avaliação termodinâmica para o processo de destilação.

1.4 Contribuições

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

- Apresentar conceitos bem definidos para variáveis como: disponibilidade termodinâmica, exergia, função de disponibilidade;
- Apresentar a diferença entre eficiência exergética e eficiência termodinâmica;
- Propor uma nova forma de avaliação termodinâmica para processos de destilação.

1.5 Organização da Tese

A organização deste documento é realizada em capítulos conforme breve descrição:

No Capítulo 2, encontra-se uma revisão bibliográfica sobre os principais aspectos tratados neste trabalho de tese, o que inclui a teoria sobre misturas azeotrópicas, destilação simples, azeotropia e destilação extrativa.

No Capítulo 3, é realizada uma abordagem sobre os conceitos físicos dos parâmetros envolvidos em cálculos de eficiência para avaliação termodinâmica de

processos, em especial destilação, incluindo formas de cálculo de eficiência abordadas na literatura e discussão sobre o sentido físico de cada parâmetro das mesmas.

Já no Capítulo 4, são avaliados os processos de destilação convencional e destilação extrativa, respectivamente. Ambos incluem uma avaliação termodinâmica rigorosa do processo de destilação global e em cada coluna em separado, para o caso da destilação extrativa.

No Capítulo 5, será apresentada a nova abordagem para avaliação termodinâmica dos processos de destilação convencional e extrativa: ineficiência termodinâmica.

Capítulo 2

Processo de Destilação

2. Capítulo 2: Processo de Destilação

2.1 Destilação Convencional

A destilação é um dos mais importantes processos de separação utilizado nas indústrias químicas e petroquímicas, o qual baseia-se na diferença de volatilidade entre os componentes da mistura para que seja possível a obtenção de produtos praticamente puros, utilizando-se energia como agente de separação. No entanto, dentro das indústrias químicas e petroquímicas, esse processo consome cerca de 60-70% da energia total de uma única unidade, sendo relatado que processos de destilação representam 3% do total mundial de consumo de energia (ENGELEIN; SKOGESTAD, 2004).

Uma destilação convencional, conforme exposto na Figura 1, consiste em uma etapa de vaporização, que ocorre pelo aumento da temperatura ou pela redução de pressão da mistura. Os estágios, ou pratos, destinam-se a promover o contato entre as fases, líquido e vapor, presentes na mistura, e fazer com que parte do líquido (descendente) absorva calor do vapor (ascendente) e torne a vaporizar. Na Figura 1, A+B representa a alimentação de uma mistura binária ideal (A+B), sendo A o componente mais volátil.

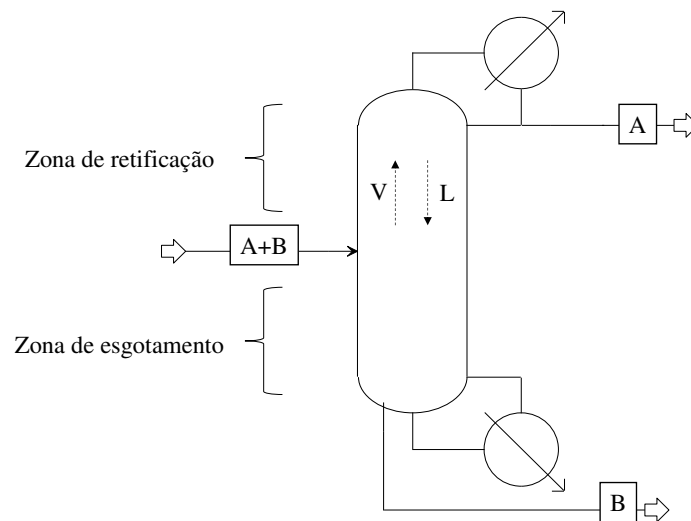


Figura 1: Fluxograma de destilação convencional.

Os estágios que estão acima do prato de alimentação são chamados de zona de retificação, na qual a concentração dos componentes mais voláteis aumenta à medida que se aproxima do topo da coluna, seja na fase líquida ou vapor. Já a zona de esgotamento compreende os estágios que estão abaixo do prato de alimentação e é caracterizada pela concentração dos componentes menos voláteis. Os componentes chamados mais voláteis

são aqueles que, em estado puro, possuem maior pressão de vapor e, conseqüentemente, maior tendência para vaporizar. O objetivo do processo de destilação é o aumento da concentração dos componentes mais voláteis na fase vapor, e dos menos voláteis, na líquida.

Uma coluna de destilação convencional, recebe calor a um nível de temperatura mais alto no refeedor e descarta, aproximadamente, a mesma quantidade no condensador a uma temperatura inferior, assemelhando-se a um motor de calor (DEMIREL, 2006).

Apesar de a destilação ser muito utilizada, é também, o processo de maior consumo energético, como já mencionado. Segundo Luyben (1987), apesar de sua maturidade tecnológica, a diversidade de misturas, especificações e configurações encontradas na indústria, torna a destilação um problema específico para cada situação, e talvez, por essa razão, o número de publicações sobre colunas de destilação mantém-se elevado.

2.2 Azeotropia

Chama-se azeótropo uma mistura de dois ou mais componentes que se comporta como um componente puro quando submetida a um processo de destilação.

A separação destas misturas não é possível por destilação convencional, visto que um líquido em ebulição com essa composição produz um vapor com a mesma composição, e, conseqüentemente, o líquido não muda de composição à medida que evapora.

A presença de uma azeótropo indica que a mistura não apresenta um comportamento ideal, de modo que existem desvios em relação à lei de Raoult.

O desvio positivo acarreta em um coeficiente de atividade maior que a unidade, e, do ponto de vista molecular, indica a alta atração entre moléculas iguais, o que pode provocar o aparecimento de uma nova fase dentro de uma faixa de composição em casos de alta atração. A formação deste tipo de azeótropo é chamado de azeótropo de mínimo ponto de ebulição, o qual é caracterizado por apresentar o ponto de ebulição menor que a dos componentes puros.

Já o desvio negativo indica que o coeficiente de atividade é menor que 1,0, e ainda em relação à idealidade reflete alta atração entre moléculas diferentes, e, resulta na formação de azeótropos de máximo ponto de ebulição.

Além de apresentar desvios em relação a lei de Raoult, para ser considerada um azeótropo, uma mistura necessita que os pontos de ebulição dos componentes puros sejam

suficientemente próximos para que haja a possibilidade de uma temperatura máxima ou mínima.

Um azeótropo pode ser classificado, ainda, como homogêneo e heterogêneo, o primeiro é caracterizado pela formação apenas de uma fase simples líquida em equilíbrio com a fase vapor, já o segundo ocorre quando o comportamento de múltiplas fases líquidas acontecer na condição azeotrópica, neste caso, há o equilíbrio entre uma fase vapor e duas fases líquidas (SMITH *et al.*, 2007).

Waltermann *et al.* (2020) afirma que misturas azeotrópicas são encontradas no processamento a jusante de muitos processos químicos e são de particular importância para o processamento de bio-renováveis.

O sistema acetona/metanol, objeto de estudo deste trabalho, forma um azeótropo homogêneo de mínimo ponto de ebulição, o qual ocorre a formação de uma única fase líquida em equilíbrio com a fase vapor a uma pressão de 1 atm e temperatura de 55°C, com composição de 77,6% em mol de acetona. Os pontos de ebulição dos componentes do azeótropo diferem-se em menos de 10°C, sendo da acetona 56°C e do metanol 64,7°C. Como solvente utilizou-se o DMSO, cujo ponto de ebulição é de 189°C. Na Figura 2 apresenta o diagrama x-y para este sistema à 1 atm, com valores estimados pelo simulador Aspen PlusTM utilizando-se o modelo termodinâmico UNIQUAC. A partir da referida figura é possível constatar a existência do ponto azeotrópico indicado pela seta em vermelho.

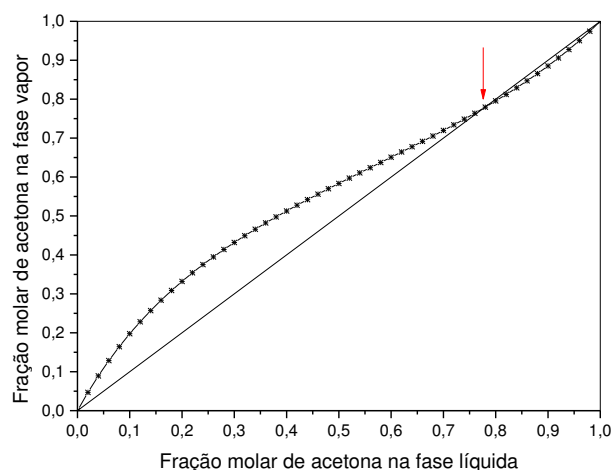


Figura 2: Diagrama x-y para o sistema acetona/metanol à 1 atm.

2.3 Destilação Extrativa

No processo de separação de misturas que formam azeótropos, um terceiro componente denominado solvente é adicionado de modo a promover a quebra do azeótropo, a partir da alteração da volatilidade relativa entre os componentes da mistura.

A destilação extrativa típica utiliza um solvente que possui elevado ponto de ebulição em relação aos componentes da mistura capaz de deslocar o equilíbrio líquido-vapor (LUIBEN, 2013), visto que o mesmo permite a obtenção de um dos componentes praticamente puros no topo de cada coluna.

Além de alterar a volatilidade relativa, o solvente também deverá ser facilmente separado dos produtos de destilação, ou seja, é desejável uma grande diferença entre os pontos de ebulição do solvente e dos componentes da mistura azeotrópica, e, por outro lado, outras exigências como não ser reativo com as outras espécies da mistura, não ser corrosivo, não ser tóxico e ter baixo custo devem ser atendidas, uma vez que a seleção do solvente afeta, também, o consumo de energia do processo (LUIBEN; CHIEN, 2010).

Na destilação extrativa propõe-se a utilização de duas colunas de destilação para promover a separação de misturas azeotrópicas, sendo a primeira coluna denominada coluna extrativa e a segunda, coluna de recuperação (KOSSACK *et al.*, 2008).

Ao levar em conta a importância da utilização do solvente para promover a separação, sua escolha é baseada em um detalhado conhecimento da mistura a ser separada e uma adequada opção é essencial, pois afeta a viabilidade e eficiência deste processo (GORÁK; OLIJUC, 2014). O ponto de entrada do solvente deve ser acima da alimentação e alguns pratos abaixo do topo da coluna, de forma a garantir a presença do solvente em todos os pratos da coluna.

A Figura 3 apresenta o fluxograma de uma coluna de destilação extrativa convencional (ou direta), a qual apresenta três seções: retificação, extração e exaustão (ou *stripping*), que são resultado da adição da corrente de alimentação de solvente. Na Figura 3, “S” representa a corrente de solvente, “A+B”, a corrente de azeótropo e “A”, o componente mais volátil da mistura azeotrópica. A seção de retificação tem como característica a remoção do solvente do produto de topo, a seção extrativa, separação dos componentes da mistura binária inicial a partir da quebra do azeótropo, e, a seção *stripping* (ou esgotamento), remoção do componente menos volátil do produto de base.

Segundo Brito (1997), na forma convencional (também chamada de direta) da destilação extrativa, o componente mais leve é removido no topo e o solvente junto com

o componente mais pesado seguem para a base da coluna, e são enviados para uma coluna de recuperação de solvente. Por outro lado, na destilação extrativa indireta, o componente mais pesado será removido como produto de base da primeira coluna e a mistura que contém o componente mais leve e o solvente segue para alimentação da segunda coluna.

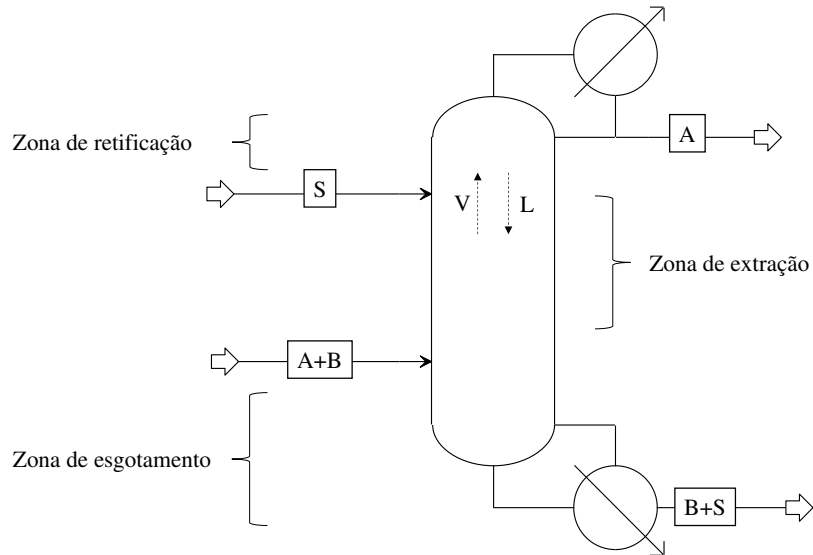


Figura 3: Seções de uma coluna extrativa.

A coluna extrativa é alimentada pela corrente da mistura azeotrópica e pelo solvente, o qual é adicionado comumente próximo ao topo da coluna para garantir a sua presença ao longo da mesma. Já a coluna de recuperação, separa o solvente do componente menos volátil através de uma coluna de destilação convencional, na qual o solvente é obtido na base desta coluna e é reciclado para coluna extrativa. A Figura 4 apresenta o diagrama de blocos do processo de destilação extrativa para a mistura acetona/metanol.

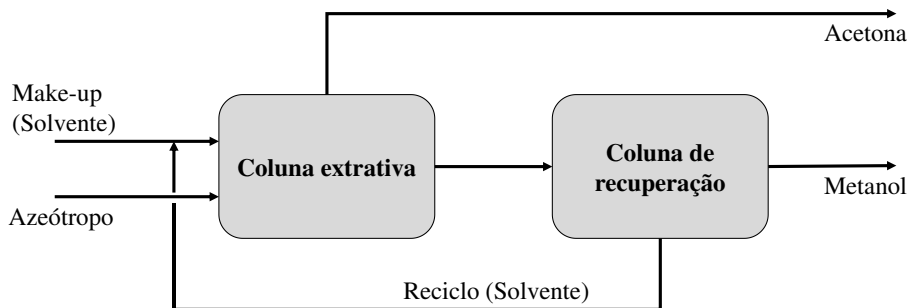


Figura 4: Diagrama de blocos do processo de destilação extrativa.

Como já mencionado, a mistura azeotrópica acetona/metanol forma um azeótropo

homogêneo de mínimo ponto de ebulição a uma pressão de 1 atm e temperatura de 55°C com composição de 77,6% em mol de acetona, conforme apresenta na Figura 5, a curva do diagrama x-y para este sistema. Além disso, a Figura 5 apresenta o comportamento do diagrama x-y com a adição do DMSO em duas composições diferentes, onde pode-se verificar que quanto maior a composição do solvente, maior será o afastamento da curva x-y da diagonal $x = y$.

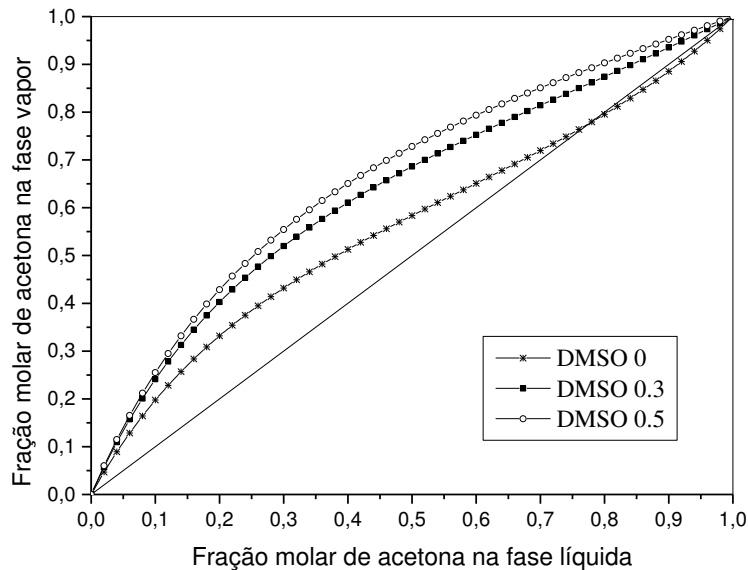


Figura 5: Diagrama x-y para mistura acetona/metanol à 1 atm com adição do solvente DMSO.

Além da separação acetona/metanol, a destilação extrativa tem a sua importância ampliada devido à aplicabilidade na separação de um considerável número de sistemas químicos com destaque para a recuperação de aromáticos (CHARENTREAU, 2001), à separação de hidrocarbonetos que possuem ponto de ebulição próximos (ABUSHWIREB *et al.*, 2007) e na separação de misturas azeotrópicas (ARIFIN; CHIEN, 2008), como etanol/água.

Embora tenha um papel fundamental na separação dos diferentes tipos de mistura, o processo de destilação extrativa apresenta um elevado consumo energético, o qual pode ser responsável por mais de 50% dos custos de operação de uma planta (KISS; BLIDEA, 2011). Segundo Brito (2014), a separação de misturas que incluem azeótropos ou componentes com ponto de ebulição próximos, o consumo energético é ainda mais crítico que na utilização da destilação convencional.

1^a e 2^a Leis da Termodinâmica - Conceitos

3. Capítulo 3: 1ª e 2ª Leis da Termodinâmica - Conceitos

Dincer *et al.* (2013) afirmam que a falta de equilíbrio mútuo estável entre um sistema e o ambiente pode ser usado para produzir trabalho, de modo que quando a matéria é retirada de um estado inicial, a uma dada velocidade, elevação, composição, temperatura e pressão, para o estado final, em uma velocidade, elevação, composição, temperatura e pressão diferentes do estado inicial, é interessante determinar a quantidade máxima de trabalho útil que pode ser extraído dessa mudança de estado ou a quantidade mínima de trabalho necessária para alcançar o estado desejado.

A 1ª Lei da Termodinâmica não consegue determinar o valor máximo ou a quantidade mínima de trabalho útil, que depende de detalhes do processo usado para efetuar a mudança de estado, pois determina, apenas, a quantidade de energia transferida por calor e/ou trabalho.

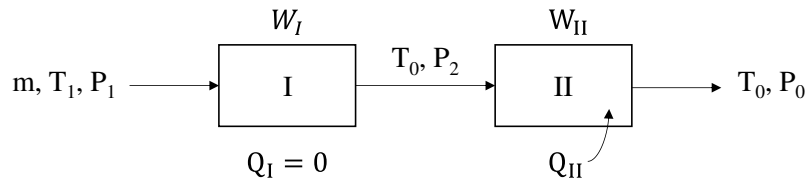
Já a 2ª Lei da Termodinâmica descreve como energia e entropia são configuradas em um sistema e como são transferidas; combinada à 1ª Lei, são utilizadas com o objetivo de medir a irreversibilidade de um processo.

Porém, existe uma divergência na literatura com relação aos termos utilizados quando a 1ª e a 2ª Leis são combinadas, os quais referem-se à disponibilidade, exergia e função de disponibilidade. O subitem a seguir tem como objetivo principal mitigar a diferença entre esses conceitos.

3.1 Disponibilidade Termodinâmica, Exergia e Função de Disponibilidade

3.1.1 Disponibilidade Termodinâmica e Exergia

Seider *et al.* (2017) apresentam que para determinar a taxa máxima com que o trabalho é transferido, em trazer uma corrente para o equilíbrio com o ambiente, um caminho reversível pode ser selecionado, conforme a Figura 6. Um fluxo molar, m , no estado 1, em T_1 e pressão elevada, P_1 , é alimentado na turbina I, que opera adiabática e irreversivelmente. É expandido para a pressão P_2 e temperatura ambiente, T_0 , ao produzir o trabalho de eixo, W_I . A corrente efluente da turbina I é expandida isotérmica e reversivelmente na turbina II à pressão ambiente, P_0 .

**Figura 6: Caminho reversível.**

Fonte: Adaptado de Seider *et al.* (2017).

Ignorando-se a energia cinética e potencial, a 1ª Lei da Termodinâmica aplicada para o processo global da Figura 6 resulta em:

$$m\Delta H_{(1\rightarrow 0)} = Q - W_S \quad (3.1)$$

Na qual, Q é a taxa de transferência da turbina II, e W_S é a soma dos trabalhos de eixo obtidos nas duas turbinas.

Para a turbina 2, aplicando-se a variação de entropia para um sistema não isotérmico:

$$mdS = \frac{dQ}{T_0} \quad (3.2)$$

Integrando:

$$Q = T_0 m \Delta S_{1\rightarrow 0} \quad (3.3)$$

Substituindo-se (3.1) em (3.3):

$$m\Delta H_{1\rightarrow 0} = T_0 m \Delta S_{1\rightarrow 0} - W_S \quad (3.4)$$

Rearranjando:

$$W_S = W_{S1} + W_{S2} = -m(\Delta H_{1\rightarrow 0} - T_0 \Delta S_{1\rightarrow 0}) \quad (3.5)$$

Reescrevendo:

$$A_{1\rightarrow 0} = \Delta H_{1\rightarrow 0} - T_0 \Delta S_{1\rightarrow 0}$$

O trabalho reversível, da equação (3.5), é o máximo de trabalho disponível ao trazer a corrente de alimentação para as condições ambiente, isto é, W é o máximo de trabalho obtido, que pode ser escrito como $A_{1\rightarrow 0}$. A propriedade intensiva, A , foi inicialmente chamada de disponibilidade termodinâmica, por Keenan em 1952.

Seader *et al.* (2011) e Seider *et al.* (2017), referem-se à disponibilidade termodinâmica como exergia, e, afirmam que se o processo for realizado no sentido oposto à sua direção espontânea, a exergia poderá ser considerada a quantidade mínima de trabalho necessária para trazer uma substância do estado de equilíbrio para o estado desejado.

Segundo Dincer *et al.* (2013), a exergia de um sistema é definida como o trabalho máximo que pode ser realizado pelo sistema em um ambiente de referência especificado. O ambiente de referência assume-se infinito, em equilíbrio e todos os outros sistemas, definindo-se temperatura, pressão e composição química.

Sato (2004), chama de exergia uma nova função energética que expressa a quantidade de energia disponível e a sua capacidade de ser convertida em outros tipos de energia.

Para Tamuzi *et al.* (2020), a exergia é introduzida como o desempenho de um fluxo por caracterização das 1ª e 2ª Leis da Termodinâmica e definida como a diferença da energia da corrente do estado de referência capaz de ser transformada em trabalho útil, sendo o estado de referência definido como as condições ambientes.

Segundo Kotas (1980), a exergia é uma medida da qualidade de energia e corresponde ao trabalho máximo disponível que pode ser obtido quando se toma um sistema através de um processo reversível com o meio ambiente.

De acordo com Querol (2013), a exergia é uma função de estado e sua quantidade máxima é preservada desde que seja assumido um processo reversível, a qual define a quantidade máxima de trabalho que pode ser derivada de um processo quando uma substância passa de um estado inicial de energia para o estado de energia de referência.

A exergia de uma substância, normalmente, pode ser dividida em físico/mecânica e exergia química. A parte física é composta por classificações que incluem variações de temperatura e pressão. A química depende das condições as quais as reações estão sujeitas.

Segundo Modesto *et al.* (2005), para o processo de destilação, não há alteração no valor da exergia química (é apenas um processo de separação), e, portanto, a única mudança é a exergia física, responsável por toda irreversibilidade gerada. De acordo com Araújo (2002), para o cálculo da exergia química todas as correntes de entrada são misturadas, assim como todas as correntes de saída, fornecendo uma pseudo-corrente de entrada e outra de saída, e, como possuem a mesma composição, as suas exergias químicas são iguais.

No entanto, para avaliação rigorosa de um processo de destilação, deve-se considerar as alterações nas exergias: física, térmica e de mistura. Como apresentado a seguir.

A exergia física é uma função das diferenças entre entalpia e entropia medidas entre

um estado inicial e final (GRAY, 2019):

$$Ex_{física} = [h(T, P) - h(T_0, P_0)] - T_0[(s(T, P) - s(T_0, P_0))] \quad (3.6)$$

Na qual, h é a entalpia, s é a entropia, P é a pressão e T a temperatura, enquanto h_0 , s_0 , T_0 e P_0 referem-se aos valores em condições ambientais ou de equilíbrio.

O calor é uma das formas mais familiares de energia. A **exergia térmica** de um sistema, também chamado de qualidade energética do calor, é dada por (GRAY, 2019):

$$Ex_{calor} = Q \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (3.7)$$

Q é o calor produzido ou utilizado e T representa a temperatura inicial, enquanto T_0 representa a temperatura ambiente.

É sabido que em um processo de mistura existe uma perda associada ao efeito de mistura. Misturando-se sem reação, por exemplo, resulta em uma redução da exergia em comparação aos componentes não misturados. A **exergia de mistura** é calculada por (GRAY, 2019):

$$Ex_{mistura} = h^m + \sum_i x_i T_0 R \ln(x_i) \quad (3.8)$$

Na qual, x_i é a fração molar da espécie, T_0 é a temperatura atmosférica, R é a constante de gás universal e, h^m é entalpia de mistura, a qual é adicionada quando a mistura não é uma solução perfeita ou ideal.

Até aqui, disponibilidade termodinâmica e exergia são apresentadas como sinônimos de forma errônea. Com objetivo de diferenciar os conceitos, disponibilidade termodinâmica e exergia de uma corrente quando a mesma passa de um estado inicial 1, para o estado final 2, são expostas nas Figura 7a e Figura 7b, respectivamente. Observando-se a Figura 7 é possível perceber que enquanto a exergia é referenciada às condições ambiente, a disponibilidade é referenciada, sempre, ao estado morto.

Para Dincer *et al.* (2013), o estado morto de um sistema é caracterizado quando ele está em equilíbrio térmico, mecânico e químico com o ambiente de referência conceitual com propriedades intensivas de pressão, temperatura e potencial químico para cada uma das substâncias de referência em seus respectivos estados mortos, enquanto que o estado ambiente é caracterizado pelo equilíbrio mecânico e térmico com o ambiente de referência.

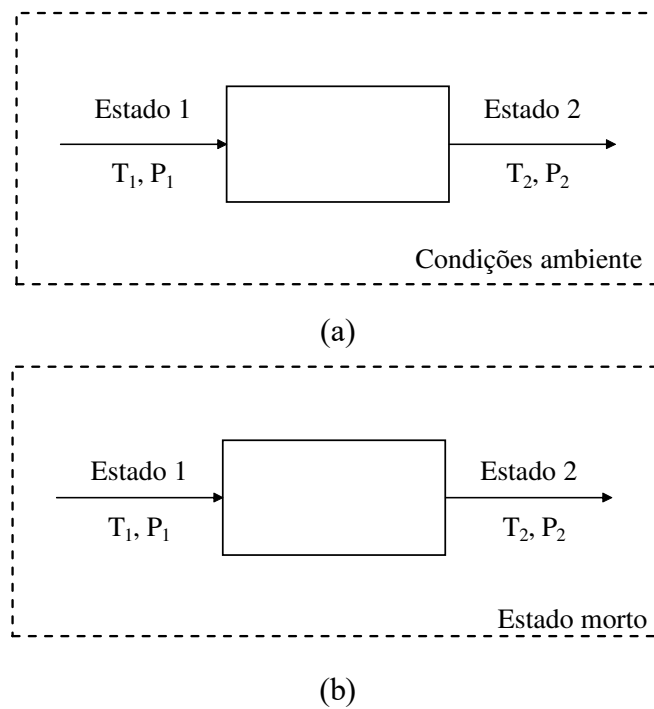


Figura 7: Variação de (a) exergia e (b) disponibilidade de um processo.

Logo, principal diferença entre exergia e disponibilidade consiste no fato de que a última leva em consideração o potencial químico de cada componente presente no sistema, incluindo o estado em que o mesmo é encontrado na natureza (inerte).

Para Nevers e Seader (1980), a exergia é a disponibilidade termodinâmica ampliada não só para trazer a saída para as condições de equilíbrio de pressão e temperatura com o ambiente, como também, o equilíbrio químico por difusão reversível. Os autores afirmam que a disponibilidade é um valor absoluto atribuído a uma massa de matéria e é uma função dos valores de entalpia e entropia às temperaturas e pressões do ambiente.

A variação da disponibilidade termodinâmica é dada pela equação (3.9). Ou seja, a variação no trabalho máximo disponível (ou mínimo necessário) a partir do fluxo é uma função apenas de suas variações de entalpia e entropia. Como entalpia e entropia, disponibilidade é uma função de estado, independe do caminho, mas depende da temperatura e pressão do estado morto, o qual depende também da composição dos componentes presentes na corrente, como supracitado.

$$\Delta A_{1-2} = A_2 - A_1 = \Delta H_{1-2} - T_0 \Delta S_{1-2} \quad (3.9)$$

Considerando-se a Figura 6(a), a variação de exergia do processo seria escrita como:

$$\Delta Ex_{1-2} = (Ex_2 - Ex_0) - (Ex_1 - Ex_0) \quad (3.10)$$

Na equação (3.10), deve-se considerar as formas de energia presentes no processo, como discutido anteriormente.

Com intuito de discutir de forma didática, os conceitos de exergia e disponibilidade termodinâmica, exemplos de simulações em Aspen PlusTM serão apresentados no item a seguir.

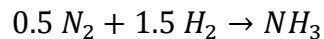
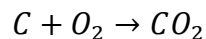
3.1.2 Cálculos Envolvendo Disponibilidade Termodinâmica e Exergia

Disponibilidade e exergia costumam ser citadas como sinônimos em trabalhos envolvendo avaliações termodinâmicas, no entanto, como discutido no item anterior, enquanto disponibilidade é referenciada ao estado morto, a exergia, está relacionada às condições ambientes.

Não são encontrados na literatura trabalhos que apresentem um aprofundamento dessas variáveis, do ponto de vista físico, logo, o objetivo deste item é elucidar de forma didática a diferença entre disponibilidade termodinâmica e exergia.

É importante citar que o software utilizado, Aspen PlusTM, inclui em seus cálculos somente a exergia física, portanto, para que as parcelas de exergia térmica, química ou de mistura sejam levadas em conta, é necessário inserir essas equações em linguagem Fortran no próprio software.

As Figura 8 e Figura 9 apresentam o processo de mistura e o processo reativo entre carbono e oxigênio, e, entre nitrogênio e hidrogênio, respectivamente. No processo reativo, a Figura 8b apresenta a produção de dióxido de carbono, enquanto a Figura 9b, amônia, a partir das seguintes reações:



Na Figura 8, apresenta-se um exemplo no qual os componentes estão em estados físicos diferentes, enquanto na Figura 9, os componentes apresentam o mesmo estado físico; o objetivo é abordar os conceitos de estado morto (para cálculo de disponibilidade) e condições ambientes (para cálculo de exergia).

Na Figura 8, observando-se os valores de temperatura (°C), pressão (bar), vazão molar (kmol/h), fluxo de exergia (kcal/h) e fluxo de disponibilidade (kcal/h), pode-se verificar que no processo de mistura de C e O₂, tanto exergia quanto disponibilidade serão zero, para o processo de mistura (Figura 8a). Para exergia, esse resultado é esperado, pois

os componentes estão na temperatura e pressão ambientes (T_0 e P_0), e, portanto, a exergia dessas correntes é zero pois não são capazes de realizar trabalho algum se já estão nas condições ambientes, além disso, por opção da Aspen Tech, os cálculos do software Aspen PlusTM não consideram exergia química, embora permita que as equações sejam inseridas em linguagem Fortran.

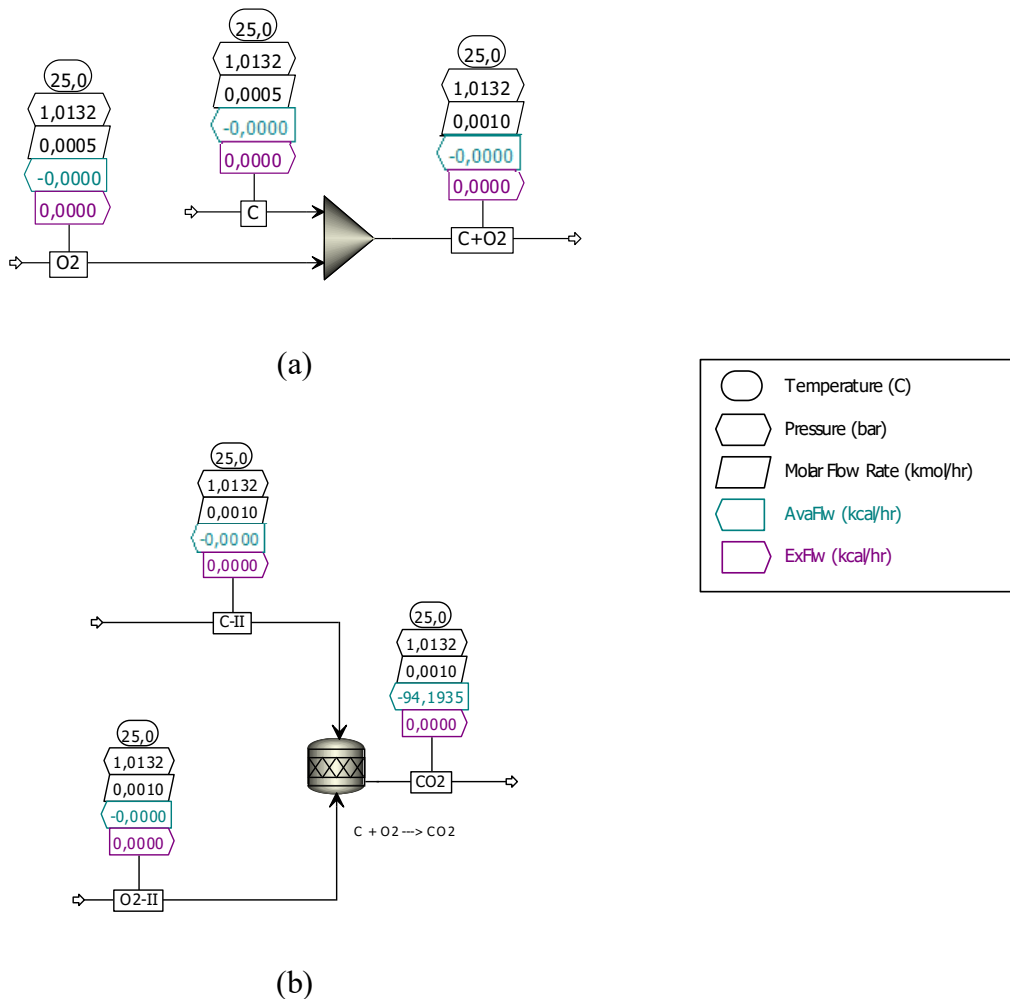


Figura 8: Processo de (a) mistura e (b) reativo para carbono e oxigênio.

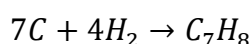
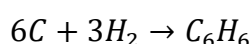
Para a disponibilidade, na Figura 8a, é possível verificar que, ambos os componentes (C e O_2) estão em seus respectivos estados mortos, ou seja, o carbono na fase sólida e o oxigênio na fase gasosa, fazendo com que não seja possível disponibilizar algum tipo de trabalho útil. E, ainda, tanto exergia quanto disponibilidade da corrente saída do processo de mistura (ver Figura 8a) serão nulas visto que, a temperatura e pressão são as ambientes (portanto, a exergia é zero) e o processo de mistura não ocorre pois os componentes estão em fases diferentes (um sólido e outro gás) fazendo com que não haja

entropia de mistura.

No caso do processo reativo (Figura 8b), pode-se avaliar as correntes de entrada do processo de forma análoga aquela supracitada, no entanto, observando-se os resultados da corrente de produto (CO_2), é possível notar que o resultado da exergia é nula, pois está em pressão e temperatura ambiente, além do que o Aspen PlusTM fornece valores apenas da exergia física que não leva em conta o processo reativo, no entanto o resultado da disponibilidade fornece o valor do calor de formação padrão do CO_2 , - 394,39 kJ/h (SPEIGHT, 2005) ou - 94,17 kcal/h, ou seja, como o mesmo é encontrado na natureza.

Observando-se, agora, o processo de mistura da Figura 9a, nitrogênio e oxigênio, em seus estados mortos, apresentam exergia e disponibilidade zero nas correntes de entrada, resultado da condição dos mesmos, como discutido anteriormente, no entanto, embora a exergia da corrente de saída ($\text{N}_2 + \text{H}_2$) seja zero, a disponibilidade apresenta um valor diferente de zero, pois, neste processo existe a mistura dos componentes efetivamente acarretando em produção de entropia. Já para o processo reativo (Figura 9b), o resultado é análogo ao resultado obtido para produção do dióxido de carbono, a corrente de produto (NH_3) apresenta valor zero para exergia, pois interações químicas não são consideradas na exergia física calculada pelo software e para disponibilidade, apresenta o calor padrão de formação da amônia.

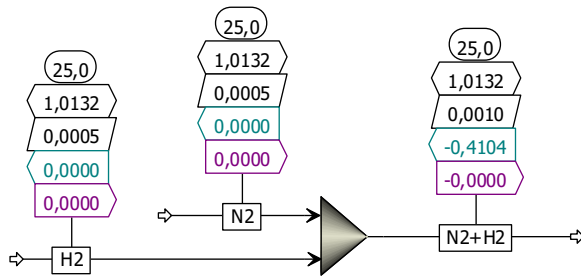
Na Figura 10, apresenta-se um fluxograma mais complexo, para avaliação de exergia e disponibilidade termodinâmica, desde a produção até a mistura e o aquecimento dos componentes benzeno e tolueno, a partir de carbono e hidrogênio considerando-se as seguintes reações:



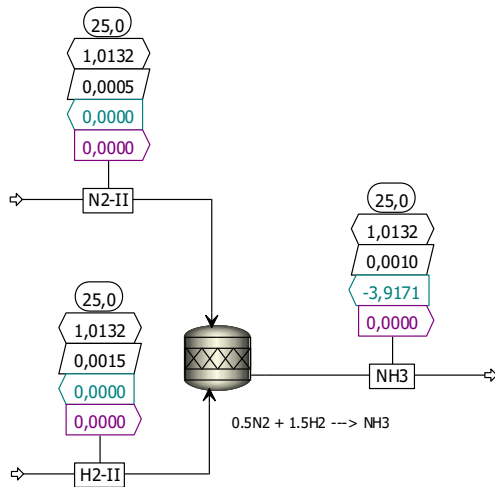
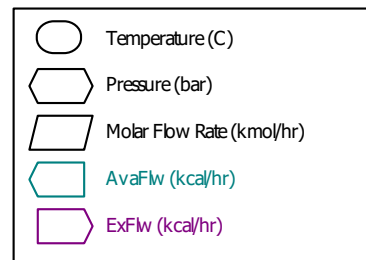
Como pode ser observado, as correntes de alimentação de carbono (C-I e C-II) e hidrogênio (H-I e H-II) apresentam tanto exergia quanto disponibilidade iguais a zero, visto que, estão em seus respectivos estados mortos e condições de pressão e temperatura ambientes. Nos reatores R1 e R2 tem-se a produção de benzeno e tolueno, respectivamente, e, podemos observar que a exergia física das correntes de saída dos reatores, tanto R1 quanto R2 são nulas, no entanto, a disponibilidade termodinâmica será o resultado do calor padrão de formação para produção de benzeno e tolueno, respectivamente, como já discutido no exemplo anterior.

Seguindo o processo da Figura 10, em se tratando do benzeno (correntes em azul),

o trocador de calor H1, fornece calor a corrente de benzeno até que o mesmo alcance a condição de vapor saturado, onde pode-se verificar que a exergia física não é nula, visto que há uma variação na temperatura do benzeno, enquanto que o trocador de calor H2, remove calor da corrente de benzeno no estado de vapor saturado até alcançar a condição de líquido saturado, na qual obtém-se o benzeno no topo de uma coluna de destilação.



(a)



(b)

Figura 9: Processo de (a) mistura e (b) reativo para nitrogênio e hidrogênio.

O mesmo raciocínio pode ser aplicado para o tolueno (correntes em vermelho), que passa pelo processo de aquecimento para atingir a condição de vapor saturado, seguido para líquido saturado. Ambos os processos de aquecimento e resfriamento dos trocadores de calor H1, H2, H3 e H4 são avaliações de exergia física, do ponto de vista das correntes de entrada e saída dos trocadores de calor, e, exergia térmica, considerando-se os trocadores de calor.

O processo de mistura das correntes de benzeno e tolueno, acontecem no MIXER e resultam na corrente de processo em verde (BZN-TOL), na qual pode-se observar uma mistura líquido-vapor, na temperatura de 95°C e 0,98 atm. A diferença entre a exergia da corrente de produto (mistura) e as correntes de entrada (benzeno e tolueno puros) é um valor de variação de exergia negativo (- 0,015 Gcal/h), o qual representa, fisicamente, o aumento de entropia devido ao processo de mistura, o mesmo acontece quando avaliamos a disponibilidade termodinâmica (- 0,04 Gcal/h).

Observando-se, agora, o trocador de calor H5, no qual acontece o resfriamento da corrente de mistura, BZN-TOL para a temperatura comumente utilizada como temperatura de alimentação para esta mistura, observa-se que tanto a exergia quanto a disponibilidade sofrem alterações, visto que, a corrente de saída, BZN-TOL2, não se encontra nas condições de pressão e temperatura que caracterizem a condição ambiente ou a condição de estado morto, além de ser uma mistura.

Fazendo a diferença de disponibilidade termodinâmica e exergia entre as correntes BZN-TOL e BZN-TOL2, pode-se observar que a variação de disponibilidade é exatamente igual a diferença de exergia, pois, ocorre variação somente na temperatura da corrente, não sendo envolvidos processos reativos e/ou de mistura, que alterem a exergia da mistura. Logo, a variação de exergia é igual a variação de disponibilidade para correntes nas quais não exista processo de mistura (como por exemplo, mesma composição), e processos reativos.

Do ponto de vista crítico, as variáveis disponibilidade termodinâmica e exergia, em relação ao processo de destilação, nos estágios das colunas de destilação sofrem modificações devido ao processo de mistura entre correntes descendentes de líquido e correntes ascendentes de vapor, visto que é o objetivo do processo promover o contato entre o líquido e o vapor, com objetivo de alcançar a separação desejada.

Logo, são questionáveis avaliações termodinâmicas que envolvam somente a exergia física, pois, este tipo de exergia não leva em conta o efeito de mistura presente em todos os estágios de colunas de destilação. Dessa forma, entende-se que, o cálculo da perda exergética disponibilizada pelo software Aspen PlusTM, não é a forma mais recomendada para identificar as irreversibilidades dos processos de destilação.

É importante destacar que a avaliação do fluxograma da Figura 10 permite identificar de forma didática as formas de exergia: física, térmica e de mistura.

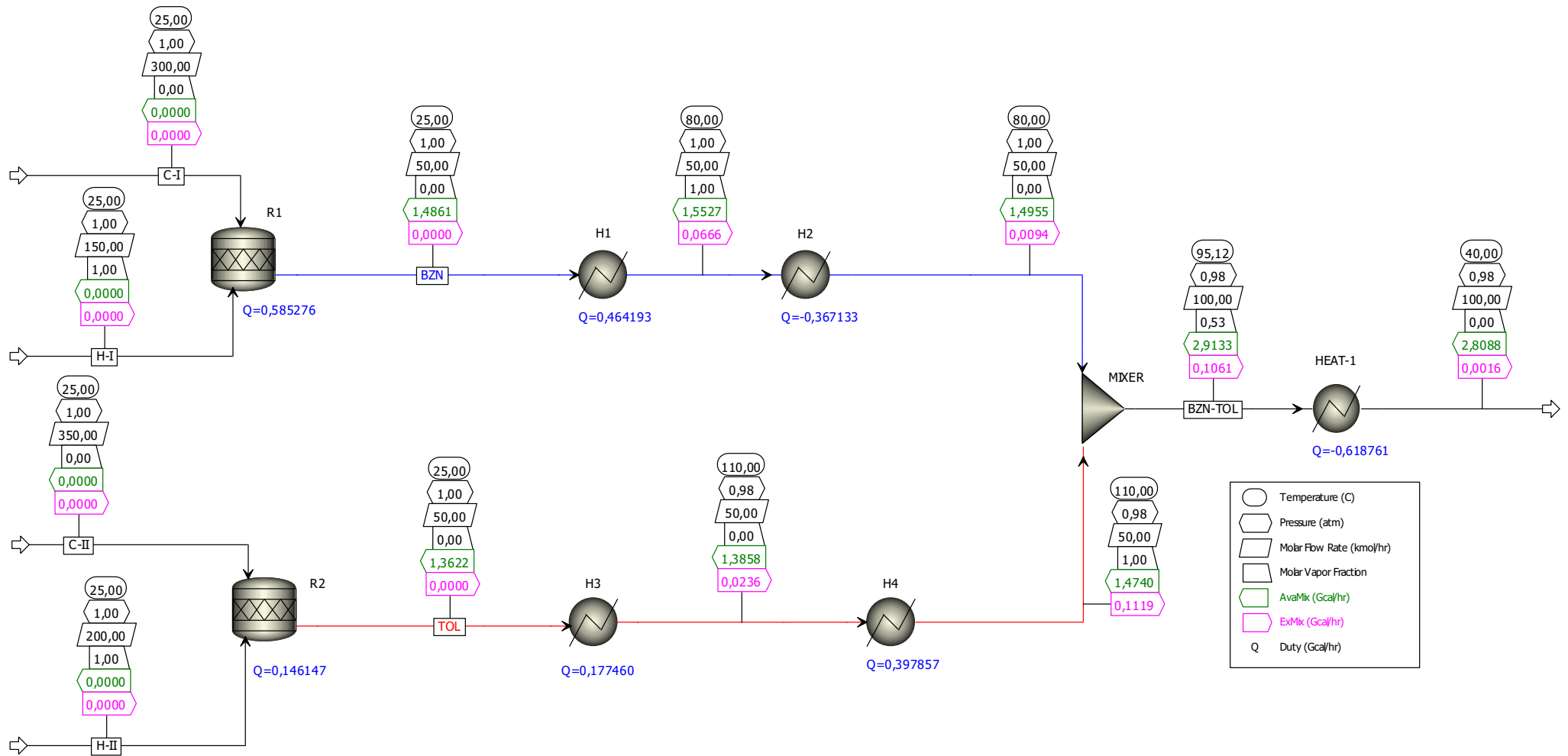


Figura 10: Processo de produção, mistura e aquecimento de benzeno e tolueno.

3.1.3 Função de Disponibilidade

De acordo com Seider *et al.* (2017), um balanço global de energia (1ª Lei da Termodinâmica) pode ser escrito para um sistema limitado pelo volume de controle mostrado na Figura 11.

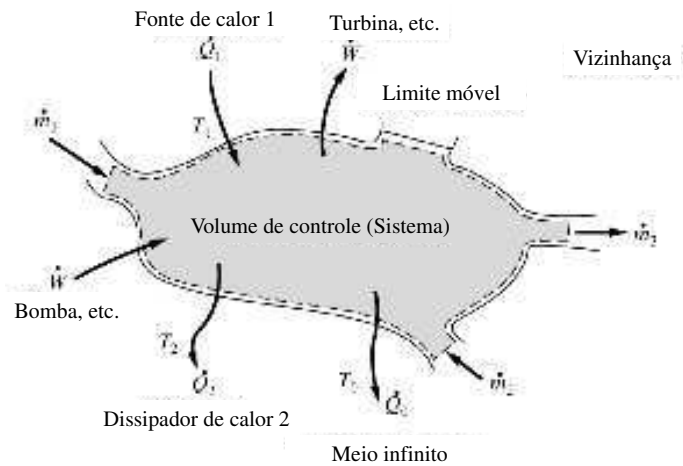


Figura 11: Volume de controle para um sistema aberto.

Fonte: Adaptado de Seider *et al.* (2017).

Correntes em estados definidos fluem em taxas constantes para dentro ou para fora do volume de controle, calor e trabalho são transferidos a taxas constantes através dos limites do volume de controle, a matéria dentro do volume de controle sofre mudanças em quantidade e estado, e os limites do volume de controle se expandem ou contraem. O balanço de energia para tal volume de controle ao longo de um período de tempo, Δt , ignorando-se as variações de energia cinética e potencial para o sistema e para os fluxos, é:

$$\left(\frac{\Delta(mU)_{sistema}}{\Delta t} \right) + \Delta(mH)_{fluindo} = Q_0 + \sum_i Q_i - \sum_i W_i \quad (3.10)$$

Em que:

$\Delta(mU)_{sistema}$: variação na energia interna do sistema;

$\Delta(mH)_{fluindo}$: é a soma dos fluxos deixando o sistema menos a soma daqueles que entram no sistema;

Q_0 : positivo para a transferência de calor do ambiente em T_0 ;

Q_i : positivo para o calor transferido a partir de um reservatório a T_i diferente de T_0 ;

$\sum W_i$: é positivo para o trabalho realizado pelo sistema e inclui trabalho mecânico de eixo, trabalho elétrico, e trabalho resultante da contração (ou expansão) do volume de controle do próprio volume de controle contra o ambiente.

O balanço de entropia para o sistema da Figura 11 pode ser escrito de maneira análoga ao balanço de energia, incluindo a vizinhança:

$$\frac{\Delta(mS)_{sistema}}{\Delta t} + \Delta(mS)_{fluindo} - \frac{Q_0}{T_0} - \sum \frac{Q_i}{T_i} = \Delta S_{irr} \quad (3.11)$$

Onde:

$\Delta(mS)_{sistema}$: variação de entropia do sistema;

$\Delta(mS)_{flowing}$: é a soma dos fluxos deixando o sistema menos a soma daqueles que entram no sistema;

$-\frac{Q_0}{T_0}$: taxa de redução de entropia do ambiente infinito quando calor é transferido da temperatura ambiente para o volume de controle;

$-\sum \frac{Q_i}{T_i}$: soma das taxas de redução de entropia nos vários reservatórios de calor em T_i que são usados para transferência de calor no sistema;

ΔS_{irr} : aumento de entropia devido às irreversibilidades do processo.

As equações (3.10) e (3.11) são combinadas com objetivo de eliminar a transferência de calor do/para o ambiente:

$$\frac{\Delta[m(H - T_0S - PV)]_{sistema}}{\Delta t} + \Delta[m(H - T_0S)]_{fluindo} - \sum Q_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) + \sum W_i + T_0 \Delta S_{irr} = 0 \quad (3.12)$$

A partir da equação (3.12), define-se a função de disponibilidade, B:

$$B = H - T_0S$$

Para Seider *et al.* (2017), a função de disponibilidade (B) e a disponibilidade termodinâmica (A) diferem entre si na medida em que disponibilidade é referenciada a um estado morto em P_0 e T_0 e uma composição para cada elemento na tabela periódica, e é, portanto, uma quantidade absoluta. Enquanto que, função de disponibilidade (B), pode ser referenciado a qualquer estado de referência, de modo que não é uma quantidade absoluta. Na equação (3.12), porém, apenas a função de disponibilidade aparece.

A variação na função de disponibilidade da passagem de um estado inicial, 1, para um estado final, 2, expressa na Figura 12, pode ser observada na equação (3.13).

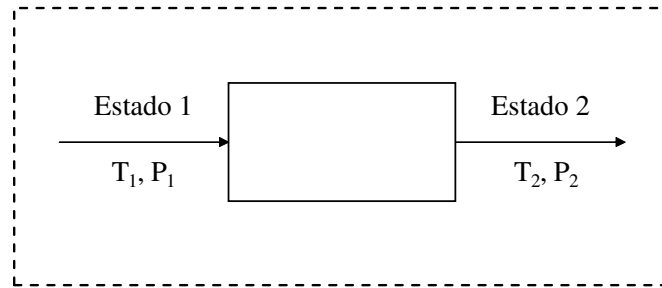


Figura 12: Variação da função de disponibilidade.

$$\Delta B_{1 \rightarrow 2} = \Delta H_{1 \rightarrow 2} - T_0 \Delta S_{1 \rightarrow 2} \quad (3.13)$$

Observando-se as Equações (3.9) e (3.13), pode-se observar que a variação na função de disponibilidade é igual a variação de disponibilidade, o que já é afirmado por Seider *et al.* (2017).

No entanto, se o processo considerado tem como objetivo produzir um produto valioso, como é comum nos processos industriais, então, o fluxo de saída, ou seja, o produto, não é lançado ao ambiente, mas sim, um produto de alto valor agregado na condição na qual é obtido, de modo que o seu valor reside em sua alta disponibilidade (Nevers e Seader, 1980).

Considerando-se, agora, a equação (3.12), pode-se observar que no último termo do lado esquerdo da equação, ΔS_{irr} é multiplicado por T_0 resultando em fluxo de energia, o qual é denominado trabalho perdido (LW).

Reescrevendo a equação (3.12) inserindo o termo do trabalho perdido, e considerando-se um processo contínuo em estado estacionário e adiabático, obtém-se:

$$\sum W_i + LW = -\Delta[m(B)]_{fluindo} \quad (3.14)$$

Se um processo diminuir a variação da função de disponibilidade entre as correntes de entrada e saída do mesmo, então o lado direito da equação (3.14) será uma quantidade positiva. Essa redução será convertida em trabalho útil realizado sobre a vizinhança e/ou trabalho perdido. No entanto, se o trabalho perdido for maior que a redução de disponibilidade, o trabalho será transferido do ambiente para o sistema de processamento. E, então, se o processo é reversível, $\sum W_i$ é o trabalho máximo que pode ser extraído da redução de disponibilidade, e assim:

$$\left(\sum W_i \right)_{m\acute{a}x} = -\Delta[m(B)]_{fluindo}, \text{ para } \Delta B < 0 \quad (3.15)$$

No entanto, se o processo aumenta a variação da função de disponibilidade, entre

saída e entrada, então o lado direito da equação (3.15) é uma quantidade negativa, o qual exigirá que trabalho seja realizado pela vizinhança sobre o processo. Se o trabalho perdido ocorre devido às irreversibilidades, então de acordo com a equação (3.14), uma quantidade de trabalho adicional deve ser realizada sobre o processo pela vizinhança para satisfazer a mudança na função de disponibilidade, e ainda, se o processo for reversível, então $\sum W_i$ é o trabalho mínimo para o aumento da disponibilidade:

$$\left(\sum W_i\right)_{\min} = -\Delta[m(B)]_{\text{flowing}}, \text{ para } \Delta B > 0 \quad (3.16)$$

As equações (3.15) e (3.16) são balanços de função de disponibilidade. O calor e os termos do trabalho são transferências de disponibilidade de ou para o processo.

Como o interesse deste trabalho é avaliar termodinamicamente o processo de destilação convencional e extrativa, o qual caracteriza-se pela obtenção de um produto de alto valor agregado, a função de disponibilidade será utilizada como parâmetro para definição do trabalho mínimo (ou máximo) necessário (ou obtido) para realização do processo de separação.

3.2 Eficiência do Processo de Destilação

Eficiência é definida como a capacidade de produzir o efeito desejado sem desperdício, ou com uso mínimo de energia, tempo, recursos, entre outros, e é usado para explicar a eficácia com que algo é usado para produzir outra coisa, ou o grau em que o ideal é abordado na realização de uma tarefa (DINCER *et al.*, 2013).

Dincer *et al.* (2013) afirmam que engenheiros fazem uso frequente de eficiências para medir o desempenho de dispositivos e processos. Muitas dessas expressões são baseadas em energia, e, portanto, são baseadas na 1ª Lei da Termodinâmica. No entanto, as eficiências energéticas apresentam lacunas, pois nem sempre fornecem uma medida de quão próximo o desempenho de um sistema se aproxima da idealidade. Além disso, as perdas termodinâmicas que ocorrem dentro de um sistema (ou seja, aqueles fatores que fazem com que o desempenho se desvie da idealidade) muitas vezes não são identificados e avaliados com precisão com análise de energia, uma vez que perdas de energia não são, necessariamente, indicativos de desvio da idealidade, por exemplo alguns processos perdem calor para vizinhança, mas se o calor for dissipado à temperatura da vizinhança, a perda não leva a uma irreversibilidade.

Nas análises que envolvem a 2ª Lei da Termodinâmica são úteis para identificar as

causas, locais e magnitudes das ineficiências dos processos, a qual associa a uma quantidade de energia, uma avaliação de sua qualidade (ou utilidade) para realização de tarefas e, portanto, vários autores, utilizam a 2ª Lei para medir a eficiência dos processos (SEIDER *et al.*, 2017; DEMIREL, 2013; BENYOUNES *et al.*, 2014; CERCI, 2002; TYSON GRAY, 2019; TSATSARONIS; CZIESLA, 2003; GUERRA *et al.*, 2009).

No entanto, é importante discutir sobre a denominação de eficiências como fruto da 2ª Lei da Termodinâmica, quando, na verdade, a mesma aparece com a combinação da 1ª com a 2ª Lei, visto que não se pode formular quaisquer afirmações significativas sobre a produção ou dissipação de trabalho usando apenas a 2ª Lei, pois o termo trabalho não aparece nesta abordagem (Nevers e Seader, 1980).

Neste item serão discutidos dois termos para eficiência como fruto da combinação da 1ª com a 2ª Lei da Termodinâmica comumente discutidos para processos de destilação: eficiência exergética (ANOZIE *et al.*, 2009; ABDOLLAHI-DEMNEH *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2019; QUERINO *et al.*, 2019; AL-MUSLIM; DINCER, 2005; GRAY, 2019; ZARGARZADEH *et al.*, 2007; QUERINO *et al.*, 2019) e eficiência termodinâmica (DEMIREL, 2004; AURANGZEB *et al.*, 2016; HARAGOVICS *et al.*, 2014; SUN *et al.*, 2011; GUERRA *et al.*, 2009; FLORES *et al.*, 2003; LI *et al.*, 2016; SEADER *et al.*, 2006, SEIDER *et al.*, 2017).

A eficiência exergética costuma intuitivamente, segundo Dincer *et al.* (2013), ser mais racional que as eficiências de energia, visto que além de considerar fluxos de energia de acordo com o conteúdo de exergia, separa ineficiências em perdas e destruições de exergia.

O conceito de eficiência termodinâmica surge a partir da combinação da 1ª com a 2ª Lei da Termodinâmica e é considerada como a forma mais simples de relacionar a produção de trabalho a partir da energia que é inserida no reboiler e a mínima quantidade necessária para promover a separação, sendo a última calculada pela variação da função de disponibilidade entre as correntes de entrada e saída de um processo de destilação.

3.2.1 Eficiência Exergética

Os cálculos de eficiência exergética são utilizados para comparar o quanto o potencial de trabalho é conservado, sendo a eficiência exergética dada pela equação (3.17) (ANOZIE *et al.*, 2009; ABDOLLAHI-DEMNEH *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2019; QUERINO *et al.*, 2019; AL-MUSLIM; DINCER, 2005; GRAY, 2019; ZARGARZADEH

et al., 2007):

$$\varepsilon = \frac{Ex_{saindo}}{Ex_{entrando}} \quad (3.17)$$

Na qual, $Ex_{entrando}$ representa a quantidade de energia disponível para realizar trabalho que entra no processo, e Ex_{saindo} , que deixa o processo.

A definição mais simples de eficiência exergetica, definida na equação (3.17), surge do balanço de exergia para um processo:

$$Ex_{entrando} = Ex_{saindo} + Irreversibilidade$$

Devido às irreversibilidades dos processos, toda energia não pode ser transformada em trabalho, e, portanto, uma parcela é perdida e é chamada de exergia perdida total. Como, as irreversibilidades são sempre maiores ou iguais a zero, assim como a produção de entropia, é esperado que, em processos reais, a exergia de saída seja menor que a exergia de entrada, de modo que a razão entre essas grandezas fornece uma relação de como a energia disponível está sendo utilizada para realizar trabalho.

A parcela de exergia perdida total ($Ex_{perdida_{total}}$), é definida na literatura como a diferença entre a exergia de entra e a exergia que sai (KHALILI-GARAKANI *et al.*, 2016c; TAMUZI *et al.*, 2020; ANOZIE *et al.*, 2009; ABDOLLAHI-DEMNEH *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2019; QUERINO *et al.*, 2019; AL-MUSLIM; DINCER, 2005; GRAY, 2019; ZARGARZADEH *et al.*, 2007), conforme apresenta a equação (3.18):

$$Ex_{perdida_{total}} = Ex_{entrando} - Ex_{saindo} \quad (3.18)$$

Então, aplicando-se a equação (3.18) na (3.17), chega-se à definição de eficiência exergetica (ε), em termos de exergia perdida total:

$$\varepsilon = 1 - \left(\frac{Ex_{perdida_{total}}}{Ex_{entrando}} \right) \quad (3.19)$$

A perda exergetica total pode ser dividida, ainda, em exergia perdida e exergia destruída, sendo a primeira referente a resíduos e subprodutos em que a exergia não está incluída, mas é recuperável, enquanto a última refere-se à destruição irrecuperável de exergia devido a uma irreversibilidade (ROCCO, 2014; GUNDERSEN, 2011). No entanto, alterações irreversíveis não significam que não podem ser desfeitas ou revertidas, mas que a reversão exigirá mais energia do que a que foi obtida com a alteração original (GRAY, 2019).

Considerando-se a divisão de perda exergetica em exergia perdida e exergia destruída, a equação (3.19), torna-se:

$$\varepsilon = 1 - \frac{(Exergia\ perdida + Exergia\ destruída)}{Ex_{entrando}} \quad (3.20)$$

Sendo a equação (3.20), uma forma comumente encontrada na literatura para cálculos de eficiência exergética (ANOZIE *et al.*, 2009; ABDOLLAHI-DEMNEH *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2019; QUERINO *et al.*, 2019; AL-MUSLIM; DINCER, 2005; GRAY, 2019; ZARGARZADEH *et al.*, 2007).

Em 1985, Kotas apresentou o conceito de eficiência racional (equação (3.21)), no qual as transferências de exergia podem ser agrupadas naquelas que representam o objetivo do processo e aquelas que formam a exergia necessária para obter o objetivo do processo, a fim de eliminar o efeito da exergia de mistura.

$$\varepsilon_R = \frac{\sum_P Ex_{produtos} - Ex_{mistura}}{Ex_{calor}} \quad (3.21)$$

Neste caso, em um processo de separação, o objetivo do processo é a diferença entre as exergias das correntes de entrada e àquelas de produto e a exergia necessária é aquela transferida por calor ou trabalho (ARAÚJO, 2002).

A equação (3.21) pode ser vista de forma didática como forma mais simples de relacionar a corrente de entrada de um processo de destilação e as correntes de produto obtidas, de forma que três hipóteses podem ser consideradas:

- Se a exergia da corrente de alimentação é igual a soma das exergias das correntes de produto, então, não é necessário que seja inserida energia alguma para que o produto desejado seja obtido;
- Se a exergia da alimentação é menor que a soma das exergias das correntes de produto, então tem-se o mínimo de exergia que deve ser gasto para obter o produto desejado, e este mínimo é atribuído à variação das condições de pressão e temperatura das correntes do processo;
- Se a exergia de alimentação é maior que a soma das exergias as correntes de produto, é necessário que seja extraída uma parcela de exergia para obter o produto desejado.

Considerando-se as três hipóteses apresentadas, de forma didática, a eficiência racional relaciona o que temos no início do processo (correntes de alimentação) com o que se deseja obter ao final do processo (correntes de produto).

Embora seja uma abordagem importante para alguns processos, a avaliação da eficiência exergética pode levar a resultados não realistas para eficiência do processo de

destilação, pois, alguns autores consideram a saída de água de resfriamento do condensador do topo da coluna de destilação como possível fonte de obtenção trabalho útil, o que resulta em uma razão, entre as exergias de entrada e saída, alta (DEMIREL, 2004; ANOZIE *et al.*, 2009; ABDOLLAHI-DEMMEH *et al.*, 2011; ZARGARZADEH *et al.*, 2007). A seguir, serão apresentados valores de eficiência exergética para o processo de destilação convencional.

3.2.2 Eficiência Termodinâmica

A eficiência termodinâmica de uma operação ou um processo inteiro depende de seu principal objetivo e do trabalho perdido para alcançar esse objetivo (Seider *et al.*, 2017). Os autores destacam ainda que o objetivo varia de equipamento por equipamento, por exemplo, o objetivo de uma turbina adiabática operando continuamente pode ser produzir trabalho, enquanto em um ciclo de refrigeração pode ser a transferência de calor do fluxo sendo refrigerado para o refrigerante. Em processos contínuos, os quais envolvem reatores, separadores, trocadores de calor e dispositivos de trabalho de eixo, o objetivo principal é o aumento (ou redução) da função de disponibilidade dos fluxos que fluem através dos limites do sistema.

A Tabela 1 apresenta possíveis objetivos para processos de operação (Seider *et al.*, 2017).

Tabela 1: Possíveis objetivos principais de processo ou operações.

Objetivo principal	Explicação
$-W$	Transferência de trabalho
$-\Delta B(mB)$	Varição da função de disponibilidade das correntes (entrada – saída)
$\left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) Q_i$	Trabalho equivalente da transferência de calor
$-\frac{\Delta[m(B - PV)]_{sistema}}{\Delta t}$	Varição em batelada na função de disponibilidade do sistema

Fonte: Seider *et al.*, 2017.

No processo de destilação, o objetivo principal é caracterizado como a variação da função de disponibilidade das correntes.

Para derivar uma expressão geral para eficiência, voltaremos a equação (3.12) reescrita na forma:

$$\Delta S_{irr,T_0} = LW = -\frac{\Delta[m(H - T_0S - PV)]_{sistema}}{\Delta t} - \Delta[m(H - T_0S)]_{fluindo} + \sum Q_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) - \sum W_i \quad (3.22)$$

Da equação (3.22) é importante destacar o termo do lado esquerdo da equação, trabalho perdido (LW), o qual surge da multiplicação da produção de entropia pela temperatura do meio infinito, como já discutido. Isto ocorre, segundo Nevers e Seader (1980), pois embora seja possível trabalhar totalmente com a produção de entropia (ΔS_{irr}), ou talvez substituir mentalmente pela multiplicação sempre que LW aparece, os autores acreditam que as formulações em termos de LW são mais simples, fáceis de usar e muito mais intuitivamente satisfatória para combinações da 2ª Lei, e o termo é exatamente o que implica, refere-se ao trabalho que é irreversivelmente perdido, o qual inclui o trabalho adicional que deve ser transferido para o sistema compensar as consequências dessa perda.

Para Denbigh (1956), parece impossível apresentar uma definição para eficiência termodinâmica que seja igualmente satisfatória para função de disponibilidade positiva ou negativa. Entretanto, Seider *et al.* (2017), afirma que a eficiência termodinâmica de uma operação ou de um processo depende do objetivo principal e do trabalho perdido para alcançar tal objetivo.

A eficiência termodinâmica para destilação, é, então, de acordo Seider *et al.* (2017), calculada a partir das equações (3.23) ou (3.24) dependendo do sinal do termo que representa o objetivo principal. Se o sinal for positivo, a eficiência é dada por:

$$\eta_{(+)\text{objetivo}} = \frac{-\Delta B - LW}{-\Delta B} \quad (3.23)$$

Caso o valor numérico do objetivo seja negativo, a eficiência termodinâmica é dada por:

$$\eta_{(-)\text{objetivo}} = \frac{-\Delta B}{-\Delta B - LW} \quad (3.24)$$

Os autores destacam que a aplicação da equação (3.24) resulta em uma eficiência positiva que é igual ou menor que a unidade, porque o objetivo principal tem um sinal negativo e o trabalho perdido é maior que ou igual a zero. No entanto, a aplicação da equação (3.23) pode resultar em valores negativos até a unidade. O valor atípico de eficiência, negativo, é obtido quando o trabalho perdido é maior que o valor absoluto do objetivo principal.

Resultados de eficiência termodinâmica negativa são encontrados no trabalho de Souto *et al.* (2018), no qual os autores apresentam uma avaliação rigorosa do processo de destilação extrativa utilizando-se a metodologia proposta por Seider *et al.* (2017) e

concluem que é apropriado lidar com a variável trabalho perdido (LW) para comparações entre processos que resultem em eficiência negativa e positiva.

A eficiência termodinâmica aplicada a processos de destilação é encontrada, comumente na forma (QUERINO *et al.*, 2019; DEMIREL, 2004; AURANGZEB *et al.*, 2016; HARAGOVICS *et al.*, 2014; SUN *et al.*, 2011; GUERRA *et al.*, 2009; FLORES *et al.*, 2003; LI *et al.*, 2016; SEADER *et al.*, 2006):

$$\eta = \frac{W_{\min}}{W_{\min} + LW} = \frac{W_{\min}}{W_{eq}} \quad (3.25)$$

No qual, termo W_{\min} é dado pela variação da função de disponibilidade e é definido como o trabalho mínimo necessário para promover a separação:

$$W_{\min} = \sum_{out} nB - \sum_{in} nB$$

Enquanto o trabalho perdido (LW), é dado pela equação (3.22).

O termo do denominador da equação (3.25), é também conhecido como trabalho equivalente (W_{eq}) e refere-se ao trabalho total que é adicionado ao processo para promover a separação desejada e é referenciado ao quanto de calor (Q) é realmente transformado em trabalho para promover a separação quando considera-se uma máquina térmica ideal, como apresenta a Figura 13, e, conforme apresenta a segunda igualdade da equação (3.26):

$$W_{eq} = W_{\min} + LW = Q \left(1 - \frac{T_0}{T_s} \right) \quad (3.26)$$

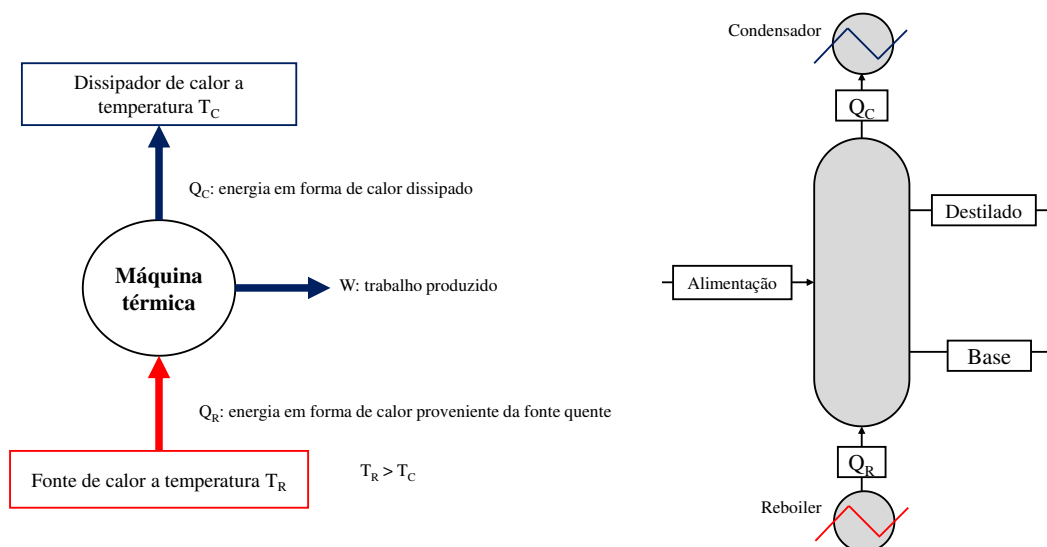


Figura 13: Fluxograma de uma máquina térmica e uma coluna de destilação como máquina térmica.

Além dessas formas supracitadas de cálculo de eficiência termodinâmica, Nguyen e Demirel (2011) apresentaram uma nova definição de eficiência termodinâmica para um processo destilação reativa. Os autores definem eficiência termodinâmica como a razão entre a saída de trabalho útil e a entrada de exergia total, e afirmam que quando o trabalho mínimo para realizar a (Ex_{\min}) é maior que zero, deve-se utilizar a equação (3.27) para o cálculo de eficiência, e em casos de Ex_{\min} negativo, deve-se utilizar a equação (3.28). Os autores afirmam, ainda, que a eficiência de processos irreversíveis está sempre entre 0 e 1, no entanto, este trabalho não apresenta um detalhamento sobre o equacionamento proposto, de modo que não é possível explicar fisicamente o sinal negativo no denominador da equação (3.27) para equação (3.28).

$$\begin{aligned} & \textit{Para } Ex_{\min} > 0 \\ \eta &= \frac{Ex_{\min}}{Ex_{\min} + LW} \end{aligned} \quad (3.27)$$

$$\begin{aligned} & \textit{Para } Ex_{\min} < 0 \\ \eta &= \frac{Ex_{\min}}{Ex_{\min} - LW} \end{aligned} \quad (3.28)$$

No item a seguir é apresentada uma avaliação termodinâmica do processo de destilação convencional para o sistema benzeno/tolueno, incluindo as propostas discutidas acima para o cálculo de eficiência exergética e eficiência termodinâmica.

Avaliação Termodinâmica do Processo de
Destilação

4. Capítulo 4: Avaliação Termodinâmica do Processo de Destilação

Eficiência exergética e eficiência termodinâmica têm sido utilizadas como parâmetros para avaliação termodinâmica do processo de destilação, algumas vezes, sendo consideradas como sinônimos.

O objetivo deste capítulo é avaliar o processo de destilação convencional aplicando-se as equações de eficiência exergética e eficiência termodinâmica, com o objetivo de avaliar criticamente os resultados obtidos, além de escolher uma das equações avaliadas para aplicação em uma avaliação rigorosa do processo de destilação convencional e destilação extrativa do ponto de vista global e para cada coluna em separado.

4.1 Destilação Convencional

Com a finalidade de avaliar rigorosamente o processo de destilação do ponto de vista termodinâmico, este trabalho parte da separação de um processo de destilação convencional, o qual trata-se da separação da mistura benzeno/tolueno.

Neste capítulo serão aplicadas as equações apresentadas no item 3.2 para cálculo de eficiência exergética e eficiência termodinâmica, a fim de elucidar algumas questões ainda presentes na literatura consultada, a definição de eficiências da 2ª Lei.

4.1.1 Modelagem e Simulação

Para modelagem e simulação do fluxograma de destilação convencional, o software comercial Aspen PlusTM foi utilizado, o qual é capaz de simular, de forma rigorosa, os mais diversos processos no regime estacionário.

A resolução dos fluxogramas foi realizada no modo sequencial modular, no qual cada bloco é resolvido por vez, fazendo com que as saídas (resultados) de um bloco sejam a entrada de outro. O simulador recebe informações necessárias para realizar os cálculos, utilizando os modelos matemáticos dos blocos, os quais são compostos por balanços de massa e energia. A quantidade de informações necessárias a cada bloco permite que a execução do bloco seja possível e o número de informações necessárias depende dos graus de liberdade de cada bloco (BRITO, 2014).

O modelo termodinâmico utilizado para mistura benzeno/tolueno foi o modelo IDEAL, o qual utiliza o modelo de coeficiente de atividade ideal para a fase líquida igual a 1,0 e equação de estado ideal do gás para a fase vapor. Este método é recomendado para sistema em que o comportamento ideal pode ser assumido, como frações molares de baixa

pressão.

Para simulação da coluna de destilação, a rotina RadFrac foi escolhida, a qual apresenta um modelo rigoroso para simular as operações de fracionamento líquido-vapor com múltiplos estágios, cujo modelo é representado pelas equações conhecidas como MESH (M: balanço de massa; E: relações de equilíbrio; S: somatório das frações molares e H: balanço de energia). As equações MESH encontram-se no Anexo I, bem como o método de resolução Inside Out, com referência de Seader *et al.* (2011), no qual os parâmetros como volatilidade relativa, energia e fatores de stripping são utilizados para melhorar a estabilidade e reduzir o tempo computacional das propriedades termodinâmicas.

O fluxograma utilizado para o processo de destilação convencional apresentado na Figura 14, na qual a corrente “BEZN+TOL” apresenta a corrente de entrada da mistura benzeno/tolueno, “BENZENO”, a saída do componente mais volátil, neste caso, benzeno, e “TOLUENO”, a corrente de produto de tolueno. As condições operacionais do fluxograma estão expostas na Tabela 2.

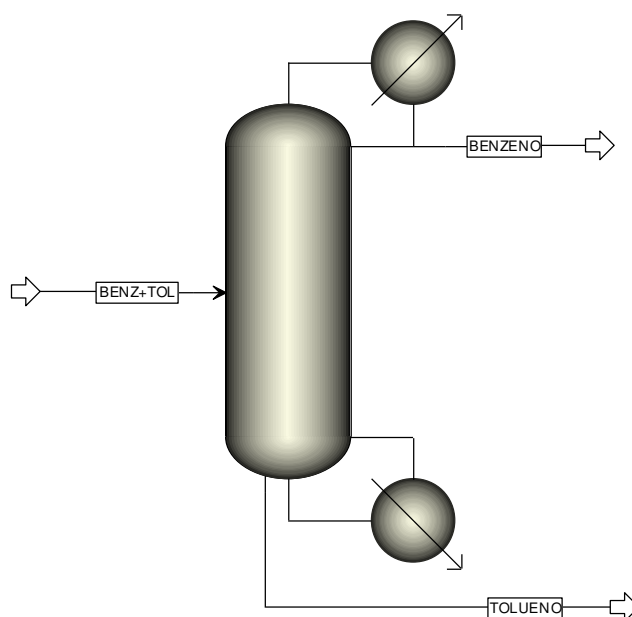


Figura 14: Fluxograma para destilação convencional.

Para obter-se a pureza de produto desejada, é utilizada a ferramenta *Design Spec/Vary* do Aspen Plus™.

O Aspen Plus™ possibilita, ainda, a inserção de sub-rotinas em linguagem Fortran, a qual foi utilizada para a inserção das equações necessárias para o cálculo da eficiência

exergética e eficiência termodinâmica a partir do bloco *Sensitivity Analysis*, com o qual é possível avaliar o comportamento das variáveis termodinâmicas de interesse a partir da variação de especificações do processo. Neste ponto, foi realizada uma varredura na temperatura da corrente de alimentação da coluna de destilação e, o intervalo para análise desta variável foi entre 70 e 120°C, com objetivo de obter condições nas quais os valores de eficiência termodinâmica sejam negativos.

Tabela 2: Condições operacionais para implementação do fluxograma para benzeno/tolueno.

Parâmetros	Coluna Convencional
Número de estágios	15
Pressão (atm)	1
Perda de carga ao longo da coluna (atm)	0,30
Vazão molar de alimentação (kmol/h)	100
Estágio de alimentação	7
Temperatura de alimentação (K)	373,15
Fração molar do componente mais volátil na alimentação	0,50

O uso deste procedimento sistemático gera uma matriz cujas dimensões dependem do número de casos convergidos durante a análise de sensibilidade. Cada linha da matriz é uma combinação entre a variável que foi feita varredura e cada coluna, fornece o valor das variáveis resposta desejadas, neste caso, foram avaliadas as diversas equações para eficiência exergética e eficiência termodinâmica expostas no item 3.2, sendo seguida de uma avaliação rigorosa partindo de uma única equação para eficiência termodinâmica e seus termos intrínsecos.

4.1.2 Cálculos Envolvendo Eficiência Exergética e Eficiência Termodinâmica

Como discutido no Capítulo 2, são encontradas na literatura diversas equações e definições termodinâmicas para avaliação de desempenho de processos. De modo a realizar uma explanação do equacionamento de eficiência exergética e eficiência termodinâmica, a Tabela 3 apresenta as equações que serão utilizadas para avaliação da separação da mistura benzeno/tolueno nas mesmas condições operacionais com variação da temperatura de alimentação da mistura entre 70 e 120°C.

Na Tabela 3, as eficiências EI, EII, EIII são obtidas na literatura a partir do conceito de exergia, ou seja, tratam-se de eficiência exergética, enquanto EIV, EV e EVI são calculadas a partir do conceito de função de disponibilidade e dadas como eficiência termodinâmica.

Tabela 3: Equacionamento eficiência exergética e eficiência termodinâmica.

Eficiência	Equação
E_I	(3.17)
E_{II}	(3.19)
E_{III}	(3.21)
E_{IV}	(3.23) ou (3.24)
E_V	(3.25)
E_{VI}	(3.27) ou (3.28)

A Figura 15 apresenta os resultados obtidos no Aspen PlusTM para cada uma das eficiências descritas na Tabela 3. É importante mencionar que a variação de temperatura proposta resulta na variação da fração de vapor da corrente de alimentação da mistura na coluna.

Como pode ser observado, na Figura 15, a utilização das eficiências EI e EII (no quadro em azul), e, EIII e EV (no quadro em vermelho) resultam nos mesmos valores. Os resultados do quadro em azul são esperados, visto que, tratam-se de equações com a mesma definição inicial, sendo aplicado o conceito de exergia perdida na EII, porém EIII e EV são abordados segundo conceitos de exergia e função de disponibilidade, com a ressalva de que a aplicação do conceito de eficiência racional definida por Kotas (1985) é considerada na EIII.

Além disso, observando-se a Figura 15, é notório que as eficiências EI e EII apresentam altos valores para eficiência, diferente do que é difundido na literatura sobre a baixa eficiência de processos de destilação. Isto acontece, pois, nesses casos (EI e EII), o trabalho equivalente do condensador é considerado como entrada de exergia disponível para promover a separação.

Para EVI, foram encontrados valores dentro do esperado para eficiência, no entanto, as equações utilizadas nessa definição não apresentam fundamentação física bem definida, como já discutido no item 3.2.2.

Diante do exposto, destacam-se como formas de cálculo de eficiência as equações EIII e EIV, a primeira abordada segundo os conceitos de exergia (eficiência exergética) e a segunda, função de disponibilidade (eficiência termodinâmica), as quais apresentam valores negativos de eficiência. Dos resultados obtidos na Figura 15, pode-se verificar que as eficiências EIII e EIV divergem a partir do momento em que o sinal da eficiência se torna negativo.

Row/Case	Status	VARY 1 FEED MIXED TEMPERAT URE C	EI	EII	EIII	EIV	EV	EVI
1	OK	70	69,4649	69,4649	0,410649	0,410649	0,410649	0,410649
2	OK	72	69,4785	69,4785	0,335215	0,335215	0,335215	0,335215
3	OK	74	69,4902	69,4902	0,256396	0,256396	0,256396	0,256396
4	OK	76	69,5012	69,5012	0,174203	0,174203	0,174203	0,174203
5	OK	78	69,5115	69,5115	0,0886201	0,0886201	0,0886201	0,0886201
6	OK	80	69,5211	69,5211	0,000368...	-2,71236e...	0,000368...	0,00036868
7	OK	82	69,5301	69,5301	-0,0927795	-107782	-0,0927795	0,0926076
8	OK	84	69,5384	69,5384	-0,188629	-53014,1	-0,188629	0,18792
9	OK	86	69,546	69,546	-0,287934	-34730,2	-0,287934	0,286285
10	OK	88	69,5529	69,5529	-0,390712	-25594,3	-0,390712	0,387683
11	OK	90	69,5592	69,5592	-0,496981	-20121,5	-0,496981	0,49209
12	OK	92	69,6189	69,6189	-1,05809	-9450,98	-1,05809	1,03616
13	OK	94	69,8315	69,8315	-3,50079	-2856,5	-3,50079	3,27171
14	OK	96	70,0097	70,0097	-5,95177	-1680,17	-5,95177	5,31866
15	OK	98	70,1658	70,1658	-8,66502	-1154,07	-8,66502	7,38517
16	OK	100	70,2015	70,2015	-9,30589	-1074,59	-9,30589	7,84567
17	OK	102	70,1939	70,1939	-9,38585	-1065,43	-9,38585	7,90243
18	OK	104	70,1931	70,1931	-9,47149	-1055,8	-9,47149	7,96305
19	OK	106	70,1918	70,1918	-9,55932	-1046,1	-9,55932	8,02504
20	OK	108	70,1901	70,1901	-9,64934	-1036,34	-9,64934	8,08839
21	OK	110	70,188	70,188	-9,74157	-1026,53	-9,74157	8,15309
22	OK	112	70,1856	70,1856	-9,83601	-1016,67	-9,83601	8,21914
23	OK	114	70,1828	70,1828	-9,93267	-1006,78	-9,93267	8,28652
24	OK	116	70,1796	70,1796	-10,0315	-996,856	-10,0315	8,35522
25	OK	118	70,1761	70,1761	-10,1326	-986,91	-10,1326	8,42524
26	OK	120	70,1721	70,1721	-10,236	-976,949	-10,236	8,49655

Figura 15: Resultados do equacionamento de eficiência exergética e eficiência termodinâmica para o sistema benzeno/tolueno.

Avaliando-se as eficiências EIII e EIV, aquela definida a partir do conceito de exergia e esta, função de disponibilidade, uma abordagem da literatura será considerada a seguir com a finalidade de escolher aquela que será utilizada para avaliação rigorosa do processo de destilação convencional e extrativa.

O trabalho de Nevers e Seader (1980) afirma que, se o processo considerado tiver como objetivo produzir energia sem nenhuma mercadoria vendável diferente da energia sendo produzida, como o caso da avaliação termodinâmica de motores elétricos ilustrado na Figura 16b, os quais transformam energia elétrica em energia mecânica, então o uso dos termos disponibilidade (considerando o estado morto) ou exergia (considerando o estado ambiente) é relevante, pois pode-se extrair algum trabalho das correntes de saída

do processo para que as mesmas entrem em equilíbrio com o estado morto (ou estado ambiente).

Por outro lado, se o objetivo do processo é produzir uma mercadoria valiosa, como apresenta a Figura 16a, o qual é comum na indústria e nos processos de destilação, os quais destinam-se à produção de uma mercadoria específica, como por exemplo o metanol para uso em indústrias químicas, então o fluxo de saída não é descartado para o meio ambiente, e sim, o resultado desejado do processo, de modo que atribuir uma disponibilidade ao fluxo, ou seja, trazê-lo ao equilíbrio com o estado ambiente (ou trazê-lo ao estado morto), faz pouco sentido, já que seu valor está associado a uma alta disponibilidade, dessa forma, a função de disponibilidade deve ser utilizada. De forma didática, a corrente de saída de metanol do processo de separação da mistura acetona/metanol é obtida em seu ponto de ebulição, $64,7^{\circ}\text{C}$, de modo que quando avalia-se exergia ou disponibilidade, parte da energia útil dessa corrente é perdida.

É importante ressaltar, ainda, que o trabalho perdido tem como foco o processo (Figura 16a) e o quanto de trabalho é perdido devido às irreversibilidades dentro dos limites do processo, no entanto, quando adicionamos restrições de que não há troca de calor em temperaturas diferentes de T_0 , e ainda que não há fluxos sendo desperdiçados na vizinhança (Figura 16b), os resultados de avaliações de trabalho perdido (utilizando-se função de disponibilidade) e análise de disponibilidade tornam-se idênticos, de forma que a disponibilidade torna-se um subcaso mais restrito da função de disponibilidade.

Dessa forma, fica claro que o uso da eficiência exergética deve ser quando o objetivo do processo for produção de energia conforme a utilização das definições de exergia e disponibilidade termodinâmica citadas por Nevers e Seader (1980), e ainda, o uso de eficiência termodinâmica é importante na avaliação da obtenção de um determinado produto, como o caso da destilação.

Diante do exposto, a avaliação rigorosa do processo de destilação, convencional e extrativa, será dada utilizando-se o equacionamento proposto por Seider *et al.* (2017) (destacado em verde na Figura 15), mesmo resultando em valores negativos para eficiência em algumas situações e apresentando lacunas do ponto de vista físico.

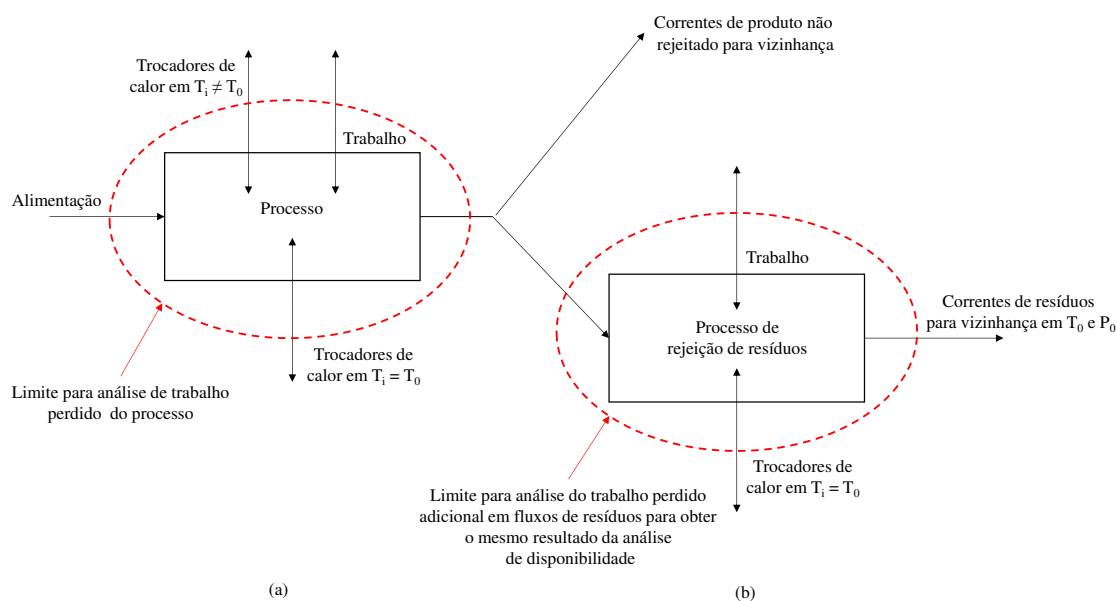


Figura 16: Fluxograma para avaliação de (a) função de disponibilidade e (b) disponibilidade.

Fonte: Adaptado de Nevers e Seader (1980).

4.1.3 Avaliação Termodinâmica Rigorosa

Neste item, será avaliado, termodinamicamente, de forma rigorosa, o processo de destilação convencional, utilizando-se somente a EIV da Tabela 3, a qual é definida por Seider *et al.* (2017), sendo possível então avaliar os termos intrínsecos da equação.

Os cálculos para eficiência termodinâmica fornecem como resultados matrizes de dados que serão utilizados para análise dos valores dos parâmetros envolvidos no cálculo da eficiência termodinâmica, conforme a Tabela 4. Aqui, serão avaliados em função da variação de temperatura: fração de vapor (FV), eficiência termodinâmica (η), variação da função de disponibilidade (ΔB), trabalho perdido (LW) e trabalho equivalente (W_{eq}).

A partir da observação dos números da Tabela 4, é possível constatar a variação dos parâmetros termodinâmicos de acordo com a variação da temperatura da corrente de alimentação (T) entre 70 e 120°C, o que acarreta, também na variação da fração de vapor, a qual será abordada na discussão dos resultados a seguir.

Observando-se a Tabela 4, é possível verificar que o aumento da temperatura de alimentação da mistura benzeno/tolueno entre 70 e 120°C acarreta em uma redução significativa de eficiência termodinâmica até um determinado ponto, passando por uma variação da função de disponibilidade igual a zero, o que significa, fisicamente, que a disponibilidade de calor para realização de trabalho útil considerando-se o estado morto

das correntes de alimentação são iguais às das correntes de produto, e ainda, alcançando valores negativos. Os valores negativos de eficiência termodinâmica significam, fisicamente, que é possível realizar maior quantidade de trabalho útil com a corrente de entrada do processo (mistura), do que com aquelas que deixam o processo de destilação (produtos) considerando-se uma máquina térmica perfeita.

O cálculo de eficiência termodinâmica, segundo Seider *et al.* (2017), não inclui uma variação de função de disponibilidade como sendo zero (ver item 3.1.3), neste caso, poderia ser zero, considerando-se a equação (3.24), ou, um valor indefinido considerando-se a equação (3.23). Neste trabalho, será considerada uma eficiência termodinâmica igual a zero, quando $\Delta B = 0$, conforme a linha em negrito da tabela abaixo.

A Figura 17 apresenta a variação da eficiência termodinâmica a partir da variação da temperatura da corrente de alimentação, na qual pode-se verificar além dos valores negativos para eficiência termodinâmica, um comportamento fora do “padrão” no intervalo entre 80 e 95°C.

Voltando para os resultados da Tabela 4, atentando-se para a temperatura de 80°C, pode-se perceber que esta temperatura corresponde à uma variação de função de disponibilidade (ΔB) igual a zero, ou seja, as disponibilidades de entrada e saída são iguais, e conseqüentemente, trabalho perdido e trabalho equivalente serão iguais, como pode ser visto na Figura 18, ou seja, nesta temperatura, todo trabalho que é realizado pelo refeedor para promover a separação é perdido, e é esperado que a eficiência termodinâmica seja zero. Teoricamente, isto significa que não é necessário realizar trabalho para que a separação ocorra, no entanto, na prática, como é necessário adicionar uma parcela significativa de trabalho (W_{eq}) para que seja possível obter os produtos desejados, todo trabalho que é adicionado é considerado como perdido, sendo, do ponto de vista físico, um processo impossível de acontecer, visto que além de não haver variação da função de disponibilidade para promover a separação, a energia inserida no reboiler como fonte de trabalho útil para promover o processo é totalmente perdida.

Além disso, observando-se a Figura 18, pode-se verificar que o trabalho perdido (LW) varia pouco com a variação de temperatura da corrente de alimentação, pois o mesmo é calculado considerando-se, também a variação da função de disponibilidade que aumenta negativamente (ver Figura 19), enquanto que o trabalho equivalente (W_{eq}) varia de forma significativa, o que deveria resultar em um aumento significativo na eficiência termodinâmica. No entanto, não é o que acontece, pois embora exista uma redução da

energia necessária para promover a separação, a função de disponibilidade da corrente de alimentação aumenta com o aumento da temperatura, pois há maior capacidade de realização de trabalho útil, isso faz com que a variação da função de disponibilidade aumente negativamente e seja somada ao trabalho perdido.

Tabela 4: Avaliação termodinâmica rigorosa do processo de destilação convencional.

T (°C)	FV -	η (%)	ΔB (Gcal/h)	LW (Gcal/h)	W_{eq} (Gcal/h)
70	0	0,41	0,0030	0,7292	0,7322
72	0	0,34	0,0025	0,7289	0,7314
74	0	0,26	0,0019	0,7286	0,7305
76	0	0,17	0,0013	0,7284	0,7297
78	0	0,09	0,0006	0,7282	0,7289
80	0	0,00	0,0000	0,7280	0,7280
82	0	-107782,45	-0,0007	0,7279	0,7272
84	0	-53014,13	-0,0014	0,7277	0,7264
86	0	-34730,18	-0,0021	0,7276	0,7255
88	0	-25594,29	-0,0028	0,7275	0,7247
90	0	-20121,50	-0,0036	0,7275	0,7239
92	0,06	-9450,98	-0,0076	0,7263	0,7187
94	0,35	-2856,50	-0,0245	0,7231	0,6986
96	0,64	-1680,17	-0,0405	0,7210	0,6805
98	0,94	-1154,07	-0,0574	0,7200	0,6626
100	1	-1074,59	-0,0613	0,7198	0,6585
102	1	-1065,43	-0,06179	0,7202	0,6584
104	1	-1055,80	-0,06232	0,7203	0,6580
106	1	-1046,10	-0,06286	0,7204	0,6576
108	1	-1036,34	-0,06341	0,7206	0,6572
110	1	-1026,53	-0,06398	0,7208	0,6568
112	1	-1016,67	-0,06456	0,7209	0,6564
114	1	-1006,78	-0,06515	0,7211	0,6560
116	1	-996,86	-0,06576	0,7213	0,6556
118	1	-986,91	-0,06638	0,7215	0,6552
120	1	-976,95	-0,06702	0,7218	0,6547

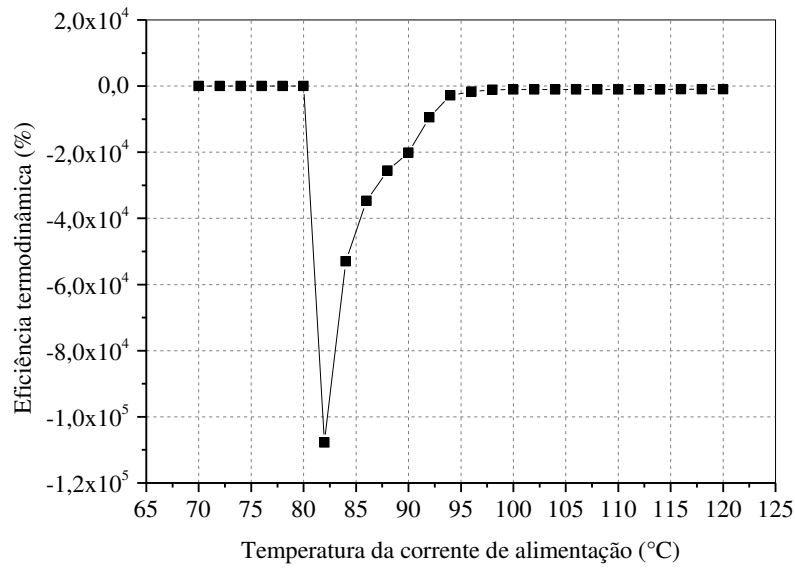


Figura 17: Eficiência termodinâmica versus temperatura da corrente de alimentação.

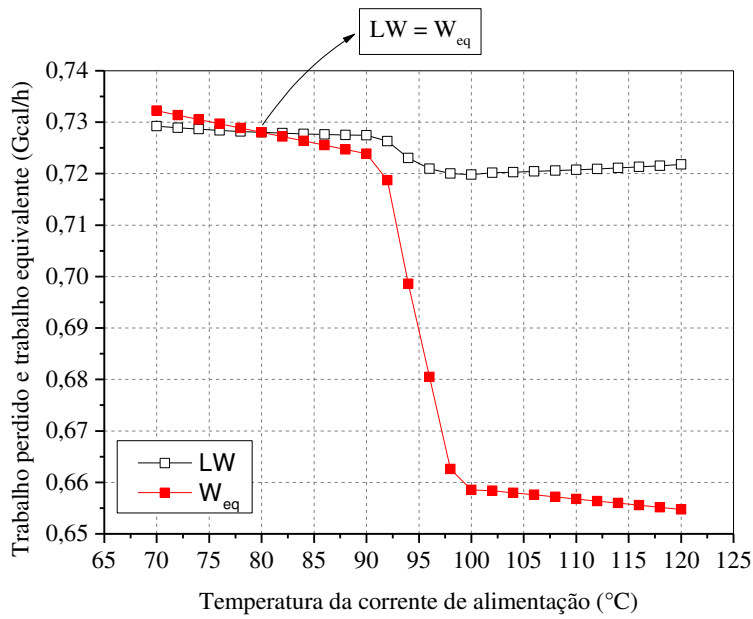


Figura 18: Trabalho perdido e trabalho equivalente versus temperatura da corrente de alimentação.

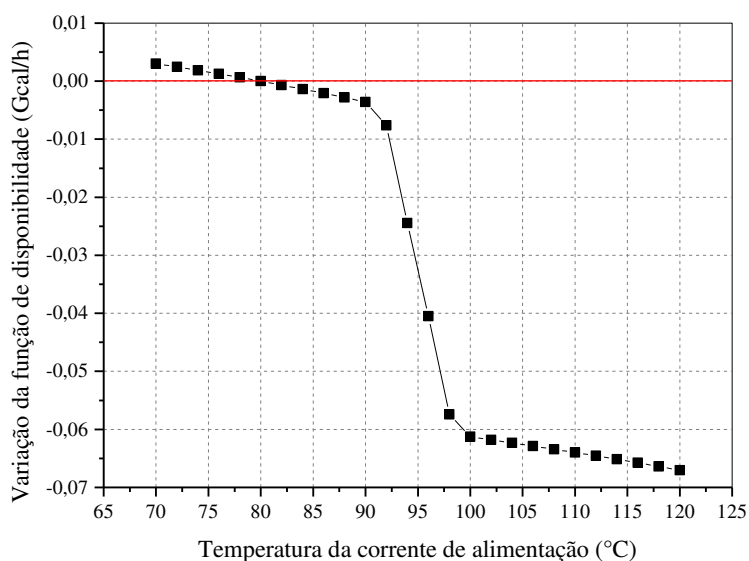


Figura 19: Variação da função de disponibilidade *versus* temperatura da corrente de alimentação.

Na Figura 18, como dito anteriormente, apresenta-se a variação do trabalho perdido e do trabalho equivalente em função da corrente de alimentação. Nesta figura, além de observar a igualdade entre LW e W_{eq} na temperatura de 80°C , pode-se, ainda, notar que o trabalho perdido varia pouco com a variação de temperatura da alimentação, enquanto que o trabalho equivalente varia significativamente, o que pode ser explicado pelo fato de que o aumento da temperatura reduz a necessidade de realizar trabalho a partir da energia inserida no refeedor para promover a separação, visto que a fração de vapor da corrente de alimentação está aumentando, e ainda, pelo fato de que a variação da função de disponibilidade influencia também no trabalho perdido, conforme as equações discutidas no item 3.2.

É importante ainda comentar que o quadro tracejado na Tabela 4 representa o comportamento exponencial das variáveis trabalho equivalente (W_{eq}) e variação da função de disponibilidade (ΔB), respectivamente, são pontos nos quais a corrente de alimentação passa pela mudança de fase e então é composta por líquido + vapor, de forma que, além do calor sensível associado a corrente, existe, também, uma parcela de calor necessário para que a mistura da corrente de alimentação mude de fase, passando a ser somente vapor.

4.2 Destilação Extrativa

O objetivo deste item é apresentar uma avaliação termodinâmica do processo de destilação extrativa. Aqui, a eficiência termodinâmica será calculada na forma convencional, considerando-se o processo global de destilação extrativa e, de forma rigorosa, considerando-se cada coluna em separado, com o intuito de observar onde estão as fontes de irreversibilidade do processo.

4.2.1 Modelagem e Simulação

De modo análogo ao sistema abordado no item anterior, para modelagem e simulação do fluxograma de destilação extrativa, o Aspen PlusTM foi também utilizado a partir da resolução em modo sequencial modular.

O modelo termodinâmico escolhido para representar a não idealidade da fase líquida no equilíbrio líquido-vapor (ELV) da mistura acetona/metanol foi UNIQUAC (GUERRA et al., 2009; LONG; LEE, 2013; LUYBEN, 2008; WU et al., 2013; BRITO et al., 2016), o qual utiliza o modelo do coeficiente de atividade UNIQUAC para a fase líquida e a equação de estado do gás ideal para a fase vapor. Este modelo baseia-se no conceito de composição local e tem como fundamento a mecânica estatística, e é expresso em termos de excesso de energia livre em duas partes sendo uma para efeitos combinatórios, devido às diferenças no tamanho e na forma das moléculas, e, outra, na contribuição residual devido às diferenças entre as forças moleculares. A contribuição residual refere-se aos segmentos por molécula e a área superficial relativa da molécula.

A rotina RadFrac do software Aspen PlusTM também foi utilizada neste modelo e o fluxograma para o processo de separação da mistura acetona/metanol está exposto na Figura 20, enquanto a Tabela 5 apresenta as condições operacionais utilizadas para implementação do modelo. Na Figura 20, a entrada do azeótropo é representado pela corrente “AZEOT”, no qual A é o componente mais volátil, neste caso, acetona, e o solvente representado pela corrente “S”, DMSO. O projeto e os parâmetros operacionais desta configuração são baseados no trabalho de Luyben (2008).

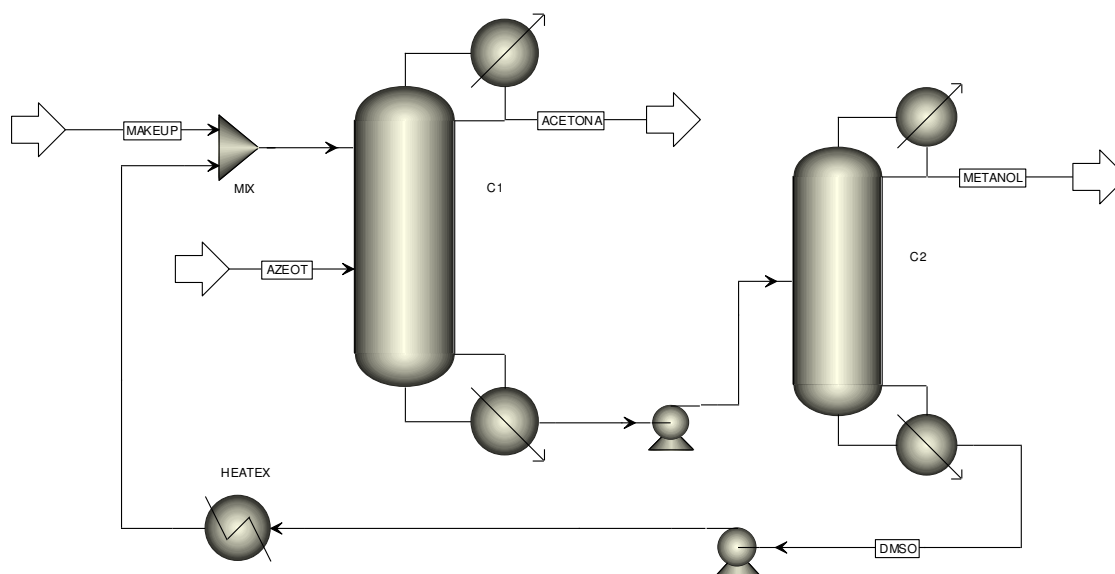


Figura 20: Fluxograma para o processo de destilação extrativa convencional.

Tabela 5: Dados para implementação do fluxograma de destilação extrativa.

Parâmetros	CS	
	C1	C2
Número de estágios	37	17
Pressão (atm)	1	1
Perda de carga ao longo da coluna (atm)	0,30	0,15
Vazão molar de alimentação de azeótropo (kmol/h)	540	-
Estágio de alimentação do solvente	4	-
Estágio de alimentação do azeótropo	24	-
Estágio de alimentação da coluna de recuperação	-	7
Temperatura de alimentação do azeótropo (K)	320	-
Fração molar do componente mais volátil na alimentação	0,5	-
Fração molar de solvente na corrente de make-up	1	-

O critério de otimização termodinâmica utilizado foi a maximização de η . Para isto, as equações para eficiência termodinâmica definidas por Seider *et al.* (2017) foram incluídas no procedimento de Figueirêdo *et al.* (2015a; 2015b), ou seja, foram implementadas as equações para cálculo das seguintes variáveis resposta: eficiência termodinâmica (η), trabalho perdido (LW), trabalho equivalente (W_{eq}) e variação da função de disponibilidade (ΔB).

Para obtenção do teor de solvente e das especificações das correntes, é utilizada a ferramenta *Design Spec/Vary* do Aspen PlusTM. Para a coluna extrativa (C1), as restrições

consideradas foram a pureza do componente mais volátil no topo da coluna (x_{comp1}^{D1}), a fração recuperada do mesmo componente ($\text{Rec}_{\text{comp1}}^{D1}$) e o teor de solvente, x_{solv} . Para a coluna de recuperação (C2), as restrições são a pureza do componente intermediário no topo da coluna (x_{comp2}^{D2}) e sua fração recuperada ($\text{Rec}_{\text{comp2}}^{D2}$). Para alcançar as restrições da coluna C1, as variáveis manipuladas: razão de refluxo (RI), vazão de solvente (S) e a vazão de destilado (DI). No caso da coluna C2, as variáveis manipuladas foram: razão de refluxo ($R2$) e a vazão de destilação ($D2$).

Após o desenvolvimento da primeira etapa, a varredura do teor de solvente em C1 ($x_{\text{SOL}}^{\text{NFSOL}}$) é realizada utilizando-se a ferramenta *Sensitivity Analysis* do Aspen PlusTM. O intervalo para análise desta variável é definido baseando-se na convergência da simulação, que depende das especificações definidas anteriormente.

O uso do procedimento gera uma matriz cujas dimensões dependem do número de casos avaliados durante a análise de sensibilidade. Cada linha da matriz é um valor de $x_{\text{SOL}}^{\text{NFSOL}}$ e cada coluna desta matriz fornece o valor das variáveis resposta desejadas (por exemplo: $RI, R2, S, DI, D2, \eta, LW, W_{\text{eq}}, \Delta S_{\text{irr}}, \Delta B$), o que permite identificar a condição operacional que resulta em maior eficiência termodinâmica.

4.2.2 Avaliação Termodinâmica Global

Este subitem considera uma avaliação termodinâmica do processo de destilação extrativa, considerando-se o diagrama de blocos proposto na Figura 21, onde é possível observar que em uma única caixa preta é possível avaliar o processo de destilação extrativa, na qual o azeótropo é separado nos componentes mais volátil e menos volátil sem a necessidade do solvente, visto que a vazão da corrente de make-up é desprezível em relação às outras.

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos para o processo de destilação extrativa considerando-se a variação do teor de solvente, na qual é possível constatar que o mesmo ponto operacional de maior eficiência termodinâmica (η), refere-se, também, ao menor trabalho perdido (LW) e ao menor trabalho equivalente (W_{eq}). Enquanto que a Figura 22 apresenta o comportamento da eficiência termodinâmica em relação à variação do teor de solvente, na qual pode ser observado (em vermelho) o ponto de maior eficiência termodinâmica.

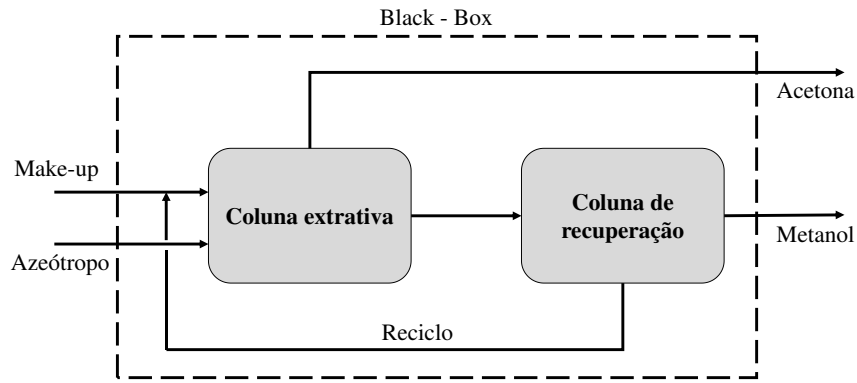


Figura 21: Diagrama de blocos para avaliação termodinâmica global do processo de destilação extrativa.

Tabela 6: Resultado da avaliação termodinâmica convencional para o processo de destilação extrativa.

x_{SOL}^{NFSOL} -	η (%)	ΔB (Gcal/h)	LW (Gcal/h)	W_{eq} (Gcal/h)
0,30	4,28	0,1822	4,0787	4,2609
0,35	5,06	0,1822	3,4164	3,5986
0,40	5,51	0,1822	3,1220	3,3042
0,45	5,73	0,1822	2,9999	3,1821
0,50	5,77	0,1822	2,9728	3,1550
0,55	5,73	0,1822	2,9974	3,1796
0,60	5,63	0,1822	3,0541	3,2363
0,65	5,49	0,1822	3,1392	3,3214
0,70	5,29	0,1822	3,2592	3,4414
0,75	5,04	0,1822	3,4297	3,6119

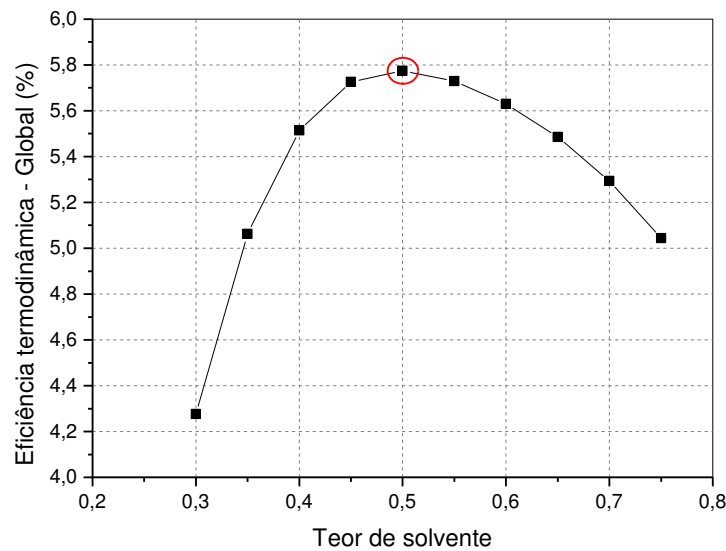


Figura 22: Eficiência termodinâmica global versus teor de solvente.

O termo referente à função de disponibilidade não apresenta, com a eficiência termodinâmica, a mesma relação que os termos supracitados, visto que, trata-se de uma função de estado, ou seja, depende apenas das correntes de entrada e saída do processo.

O PFD da Figura 23 apresenta os resultados para a condição operacional de maior eficiência termodinâmica para o processo de destilação extrativa.

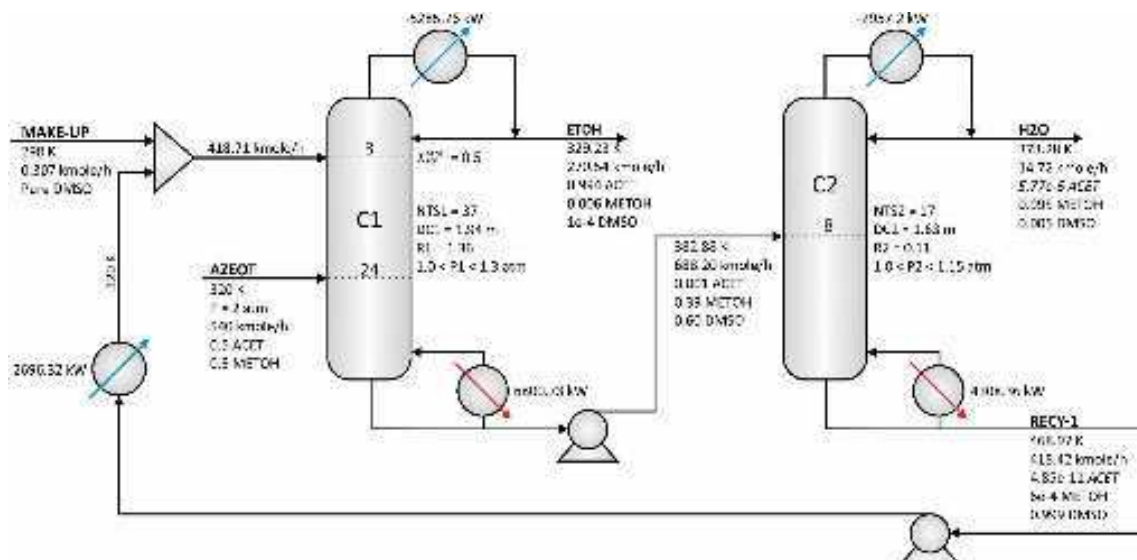


Figura 23: PFD com as condições operacionais para maior eficiência termodinâmica.

Conforme a Tabela 6, a eficiência de separação é muito baixa e é explicado pelo alto valor de trabalho perdido.

É importante enfatizar que o sistema apresenta o fato da utilização do solvente com alto ponto de ebulição em relação ao componente intermediário, no entanto, na avaliação global, a presença do solvente tem influência de forma indireta no resultado da eficiência da separação, visto que a vazão de make-up é desprezível em relação às outras vazões. Mais especificamente, o teor de solvente altera a volatilidade relativa das espécies que formam o azeótropo, conforme mostra a Figura 24, e, conseqüentemente, a carga térmica dos refeedores das colunas extrativa e de recuperação.

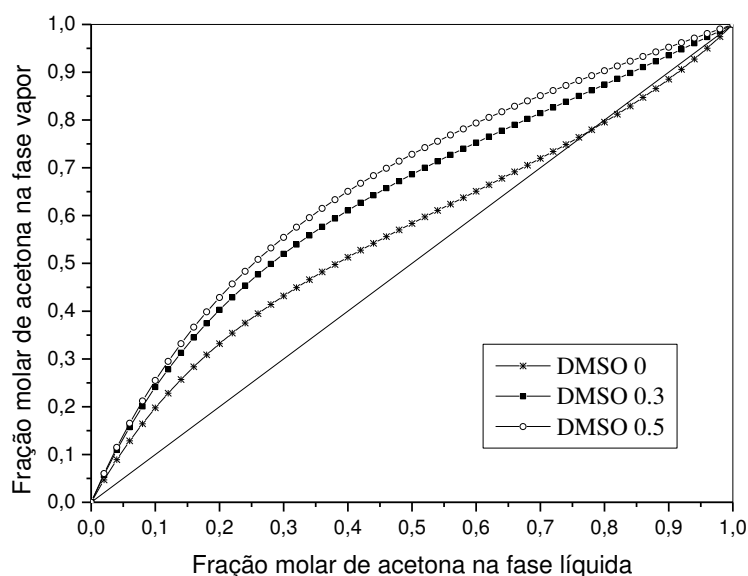


Figura 24: Curva de equilíbrio pseudobinário para o sistema acetona/metanol/DMSO.

Observando-se a Figura 23, observa-se que a coluna extrativa é responsável por aproximadamente 60% da carga térmica dos refeedores, o que é explicado pelo fato da vazão de solvente que acarreta maior consumo de energia na coluna de recuperação.

Ainda conforme a Figura 23, as razões de refluxo das colunas são muito baixas, e, nesse sentido, era esperado que a eficiência termodinâmica fosse maior, exatamente o contrário do que apresenta a Tabela 6. As fontes de irreversibilidade que acarretam em trabalho perdido e fontes de ineficiência termodinâmica de cada coluna do sistema serão abordadas no item a seguir.

4.2.3 Avaliação Termodinâmica Rigorosa

Considerando-se apenas o processo global não é possível identificar as maiores fontes de irreversibilidade do sistema, e, portanto, parece apropriado avaliar as fontes de irreversibilidade dos “principais blocos” envolvidos no processo de destilação extrativa.

A Figura 25 apresenta como o processo foi dividido para uma avaliação mais detalhada das fontes de irreversibilidade do processo de destilação extrativa, especificamente, considerando-se o trabalho perdido na coluna extrativa (LWC1), na coluna de recuperação (LWC2) e no trocador de calor (LWH).

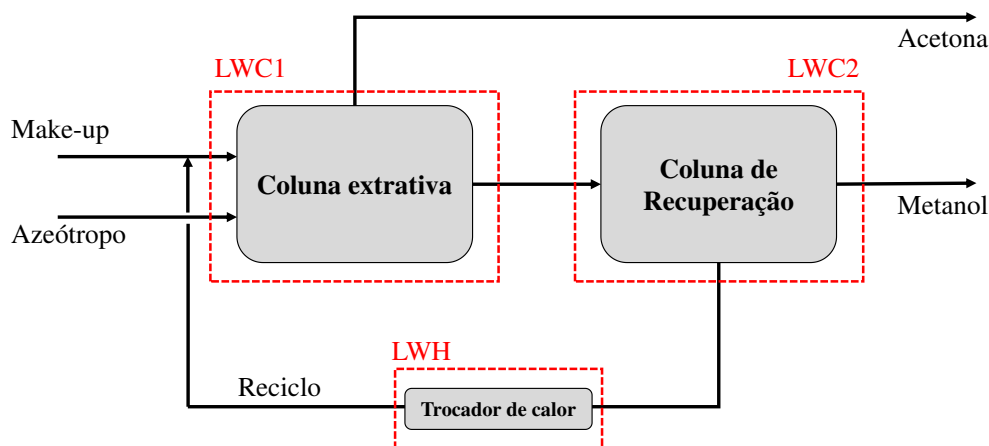


Figura 25: Esquema para avaliação termodinâmica rigorosa do processo de destilação extrativa.

Ao avaliar apenas a coluna extrativa, neste caso, calcular o valor de LWC1, é necessário observar que a adição do solvente causará em termos de eficiência termodinâmica, mais especificamente, notar que, apesar de se realizar um processo de destilação, a função de disponibilidade pode não aumentar, visto que na base da coluna é obtida uma mistura de solvente e componente intermediário. Em outras palavras, enquanto o calor adicionado ao refeedor da coluna tem como objetivo aumentar a função de disponibilidade, a adição do solvente para quebrar o azeótropo aumenta a irreversibilidade devido ao processo de mistura com o componente intermediário. Dependendo da condição operacional, a irreversibilidade causada pela presença do solvente pode resultar na redução da função de disponibilidade, e a eficiência termodinâmica deve ser calculada pela equação (3.23).

Analisando a coluna de recuperação, o que significa calcular LWC2, sempre será observado o aumento da função de disponibilidade, uma vez que se inicia com uma mistura e ao final são obtidas correntes de espécies com alto grau de pureza. Deste modo, o valor numérico do objetivo principal é sempre positivo, visto que a função de disponibilidade sempre terá seu valor aumentado e a eficiência termodinâmica deve ser calculada pela equação (3.24).

A análise individual das colunas extrativa e de recuperação explica em boa parte

porque do valor tão baixo da eficiência termodinâmica do processo de destilação extrativa; entretanto, não é suficiente para explicar o LW do processo global; de outra forma, a soma $LWC1 + LWC2$ é menor do que o LW calculado no item anterior.

Conforme descrito anteriormente, foi considerado que as temperaturas de entrada e saída do fluido de resfriamento usado nos condensadores são iguais, de modo que nenhum trabalho pode ser realizado a partir da carga térmica desses equipamentos. No caso do resfriador da corrente de base da coluna de recuperação, também foi adotada a premissa de igualdade entre as temperaturas de entrada e saída do fluido de resfriamento. Entretanto, nesse caso, o elemento de controle definido leva em consideração a corrente de processo (solvente quente e solvente frio), e a diferença entre a função de disponibilidade entre essas é negativa, o que significa trabalho perdido (LWH). Em outras palavras, é possível realizar mais trabalho com a corrente de base da coluna de recuperação que entra (solvente quente) no trocador, do que com a que sai (solvente frio).

A Tabela 7 apresenta os valores para eficiência termodinâmica (η), variação da função de disponibilidade (ΔB), trabalho perdido (LW) e trabalho equivalente (W_{eq}) para as colunas extrativa e de recuperação, e ainda, o trabalho perdido e a função de disponibilidade para o trocador de calor, para variação do teor de solvente. Na tabela, pode-se observar, para a coluna extrativa, que o valor da eficiência termodinâmica é atípico, o que é explicado pelo sinal da função de disponibilidade (negativo), conforme discutido no item 3.2.2. Do ponto de vista físico, o sinal negativo da eficiência termodinâmica para a coluna extrativa significa que é possível realizar mais trabalho com as correntes que estão entrando nessa coluna que com as correntes que estão saindo, ao se considerar essa coluna como uma máquina térmica perfeita, como já discutido no item 4.1.3. A maior irreversibilidade, no entanto, está associada à coluna extrativa devido a presença do solvente que acarreta no aumento do efeito de mistura nesta coluna.

Enquanto que a coluna de recuperação apresenta um valor de eficiência maior que o processo global. Este resultado pode parecer estranho, mas é explicado pelo trabalho perdido no trocador de calor que conecta as referidas colunas. Comparando-se as duas colunas, observa-se que a de recuperação apresenta eficiência termodinâmica quatro vezes maior do que a extrativa; um resultado explicado pela facilidade da separação na coluna de recuperação e pela adição de solvente na coluna extrativa. Como apresenta a Figura 24, a presença do solvente altera a volatilidade relativa das espécies que compõem o azeótropo, mas aumenta a irreversibilidade da coluna extrativa.

Tabela 7: Resultados da avaliação termodinâmica rigorosa para o processo de destilação extrativa.

x_{sol}^{NFSOL}	η	ΔB	LW	Weq	η_{c1}	ΔB_{c1}	LW_{c1}	Weq_{c1}	η_{c2}	ΔB_{c2}	LW_{c2}	Weq_{c2}
-	(%)	(Gcal/h)	(Gcal/h)	(Gcal/h)	(%)	(Gcal/h)	(Gcal/h)	(Gcal/h)	(%)	(Gcal/h)	(Gcal/h)	(Gcal/h)
0,30	4,2760	0,1822	4,0787	4,2609	-77448,2616	-0,0036	2,7570	2,7534	48,3738	0,7292	0,7782	1,5074
0,35	5,0629	0,1822	3,4164	3,5986	-16190,5392	-0,0132	2,1582	2,1450	46,5930	0,6773	0,7763	1,4536
0,40	5,5140	0,1822	3,1220	3,3042	-12024,8412	-0,0154	1,8733	1,8578	46,3360	0,6702	0,7762	1,4464
0,45	5,7256	0,1822	2,9999	3,1821	-14513,0050	-0,0118	1,7258	1,7140	47,0941	0,6914	0,7767	1,4681
0,50	5,7747	0,1822	2,9728	3,1550	-50838,8299	-0,0032	1,6476	1,6443	48,4732	0,7323	0,7784	1,5107
0,55	5,7301	0,1822	2,9974	3,1796	0,7833	0,0126	1,5994	1,6120	50,1210	0,7857	0,7819	1,5676
0,60	5,6296	0,1822	3,0541	3,2363	2,3054	0,0369	1,5635	1,6004	51,8397	0,8480	0,7878	1,6359
0,65	5,4852	0,1822	3,1392	3,3214	4,7597	0,0764	1,5285	1,6049	53,5570	0,9193	0,7972	1,7166
0,70	5,2938	0,1822	3,2592	3,4414	8,2030	0,1335	1,4938	1,6273	55,2535	1,0024	0,8118	1,8141
0,75	5,0434	0,1822	3,4297	3,6119	13,3326	0,2233	1,4515	1,6748	56,9024	1,1022	0,8348	1,9371

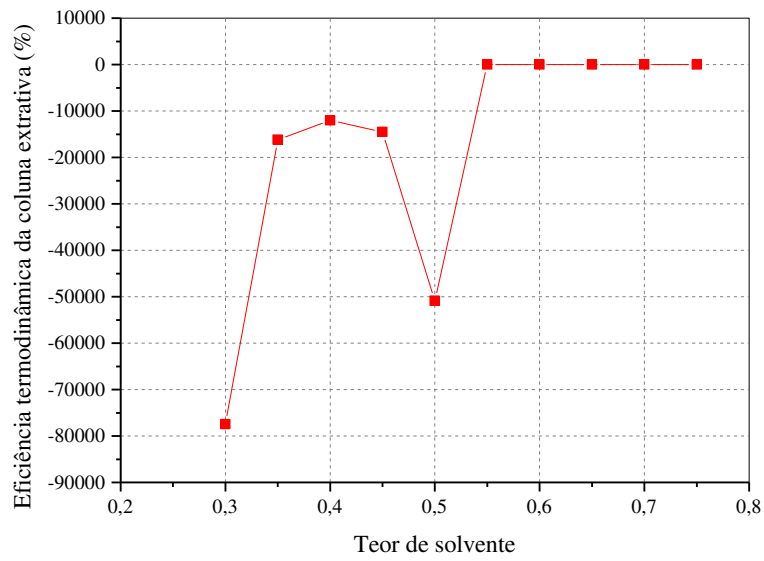
A varredura do teor de solvente foi aplicada, também, para avaliação rigorosa do processo de destilação extrativa. A Figura 26a apresenta o comportamento da eficiência termodinâmica para a coluna extrativa, enquanto que a Figura 26b, para coluna de recuperação.

As Figura 27 e Figura 28, a seguir, apresentam o comportamento do trabalho perdido e trabalho equivalente para o processo global, coluna extrativa e coluna de recuperação, respectivamente.

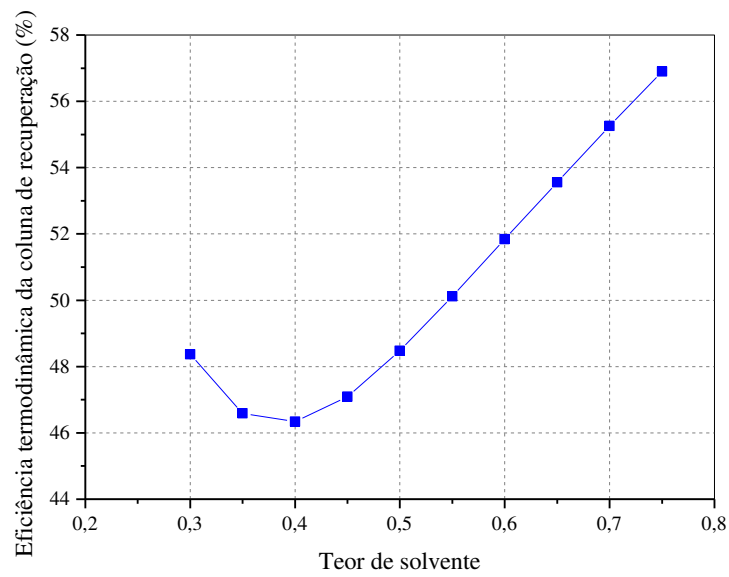
Observando-se a Figura 26a, pode-se verificar um comportamento atípico para eficiência termodinâmica da coluna extrativa, assim como exposto para o sistema benzeno/tolueno, no qual a eficiência apresenta resultados atípicos para o teor de solvente entre 0,45 e 0,55.

A eficiência termodinâmica para a coluna de recuperação, no entanto, apresenta um comportamento com significado físico bem definido, visto que, o aumento do teor de solvente, faz com que aumente a quantidade de solvente presente na alimentação desta, e portanto, uma maior quantidade de solvente puro é obtido como produto de base, em outras palavras, há um aumento da função de disponibilidade da corrente de produto de base, resultando em um aumento da variação da função de disponibilidade (ver Figura 29). E, embora o trabalho equivalente aumente, a eficiência termodinâmica, relação entre função de disponibilidade e trabalho equivalente, aumenta 20%.

O trabalho perdido do processo global, observado na Figura 27, apresenta comportamento inversamente proporcional a eficiência termodinâmica (ver Figura 26), o que já era esperado, visto que quando menor a parcela de trabalho que é perdida devido às irreversibilidades do processo, maior a eficiência termodinâmica. Além disso, pode-se verificar na mesma figura que o trabalho perdido da coluna extrativa varia de forma decrescente com o aumento do teor de solvente, o que pode ser explicado devido ao fato de que o aumento do teor de solvente tem influência na variação da função de disponibilidade (ver Figura 29), que se torna positiva, em um certo ponto (ponto de maior eficiência termodinâmica global), fazendo com que a função de disponibilidade aumente e o trabalho perdido diminua com o aumento do teor de solvente. Para coluna de recuperação, o trabalho perdido quase não varia com o teor de solvente, visto que não é uma variável de influência direta nessa etapa do processo.



(a)



(b)

Figura 26: Eficiência termodinâmica (a) da coluna extrativa e (b) da coluna de recuperação *versus* teor de solvente.

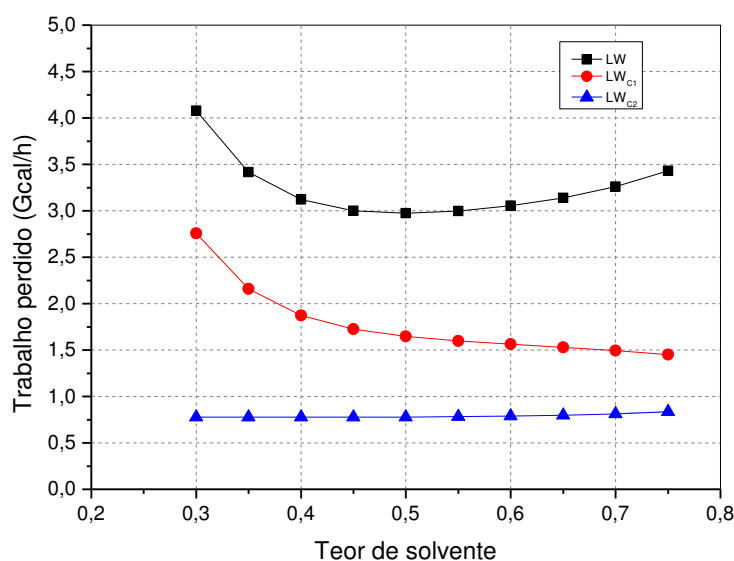


Figura 27: Trabalho perdido do processo global (LW), da coluna extrativa (LW_{C1}) e da coluna de recuperação (LW_{C2}) versus teor de solvente.

Para Denbigh (1956), conforme citado anteriormente, parece impossível apresentar uma definição para eficiência termodinâmica que seja igualmente satisfatória para função de disponibilidade positiva ou negativa, porém, o engenheiro conserva a liberdade de fazer o trabalho equivalente tão pequeno quanto possível. Assim, com base na avaliação individual das colunas e do trocador de calor, é possível avaliar onde ocorrem as maiores perdas de trabalho, sendo um parâmetro absolutamente bem definido, de sinal sempre positivo e interpretação física facilmente entendida, podendo ser usado para avaliação termodinâmica com intuito de quantificar a influência dos principais blocos sobre a eficiência do processo. A Figura 28 apresenta, em termos de porcentagem, as parcelas de trabalho perdido, considerando-se o teor de solvente que resulta na maior eficiência termodinâmica ($x_{SOL}^{NFSOL} = 0,5$).

Considerando-se o trabalho perdido global como 100% (Tabela 6), a partir da Figura 28 é possível perceber que a maior perda ocorre na coluna extrativa, o que já era esperado, e é explicado pela presença do solvente, como discutido anteriormente. Além disso, é possível observar que na coluna extrativa também se encontra a maior parcela de trabalho equivalente, quando comparada a coluna de recuperação, isto porque, quanto maior é a parcela de trabalho perdido, maior a necessidade de adicionar trabalho na forma de calor para obter a separação desejada.

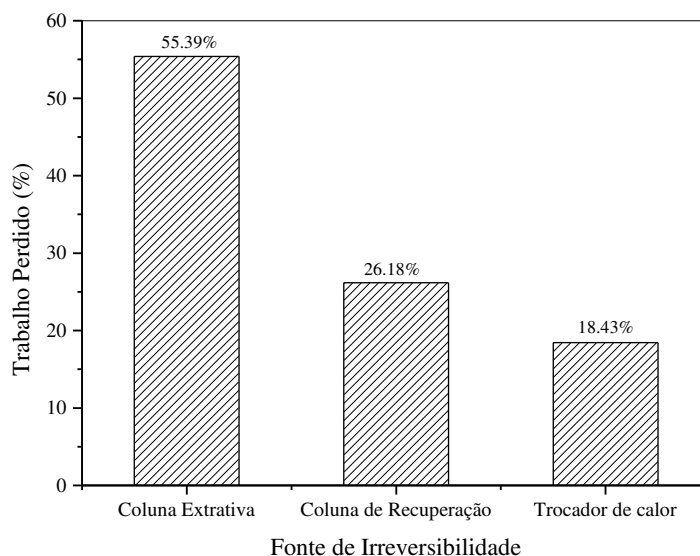


Figura 28: Parcelas de trabalho perdido em cada coluna e no trocador de calor do processo de destilação extrativa.

Com relação a variação da função de disponibilidade, como apresenta a Figura 29, o comportamento global da função de disponibilidade não sofre alterações significativas com a variação do teor de solvente, visto que a corrente de solvente não entra diretamente no cálculo do processo global. Por outro lado, pode-se verificar que para coluna extrativa a variação da função de disponibilidade varia tornando-se negativa, e partir do ponto de maior eficiência termodinâmica (teor de solvente = 0,5), passa a ser positiva e crescente, em outras palavras, a partir de 0,5, a vazão da corrente de mistura que deixa a base da coluna extrativa aumenta significativamente com o aumento do teor de solvente, fazendo com que a função de disponibilidade também aumente. O mesmo comportamento pode ser observado para coluna de recuperação, visto que a vazão de solvente na base da coluna, faz com que a variação da função de disponibilidade aumente.

O comportamento da variação do trabalho equivalente (W_{eq}), observado na Figura 30, é esperado, visto que considerando-se o processo global, o trabalho equivalente é calculado considerando-se a carga térmica dos refeedores da coluna extrativa e coluna de recuperação. No entanto, pode-se verificar na figura abaixo, que com o aumento do teor do solvente, há uma redução no trabalho equivalente da coluna extrativa e um aumento no trabalho equivalente da coluna de recuperação, o que pode ser explicado devido ao fato de que uma maior quantidade de solvente na coluna extrativa (maior teor de solvente), promove uma maior facilidade na quebra do azeótropo, enquanto que para coluna de recuperação, o aumento na quantidade de solvente faz com que a carga térmica

desta aumente.

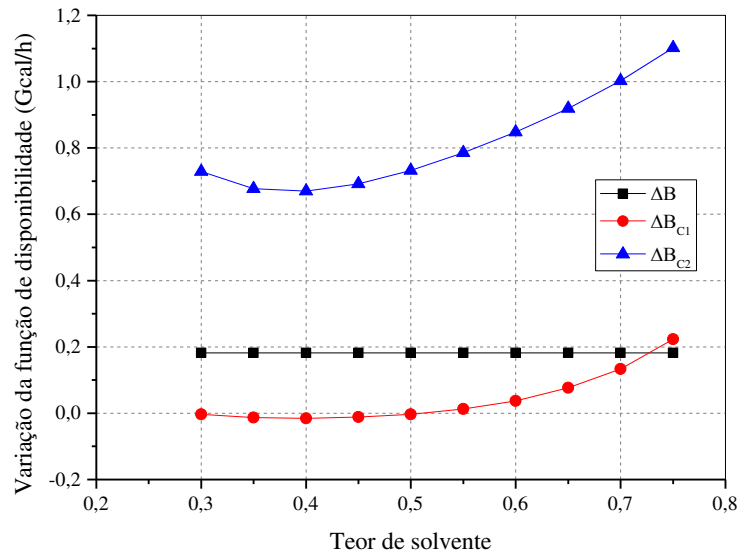


Figura 29: Variação da função de disponibilidade global (ΔB), da coluna extrativa (ΔB_{C1}) e da coluna de recuperação (ΔB_{C2}).

A partir da análise das fontes de irreversibilidades do processo é possível identificar o potencial de trabalho disponível no trocador de calor que conecta as duas colunas, mas que nesse trabalho não foi usado, ou seja, fica claro que, do ponto de vista termodinâmico, o trocador de calor pode ser aproveitado para promover o pré-aquecimento da corrente de azeótropo, como já é feito na intensificação de processos sem qualquer consideração termodinâmica.

Além disso, com a avaliação de cada coluna e do trocador de calor, considerando-se como parâmetro o trabalho perdido, pode-se obter uma abordagem termodinâmica do processo de destilação extrativa, no entanto, não é uma abordagem na qual o parâmetro pode ser denominado como eficiência e que caracteriza o processo global, na verdade, é uma avaliação individual do resultado obtido para a eficiência do processo global. Tendo isso em vista, no capítulo a seguir, serão propostos novos cálculos de eficiência termodinâmica para o processo de destilação.

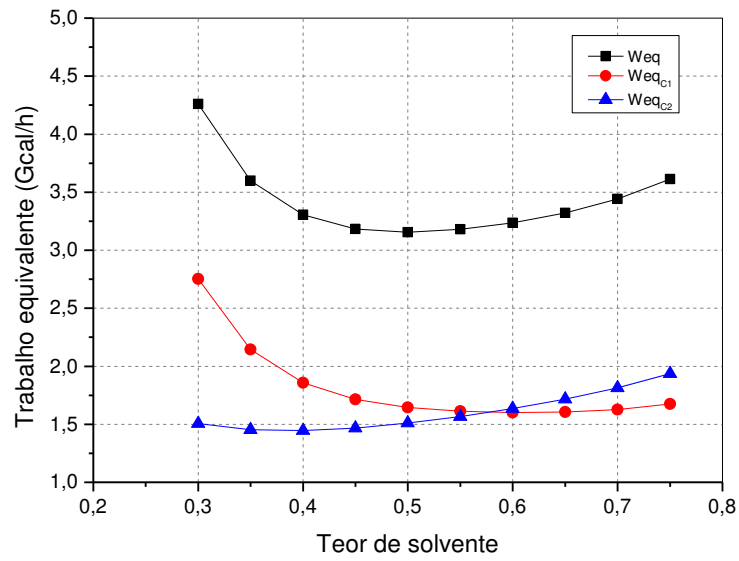


Figura 30: Trabalho equivalente do processo global (Weq), da coluna extrativa (Weq_{C1}) e da coluna de recuperação (Weq_{C2}) versus teor de solvente.

Nova Proposta de Cálculo de Performance

5. Capítulo 5: Nova Proposta de Cálculo de Performance

Como discutido nos capítulos anteriores, a eficiência termodinâmica ainda se trata de uma variável de difícil entendimento do ponto de vista físico, se considerarmos a existência do sinal negativo como resultado da mesma (HENLEY E SEADER, 1981; SEIDER *et al.*, 2017; SOUTO *et al.*, 2018). De modo que ao comparar um processo com eficiência positiva e um processo com eficiência negativa não é possível obter conclusão alguma se for avaliada de forma individual.

Neste capítulo é apresentada uma nova proposta de cálculo de performance de processos de destilação.

5.1 Ineficiência Termodinâmica

Apesar de ser uma variável indicada como parâmetro para avaliação termodinâmica desde 1956 por Denbigh e Nevers e Seader (1980), e, mais recentemente por Souto *et al.* (2018), o trabalho perdido não se trata de uma comparação ao ideal, assim como eficiências relacionadas ao consumo energético de processos, pois o ideal será um trabalho perdido nulo.

Dessa forma, este capítulo expõe uma nova variável para avaliação termodinâmica de processos de destilação, denominada ineficiência termodinâmica (ι), com a qual é possível obter uma relação entre o trabalho perdido e o trabalho realizado sobre o sistema a partir da carga térmica do refeedor (W_{eq}), ou seja, uma relação de quanto se perde a partir do que é necessário no processo para promover a separação. A equação de ineficiência termodinâmica é dada pela equação (5.3):

$$\iota = \frac{LW}{W_{eq}} \quad (5.3)$$

Na equação (5.3), LW é o trabalho perdido devido às irreversibilidades do processo, e pode ser calculado pela equação (3.22), enquanto, W_{eq} representa o trabalho real realizado sobre o sistema, o qual pode ser calculado considerando-se o trabalho equivalente já discutido no item 3.2.2. Neste caso, a forma de calcular a ineficiência será sempre a mesma dada na equação (5.3), porém a influência da variação da função de disponibilidade, seja positiva ou negativa, aparece no cálculo do trabalho perdido.

A Figura 31 apresenta, a variação da função de disponibilidade (ΔB), trabalho equivalente (W_{eq}) e trabalho perdido (LW) para o cálculo de ineficiência conforme a variação do sinal da variação da função de disponibilidade.

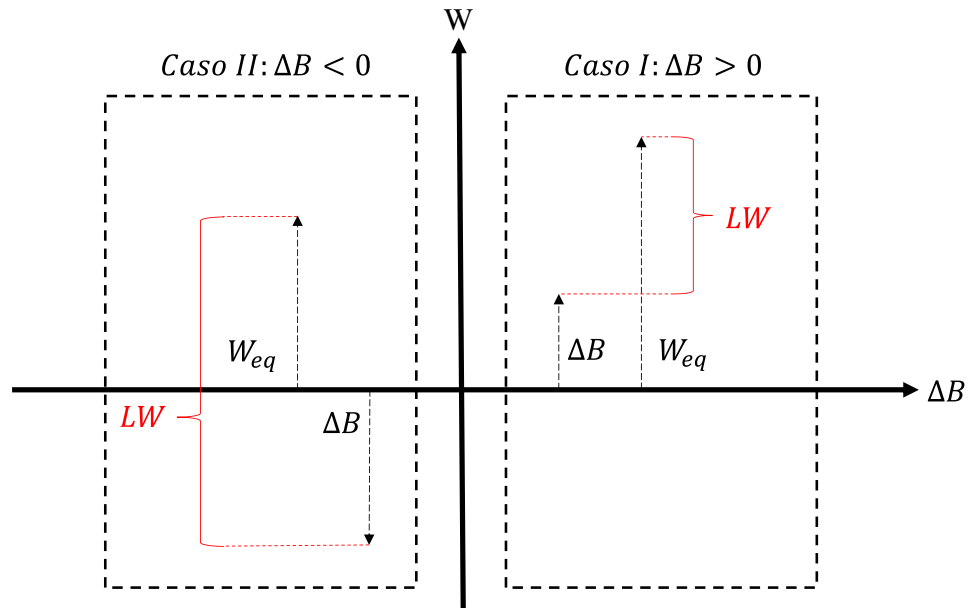


Figura 31: Ineficiência termodinâmica conforme o sinal da variação da função de disponibilidade.

Avaliando-se matematicamente a Figura 31, pode-se notar que o lado direito do eixo da variação da função de disponibilidade corresponde aos valores positivos para este parâmetro, $\Delta B > 0$. No Caso I, apresenta-se um processo no qual a função de disponibilidade das correntes de saída do processo é maior que aquelas que entram no processo, ou seja, existe um valor mínimo de trabalho necessário para promover a separação (ΔB), no entanto o mesmo não é suficiente para promover a separação, fazendo com que seja necessária a adição de calor ao refeedor para promover trabalho sobre o sistema (W_{eq}), que é dado pela equação (3.26). Como, o trabalho equivalente é a soma do trabalho perdido (LW) com o trabalho mínimo (ΔB) (ver equação 3.26), tem-se que o trabalho perdido dado por:

$$LW = W_{eq} - \Delta B \quad (5.4)$$

Calculando-se a ineficiência termodinâmica para o Caso I, tem-se que a mesma terá sempre um valor menor que 100%, visto que, nessa condição, o trabalho equivalente será maior que o trabalho perdido.

Observando, agora, o lado esquerdo da Figura 31, é possível verificar o caso em que $\Delta B < 0$. O Caso II representa um processo no qual, considerando-se uma abordagem ideal, seria possível extrair trabalho útil do processo, visto que é possível realizar mais trabalho com as correntes que entram no processo do que com aquelas de produto. Porém, considerando-se uma abordagem real, no qual há a necessidade de inserir trabalho na

forma de calor no refeedor, tem-se que o trabalho perdido será a soma da variação da função de disponibilidade com a adição de trabalho do refeedor conforme apresenta a equação (5.5).

$$\begin{aligned} LW &= W_{eq} - (-\Delta B) \\ LW &= W_{eq} + \Delta B \end{aligned} \tag{5.5}$$

Na condição exposta no Caso II, o cálculo da ineficiência termodinâmica resulta em um valor maior que 100%, visto que, o trabalho perdido será maior que o trabalho equivalente. Ou seja, processos nos quais a variação da função de disponibilidade é menor que zero serão intrinsecamente ineficientes, visto que, além de perder o trabalho útil da variação de função de disponibilidade das correntes, o trabalho realizado sobre o sistema a partir do calor adicionado ao refeedor, é, também, perdido.

Considerando-se, agora, a influência da variação da função de disponibilidade no cálculo do trabalho perdido, a equação da ineficiência (equação (5.3)) pode ser reescrita nas formas apresentadas na Tabela 8, com a qual é possível avaliar a relação entre a variação da função de disponibilidade e o trabalho equivalente.

Tabela 8: Influência da variação da função de disponibilidade no cálculo da ineficiência termodinâmica.

Variação da função de disponibilidade	Ineficiência termodinâmica
$\Delta B > 0$	$\iota = \frac{LW}{W_{eq}} = \frac{W_{eq} - \Delta B}{W_{eq}} = 1 - \frac{\Delta B}{W_{eq}}$
$\Delta B < 0$	$\iota = \frac{LW}{W_{eq}} = \frac{W_{eq} + \Delta B}{W_{eq}} = 1 + \frac{\Delta B}{W_{eq}}$

Observando-se fisicamente a equação (5.3), é importante discutir ainda três pontos importantes:

- **Variação da função de disponibilidade igual a zero ($\Delta B = 0$).** Significa que o trabalho perdido é igual ao trabalho equivalente ($LW = W_{eq}$), fazendo com que a ineficiência termodinâmica seja igual a 100%. Nesta condição, a literatura não apresenta cálculos para eficiência termodinâmica, visto que, são abordados casos para $\Delta B > 0$ e $\Delta B < 0$;
- **Trabalho perdido igual a zero ($LW = 0$).** Significa que não há irreversibilidades no processo, fazendo com que o trabalho equivalente seja igual a variação da função de disponibilidade ($\Delta B = W_{eq}$), quando $\Delta B > 0$ (caso

contrário não é possível, pois W_{eq} torna-se negativo), o qual trata-se de um processo ideal, fazendo com que a ineficiência seja 0% e a eficiência seja 100% considerando-se a equação (3.24);

- **Trabalho equivalente igual a zero ($W_{eq} = 0$).** Significa dizer que nenhum trabalho é adicionado ao processo a partir da inserção de calor no refeedor, ou seja, a carga térmica do refeedor é zero, de forma que, se $\Delta B < 0$, tem-se que $LW = \Delta B$, ou seja, é um processo impossível de acontecer no ponto de vista real, visto que nenhum trabalho precisa ser adicionado para que a separação ocorra assemelhando o processo ao que acontece considerando-se uma membrana perfeita.

5.1.1 Destilação Convencional

Neste item será avaliada a proposta de cálculo de performance para o processo de destilação convencional considerando-se, para o fluxograma, as mesmas especificações definidas na Tabela 2. Os cálculos para ineficiência termodinâmica (ι) serão abordados, também, do ponto de vista dos parâmetros envolvidos neste cálculo, ou seja, variação da função de disponibilidade (ΔB), trabalho perdido (LW) e trabalho equivalente (W_{eq}).

A partir da observação da Tabela 9 pode-se avaliar o comportamento dos parâmetros termodinâmicos supracitados de acordo com a variação da temperatura da corrente de alimentação entre 70 e 120°C. Em relação aos termos intrínsecos: função de disponibilidade, trabalho perdido e trabalho equivalente, os mesmos já foram apresentados na Tabela 4.

Na Figura 32 pode-se verificar o comportamento da ineficiência termodinâmica (ι) com a variação da temperatura da corrente de alimentação. Como pode ser visto na referida figura, a ineficiência aumenta em torno de 1,5%, enquanto a temperatura varia entre 70 e 92°C, de forma que a mistura da corrente de alimentação está na fase líquida, no entanto, ao atingir a temperatura para transição de fase, e no caso, tornar-se uma mistura de líquido + vapor, a variação da ineficiência passa por um crescimento exponencial de aproximadamente 7%, voltando a 1% quando a corrente de alimentação atinge a fase vapor.

O comportamento supracitado é justificado pelo fato de que, enquanto a variação de temperatura não provoca a mudança de fase da mistura, tem-se a variação “apenas” do calor sensível, no entanto, quando a mistura se encontra parcialmente vapor, existe uma

outra parcela de calor associada a função de disponibilidade da corrente de alimentação semelhante ao calor latente para componentes puros.

Tabela 9: Avaliação da ineficiência termodinâmica para o processo de destilação convencional.

Temperatura da corrente de alimentação (°C)	ι (%)
70	99,59
72	99,66
74	99,74
76	99,83
78	99,91
80	100,00
82	100,09
84	100,19
86	100,29
88	100,39
90	100,50
92	101,06
94	103,50
96	105,95
98	108,67
100	109,31
102	109,39
104	109,47
106	109,56
108	109,65
110	109,74
112	109,84
114	109,93
116	110,03
118	110,13
120	110,24

No tocante a Figura 32, é possível ainda verificar que, embora a temperatura da corrente de alimentação provoque uma redução no trabalho equivalente (ver Figura 18), o que deveria fazer com que a ineficiência também fosse menor, não é o que acontece, pois, embora o trabalho empregado para promover a separação esteja diminuindo, a variação da função de disponibilidade aumenta negativamente (ver Figura 19), pois a capacidade de realizar trabalho da corrente de alimentação está aumentando, sendo somada ao trabalho perdido.

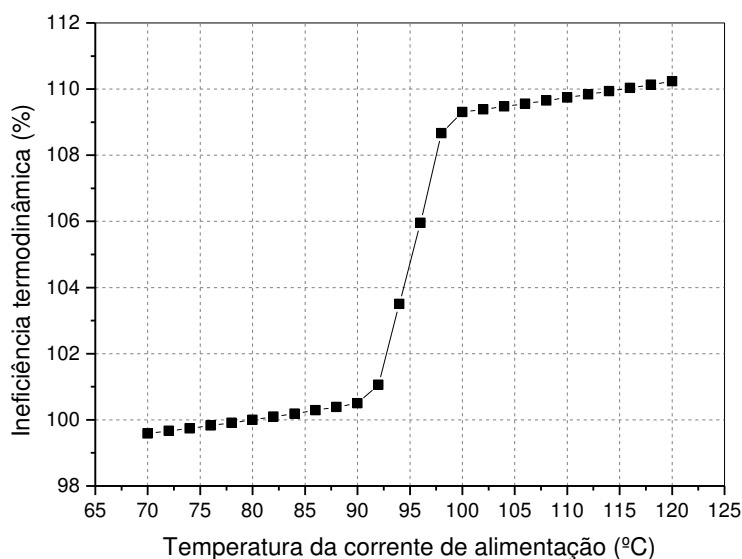


Figura 32: Ineficiência termodinâmica versus temperatura da corrente de alimentação.

Comparando-se a eficiência termodinâmica (ver Figura 17) e ineficiência termodinâmica (ver Figura 32), é possível perceber que utilizando-se a ineficiência termodinâmica pode-se obter resultados coerentes do ponto de vista físico, no qual os o comportamento dos parâmetros intrínsecos é bem definido, diferente do uso do parâmetro de eficiência termodinâmica definido por Seider *et al.* (2017), com a qual não pode-se comparar dois resultados quando ocorre a variação da função de disponibilidade entre os eixos positivo e negativo, visto que, a eficiência termodinâmica torna-se negativa.

Além disso, observando-se as Tabelas 4 e 9, para os valores de eficiência e ineficiência termodinâmica, respectivamente, é possível constatar que, quando a primeira é zero (na condição de $\Delta B = 0$), a segunda é igual a 100%.

Com o objetivo de avaliar a relação entre a variação da função de disponibilidade e o trabalho equivalente, a Figura 33 apresenta o comportamento dessa relação (em porcentagem) com a variação da temperatura da corrente de alimentação. Na referida figura é possível observar o quanto o processo real assemelha-se ao processo ideal, visto que o trabalho equivalente é aquele empregado de fato para promover a separação e a variação da função de disponibilidade é o trabalho ideal (mínimo) para promover a separação. Além disso, com a Figura 33 é possível ver, de fato, que não significa que um processo que reduz o trabalho necessário para promover a separação esteja reduzindo a ineficiência termodinâmica, pois, existe a influência da função de disponibilidade, neste caso, para corrente de alimentação da mistura, a qual está aumentando significativamente,

visto que esta passa do estado líquido para o estado vapor, com o qual é possível realizar mais trabalho útil se comparado a condição anterior.

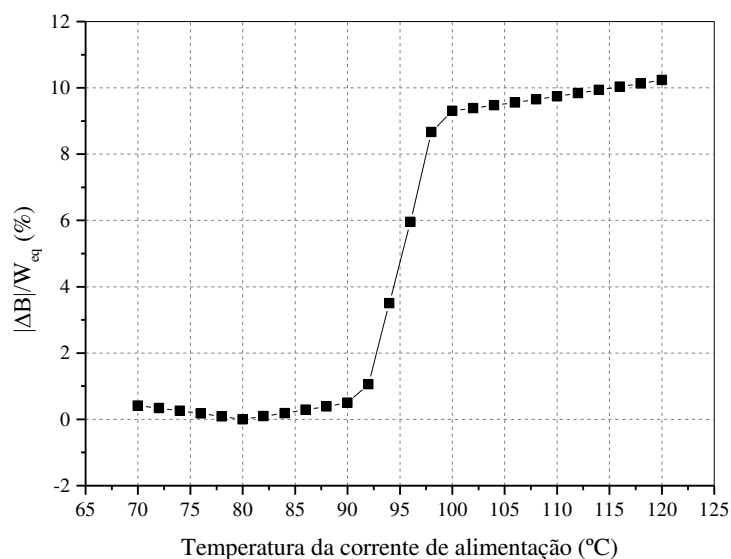


Figura 33: Razão entre o módulo da variação da função de disponibilidade e trabalho equivalente *versus* temperatura da corrente de alimentação.

5.1.2 Destilação Extrativa

O novo parâmetro de performance termodinâmica proposto foi aplicado, também, para o processo de destilação extrativa, considerando-se o fluxograma apresentado no item 4.2.1.

Conforme apresenta a Figura 34, a ineficiência termodinâmica alcança o ponto operacional de menor ineficiência termodinâmica no teor de solvente igual a 0,5, o qual trata-se do mesmo ponto encontrado para maior eficiência termodinâmica. Além disso, nota-se que, a ineficiência termodinâmica varia entre 94 e 96% quando se considera o processo global.

A Tabela 10 apresenta os valores de ineficiência termodinâmica para o processo global, coluna extrativa e coluna de recuperação, considerando-se o ponto ótimo de menor ineficiência global.

Comparando-se os resultados de eficiência termodinâmica global (Tabela 6) e das colunas extrativa e de recuperação (. Na tabela, pode-se observar, para a coluna extrativa, que o valor da eficiência termodinâmica é atípico, o que é explicado pelo sinal da função de disponibilidade (negativo), conforme discutido no item 3.2.2. Do ponto de vista físico,

o sinal negativo da eficiência termodinâmica para a coluna extrativa significa que é possível realizar mais trabalho com as correntes que estão entrando nessa coluna que com as correntes que estão saindo, ao se considerar essa coluna como uma máquina térmica perfeita, como já discutido no item 4.1.3. A maior irreversibilidade, no entanto, está associada à coluna extrativa devido a presença do solvente que acarreta no aumento do efeito de mistura nesta coluna.

Enquanto que a coluna de recuperação apresenta um valor de eficiência maior que o processo global. Este resultado pode parecer estranho, mas é explicado pelo trabalho perdido no trocador de calor que conecta as referidas colunas. Comparando-se as duas colunas, observa-se que a de recuperação apresenta eficiência termodinâmica quatro vezes maior do que a extrativa; um resultado explicado pela facilidade da separação na coluna de recuperação e pela adição de solvente na coluna extrativa. Como apresenta a Figura 24, a presença do solvente altera a volatilidade relativa das espécies que compõem o azeótropo, mas aumenta a irreversibilidade da coluna extrativa.

Tabela 7), com os resultados de ineficiência termodinâmica expostos na Tabela 10, é possível observar que a ineficiência termodinâmica, embora apresente valores maiores que 100%, é uma variável de fácil entendimento do ponto de vista físico, pois, assim como a avaliação do trabalho perdido para as colunas extrativa e de recuperação da Figura 27 apresentou maior contribuição de irreversibilidades na coluna extrativa, esta é a que apresenta maior ineficiência termodinâmica se comparada a coluna de recuperação.

Tabela 10: Resultados para ineficiência termodinâmica.

Parâmetros	Global	C1	C2
ι (%)	94,23	100,20	51,53

Ao avaliar cada bloco do fluxograma do processo de destilação extrativa, neste caso, calcular o valor da ineficiência termodinâmica para a coluna extrativa, exposto na Figura 35a, e, para a coluna de recuperação, Figura 35b, é possível notar que ambas diminuem o valor da ineficiência termodinâmica com o aumento do teor de solvente.

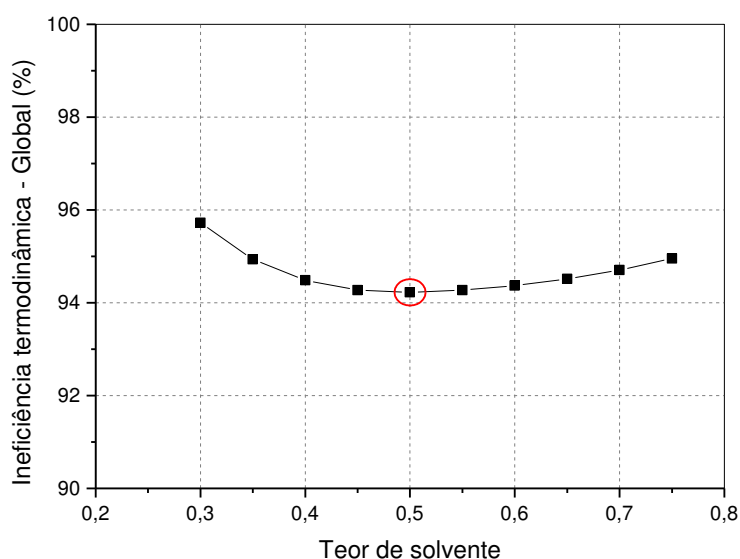


Figura 34: Ineficiência termodinâmica para o processo global.

Para coluna extrativa, conforme a Figura 35a, a ineficiência termodinâmica diminui com o aumento do teor de solvente, visto que, com o aumento do teor de solvente há uma alteração na volatilidade relativa da mistura de alimentação que resulta em uma maior facilidade em separar a mistura. Em outras palavras, o aumento do teor de solvente, reduz o trabalho perdido nesta coluna (ver Figura 27) e reduz, também, o trabalho adicionado

na forma de calor no refeedor da coluna (ver Figura 30).

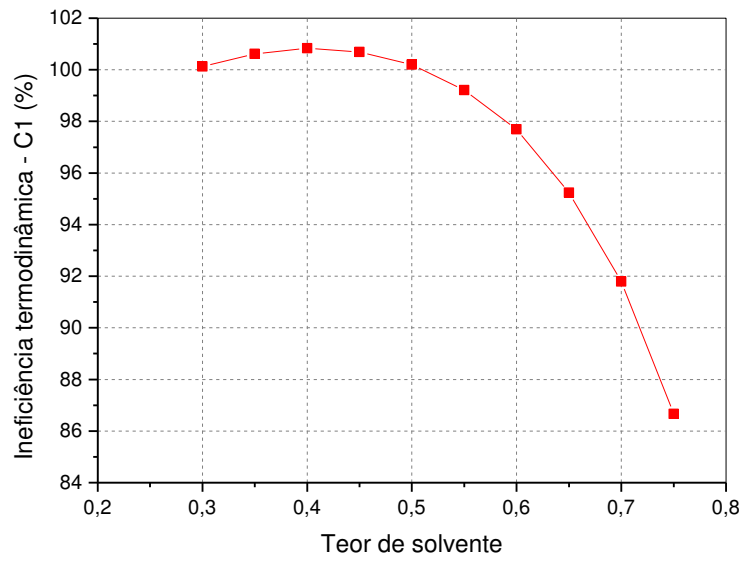
Para a coluna de recuperação, a explicação é a mesma já exposta no item 4.2.3 para o aumento da eficiência termodinâmica desta coluna com o aumento do teor de solvente, visto que, o trabalho perdido permanece praticamente constante e há uma redução no trabalho equivalente.

Comparando-se o comportamento da eficiência termodinâmica para a coluna extrativa (Figura 26a) e o comportamento da ineficiência termodinâmica (Figura 35a), é possível notar que enquanto a eficiência termodinâmica apresenta valores negativos (atípicos), e um comportamento fora do padrão em alguns pontos da variação do teor de solvente; a ineficiência termodinâmica apresenta um comportamento fisicamente bem definido, com resultados que variam entre 87 e 102%. Estes resultados de ineficiência caracterizam um processo intrinsecamente ineficiente, o que é justificado pelo fato de que no processo de separação da coluna extrativa ocorre a alimentação de uma corrente de mistura e a obtenção de apenas um produto puro, sendo o outro produto (de base), uma mistura do componente menos volátil e solvente, aumentando assim a entropia de mistura de diminuindo a função de disponibilidade desta corrente.

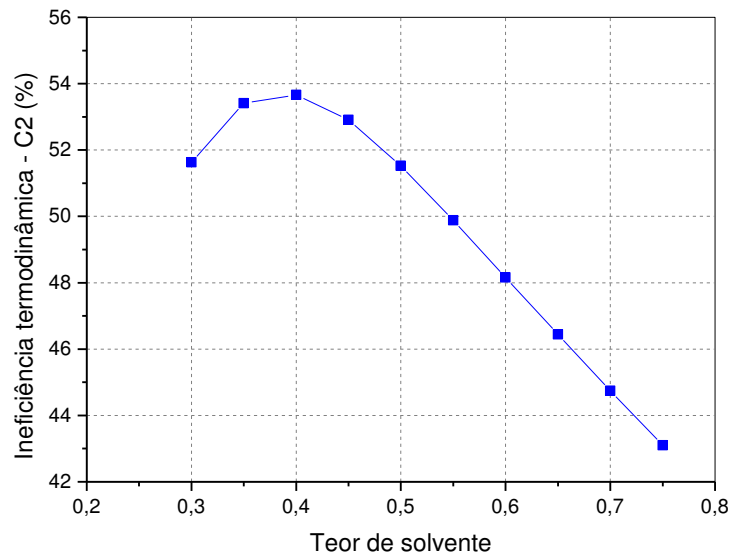
É importante, ainda, destacar que a partir do valor de teor de solvente em que a variação da função de disponibilidade é menor que zero (ver Figura 29), a ineficiência da coluna extrativa passa a ser maior que 100% caracterizando o Caso II da Figura 31.

Para coluna de recuperação, o comportamento da ineficiência termodinâmica (ver Figura 35b) é o inverso do comportamento obtido para eficiência termodinâmica (ver Figura 26b), visto que além de tratar-se de um processo de separação convencional, dentro das condições avaliadas para a variação do teor de solvente, o processo não alcança valores negativos para a variação da função de disponibilidade, em outras palavras, a função de disponibilidade das correntes que deixam o processo são maiores que aquelas que entram no processo.

Fazendo-se uma comparação entre o processo global, a coluna extrativa e a coluna de recuperação, conforme a Figura 36, é possível notar que apenas a coluna extrativa trata-se de um processo no qual não ocorre a separação de uma mistura em dois produtos praticamente puros, diferente do processo global e do processo que ocorre na coluna de recuperação, o que justifica o fato de que somente a coluna extrativa apresenta resultados de variação de função de disponibilidade menor que zero, e, ineficiência termodinâmica maior que 100%.



(a)



(b)

Figura 35: Ineficiência termodinâmica para (a) coluna extrativa e (b) coluna de recuperação.

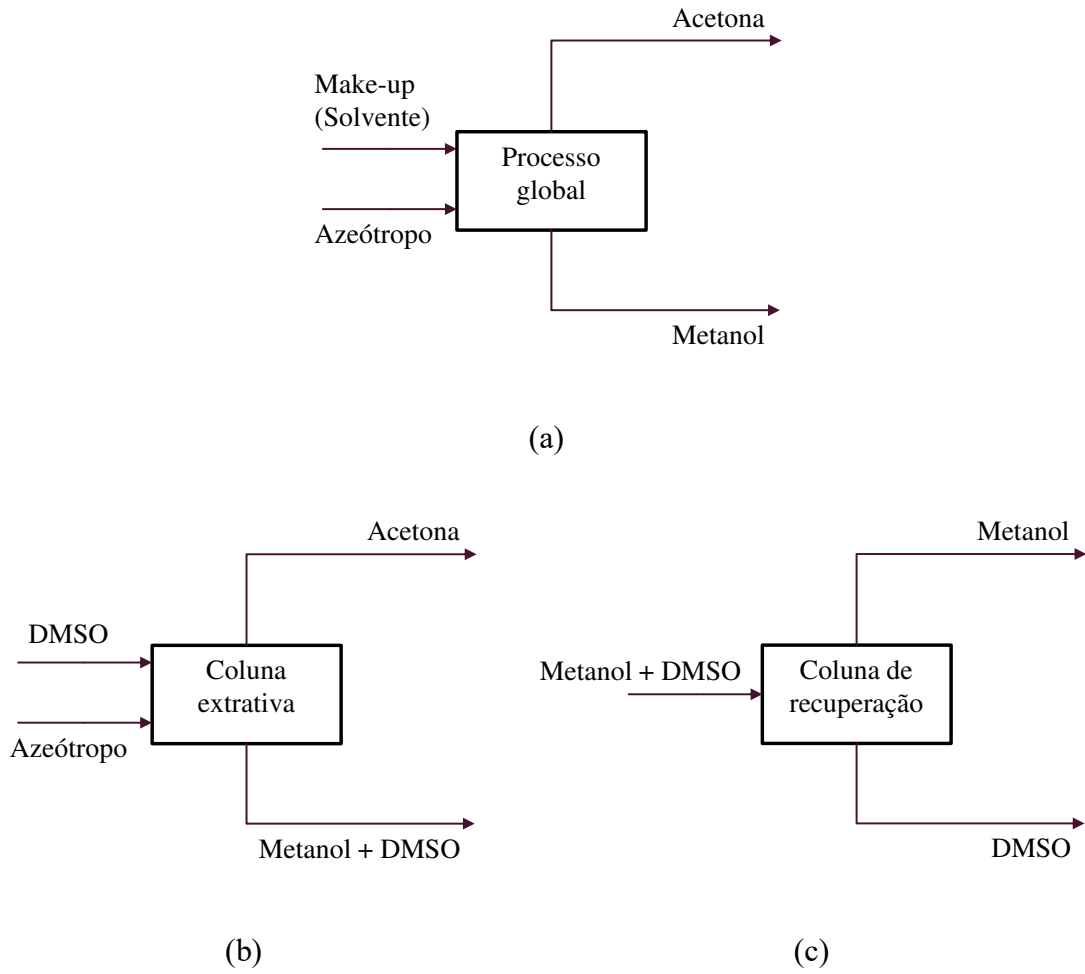


Figura 36: Diagrama de blocos para (a) processo global, (b) coluna extrativa e (c) coluna de recuperação.

Conclusões e Sugestões para Trabalhos

Futuros

6. Capítulo 6: Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Este trabalho apresentou uma avaliação crítica da performance termodinâmica para colunas de destilação na forma de eficiência exergética e eficiência termodinâmica, além de expor de forma didática os conceitos de exergia, disponibilidade e função de disponibilidade, os quais são, muitas vezes, tratados como sinônimos de forma errônea, visto que a primeira deve considerar o equilíbrio térmico e mecânico com um estado de referência, o segundo, equilíbrio térmico, mecânico e químico com um estado de referência e por último, disponibilidade pode ser referenciada a qualquer estado de referência.

A aplicação de uma avaliação termodinâmica para o processo de destilação convencional permite averiguar a existência de valores atípicos para eficiência termodinâmica para um sistema de separação simples, os quais não devem ser atribuídos à presença do solvente, para o caso da destilação extrativa.

O cálculo individual das fontes de irreversibilidade para o caso da destilação extrativa faz com que sejam identificadas as contribuições de cada equipamento na parcela de trabalho perdido, no entanto, com os valores somente de eficiência termodinâmica não é possível obter uma comparação de desempenho, visto que valores negativos são obtidos devido a maior capacidade de realizar trabalho útil a partir da corrente de alimentação, se comparada a capacidade dos produtos, considerando-se uma máquina térmica ideal.

Além disso, é proposto um novo cálculo de performance para avaliação termodinâmica de processos de destilação: a ineficiência termodinâmica, com a qual é possível avaliar processos de destilação sem que os mesmos apresentem valores negativos. A ineficiência termodinâmica aborda o quanto de trabalho é perdido a partir da energia que é inserida para realização de trabalho no processo.

Tanto para destilação convencional quanto para destilação extrativa, seja considerando-se o processo global ou cada coluna em separado, os resultados são fisicamente coerentes, apresentando comportamento bem definido quando considera-se a variação da temperatura de alimentação daquela e, a variação do teor de solvente para esta.

Para o processo global e para coluna de recuperação do processo de destilação extrativa, os resultados de ineficiência variam entre 0 e 100%, no entanto, para a coluna extrativa, existe uma variação de ineficiência maior que 100% devido às

irreversibilidades associadas a esse processo, incluindo a quebra do azeótropo, a inserção do solvente que resulta maior efeito de mistura e, a separação obtida caracterizada por um produto puro (acetona) e uma mistura (metanol + DMSO).

Sendo assim, o novo parâmetro de performance termodinâmica, a ineficiência termodinâmica, a qual pode ser utilizada para avaliação de processos de destilação do ponto de vista termodinâmico, apresentou resultados satisfatórios do ponto de vista físico, visto que além de variar sempre positivamente, consiste em uma variável de fácil entendimento.

Para aplicações em trabalhos futuros, os seguintes tópicos poderão ser considerados utilizando-se esta tese como ponto de partida:

- Verificar se existe uma relação entre a eficiência termodinâmica e a ineficiência termodinâmica para variação positiva ou negativa da função de disponibilidade;
- Aplicar da ineficiência termodinâmica para otimização do processo, variando número de estágios, estágio de alimentação da coluna e condição térmica da corrente de alimentação;
- Aplicar a ineficiência para outras misturas azeotrópicas;
- Ampliar a avaliação termodinâmica para processos de destilação com integração térmica;
- Aplicar da ineficiência termodinâmica para processos de destilação termicamente acoplado e de parede dividida;
- Aplicar a ineficiência termodinâmica para processos reativos.

Referências

Referências

Abdollahi-Demneh, F.; Moosavian, M. A.; Omidkhah, M. R.; Bahmanyar, H. Calculating Exergy in Flowsheeting Simulators: A Hysys Implementation. *Energy*, v. 36, 2011.

Abushwreb, F.; Elakrami, H.; Emtir, M. Recovery of Aromatics from Pyrolysis Gasoline by Conventional and Energy-integrated Extractive Distillation. In the Proceedings of European Symposium on Computer Aided Process Engineering, 2007.

Al-Muslim, H.; Dincer, I. Thermodynamic Analysis of Crude Oil Distillation Systems. *International Journal of Energy Research*, v. 29, 2005.

Anozie, A. N.; Osuolale, F. N.; Osunleke, A. S. Exergy Analysis of Binary Plate Distillation Column Operations, *Int. J. Exergu*, v. 6, n. 5, p. 715 – 728, 2009.

Araújo, A. C. B. Análise Exergética como Ferramenta para Otimização do Processo de Destilação. Dissertação de mestrado (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2002.

Arifin, S.; Chien, L. Design and Control of an Isopropyl Alcohol Dehydration Process via Extractive Distillation Using Dimethyl Sulfoxide as an Entrainer. *Ind. Eng. Chem. Res.* v.47, 2008.

Benyounes, H.; Shen, W.; Gerbaud, V. Entropy Flow and Energy Efficiency Analysis of Extractive Distillation with a Heavy Entrainer. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 53, p. 4778-4791, 2014.

Brito, K.D.; Cordeiro, G.M.; Figueirêdo, M.F.; Vasconcelos, L.G.S.; Brito, R.P. Economic Evaluation of Energy Saving Alternatives in Extractive Distillation Process. *Computers and Chemical Engineering*, v. 93, 2016.

Brito, K.D.; Figueirêdo, M.F.; Ramos, W.B.; Brito, R.P. Thermodynamic Efficiency and Remixing Effect on Thermally Coupled Extractive Distillation Sequence. *AIChE*, 2014.

Brito, R.P. Processo de Destilação Extrativa: Modelagem Dinâmica, Simulação e Avaliação de Nova Configuração. 202 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas,

1997.

Cerci, Y. The Minimum Work Requirement for Distillation Processes. *Exergy, an International Journal*, v. 2, 2002.

Chaintreau, A. Simultaneous Distillation–Extraction: from Birth to Maturity. *Flavour Fragr. J.*, v. 16, 2001.

Cornelissen, R. L. Thermodynamics and Sustainable Development – The Use of Exergy Analysis and the Reduction of Irreversibility. University of Twente, Amsterdam, The Netherlands, 1997.

Demirel, Y. Retrofit of Distillation Columns Using Thermodynamic Analysis, *Separation Sciences and Technology*, v. 17, 2006.

Demirel, Y. Thermodynamic Analysis of Separation Systems, *Separation Science and Technology*, v. 39, n. 16, 2004.

Demirel, Y. Thermodynamic Analysis. *Arab J Sci Eng.*, v. 38, 2013.

Denbigh, K.G. The second-law efficiency of chemical processes. *Chemical Engineering Science*. v.6, n.1, 1956.

Dincer, I.; Rosen, M. A. *Exergy. Energy, Environment and Sustainable Development*, Elsevier, 2013.

Engelein, H. K.; Skogestad, S. Selecting Appropriate Control Variables for Heat-Integrated Distillation System with Prefractionator, *Comput, Chemical Engineering*, v. 28, 2004.

Figueirêdo, M. F.; Brito, K.D.; Ramos, W.B.; Vasconcelos, L. G. S.; Brito, R. P. Optimization of the Design and Operation of Extractive Distillation Process. *Separation Science and Technology*, v.50, pp. 2238-2247, 2015b.

Figueirêdo, M.F.; Brito, K.D.; Wagner, B.R.; Vasconcelos, L.G.S.; Brito, R.P. Effect of Solvent Content on the Separation and Energy Consumption of Extractive Distillation Columns. *Chemical Engineering Communications*, v. 202, 2015a.

Flores, O.A.; Cárdenas, J.C.; Hernández, S.; Rico-Ramírez, V. Thermodynamic Analysis of Thermally Coupled Distillation Sequences. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.42, 2003.

Gorák, A.; Olujic, Z. *Distillation: Equipment and Process*. Elsevier, 2014.

Gray, T. D. An Introduction to Exergy and its Evaluation Using Aspen Plus, A report submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree master of science. Department of Chemical Engineering College of Engineering, Kansas State University, Kansas, 2019.

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, 2009.

Gundersen, T. An Introduction to The Concept of Exergy and Energy Quality, Department of Energy and Process Engineering Norwegian University of Science and Technology Trondheim, Norway, Version 4, 2011.

Haragovisc, M.; Mizsey, P. A Novel Application of Exergy Analysis: Lean Manufacturing Tool to Improve Energy Efficiency and Flexibility of Hydrocarbon Processing. *Energy*, v. 77, 2014.

Henley E.J.; Seader, J.D. *Equilibrium-stage Separation Operations in Chemical Engineering*. New York: Wiley, 1981.

Khalili-Garakani, A.; Ivakpour, J.; Kasiri, N. A New Search Space Reduction Method Based on Exergy Analysis for Distillation Columns Synthesis. *Energy*, v. 116, 2016.

Kiss, A.A.; Rewagad, R.R. Energy Efficient Control of a BTX Dividing-Wall Column. *Computers and Chemical Engineering*, v. 35, p. 2896-2904, 2011.

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

Kotas, T. J. Exergy Concepts for Thermal Plant. *Int. J. Heat & Fluid*, v. 2, n. 3, 1980.

-
- Kotas, T. J. *The Exergy Method of Thermal Plant Analysis*. Krieger, 2ed, 1985.
- Li, L.; Tu, Y.; Sun, L.; Hou, Y.; Zhu, M.; Gou, L.; Li, Q. e Tian, Y. Enhanced Efficient Extractive Distillation by Combining Heat-Integrated Technology and Intermediate Heating. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2016.
- Long, N.V.D., Lee, M. Optimal Retrofit Design of Extractive Distillation Toenergy Efficient Thermally Coupled Distillation Scheme. *AIChE J.* v. 59, 2013.
- Luyben, W. L. *Distillation Design and Control Using Aspen Simulation*, 2ed, AIChE and John Wiley & Sons, New York, 2013.
- Luyben, W. L. Effect of Solvent on Controllability in Extractive Distillation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, 2008.
- Luyben, W. L.; Chien, I. *Design and Control of Distillation Systems for Separating Azeotropes*, John Wiley & Sons, New York, 2010.
- Luyben, W.L. The Impact of Process Diversity on Distillation Column Control, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 1987.
- Mangili, P. V. Thermoeconomic and Environmental Assesment of Pressure-swing Distillation Schemes for the Separation of Di-n-propyl ether and N-propyl alcohol. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, v. 148, 2020.
- Modesto, M.; Nebra, S. A.; A Proposal to Calculate the Exergy of Non Ideal Mixtures Ethanol-Water Using Properties of Excess. 14th European Biomass Conference, 2005.
- Moussa, L. S. *Análise Termodinâmica de Colunas de Destilação Visando à Otimização Energética*, Masters Dissertation, UNICAMP, Campinas, São Paulo, 2001.
- Nevers, N. de. Seader, J. D. Lost Work: A Measure of Thermodynamic Efficiency. *Energy*, v. 5, 1980.
- Nguyen, N.; Demirel, Y. Using Thermally Coupled Reactive Distillation Columns in Biodiesel Production. *Energy*, v. 36, 2011.
- Querino, M. V.; Machado, R.A.F.; Marangoni, C. Energy and Exergetic Evaluation of The

Multicomponent Separation of Petrochemical Naphtha in Falling Film Distillation Columns. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 36, n. 3, 2019.

Querol, E.; Gonzalez-Regueral, B.; Perez-Benedito, J. *Practical Approach to Exergy and Thermo-economic Analyses of Industrial Processes*, Springer, 2013.

Rocco, M. V.; Colombo, E.; Sciubba, E.; *Advances in exergy analysis: a novel assessment of the extended exergy accounting method*, *Applied Energy*, v. 113, 2014.

Sato, N. *Chemical Energy and Exergy: An Introduction to Chemical Thermodynamics for Engineers*, Elsevier, 2004.

Seader, J.D.; Henley, E.J.; Roper, D.K. *Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations*. 3ed, Wiley, 2011.

Seider, W. D.; Lewin, D. R.; Seader, J. D.; Widagdo, S.; Gani, R. Ng, K. M. *Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Design*, Wiley, 4ed, 2017.

Smith, J. M.; Van Ness, C.; Aboott, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. Tradução Eduardo Mach Queiroz, Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, LTC, 7ed, Rio de Janeiro, 2007.

Souto, R. M. L. O.; Farias Neto, G. W.; Araújo, F. S.; Figueirêdo, M. F.; Ramos, W. B.; Brito, K. D.; Brito, R. P. *Rigorous Thermodynamic Evaluation of the Extractive Distillation Process*, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 133, p. 195 – 203, 2018.

Speight, J. G. *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill, 6ed, 2005.

Sun, L.; Chang, X.; Zhang, Y.; Li, J. Li, Q. *Reducing Energy Consumption and CO₂ Emissions in Thermally Coupled Azeotropic Distillation*. *Chemical Engineering Technology*, v. 33, n. 3, 2011.

Tamuzi, A.; Kasiri, N.; Khalili-Garakani, A. *Design and Optimization of Distillation Column Sequencing For NG Fractionation Processes*. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v, 76, 2020.

Tsatsaronis, G.; Czielsa, F. Thermoeconomics, In Encyclopedia of Physical Science and Technology, 2003.

Waltermann, T.; Schlueter, S.; Benfer, R.; Knoesche, C.; Górak, A.; Skiborowski, M. Model Discrimination for Multicomponent Distillation – A Geometrical Approach for Total Reflux, v. 92, 2020.

Wu, Y. C.; Hsu P. H-C.; Chien I-L. Critical Assessment of the energy-saving potential of an extractive dividing-wall column. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 52, p. 5384 – 5399, 2013.

Zargarzadeh, M.; Karimi, I. A.; Alfadala, H. Olexan: A Tool for Online Exergy Analysis, 17th European Symposium on Computer Aided Process Engineering, 2007.

Zhang, X.; Cai, L.; Chen, T. Energetic and Exergetic Investigations of Hybrid Configurations in an Absorption Refrigeration Chiller by Aspen Plus. Process, v. 7, n. 609, 2019.

Apêndices

Apêndices

Apêndice I – *Artigo Publicado na Revista “Chemical Engineering Research and Design”*.

Rigorous thermodynamic evaluation of the extractive distillation process

Rivana Mabel Lucena Oliveira Souto, Gilvan Wanderley Farias Neto, Fabricia Sales de Araújo, Marcella Feitosa de Figueiredo, Wagner Brandão Ramos, Karoline Dantas Brito, Romildo Pereira Brito

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

Abstract

The extractive distillation process has received special attention from researchers due to its high energy consumption and low thermodynamic efficiency. However, the thermodynamic performance has been approached in the literature in a superficial way and it is common to affirm that intensifying processes increases the thermodynamic efficiency without presenting quantitative results. The main objective of this work is to determine the operational conditions that result in maximum thermodynamic efficiency of the extractive distillation process (global optimum). Thus, the process was divided into three blocks in order to identify the irreversibility sources. The results show that the use of a solvent to enable the separation is the main cause of the low thermodynamic efficiency of the extractive distillation process, and depending on the chemical system and the operating condition, negative values for the extractive column are observed. In order to make the thermodynamic analysis more didactic, implementing the use of individually and globally calculated lost work is proposed, which allows for identifying and quantifying, as well as where to act in order to increase the thermodynamic efficiency of the separation. The azeotropic binaries used as case studies consisted of ethanol (ETOH), water (H₂O), acetone (ACET) and methanol (METOH), while the solvents used to promote separation were ethylene glycol (EG) and dimethyl sulfoxide (DMSO), respectively.

Keywords: Extractive distillation, Availability, Exergy, Irreversibility, Thermodynamic Efficiency.

1. Introduction and Problem Statement

Distillation is by far the most widely used and studied separation process. However, due to its low thermodynamic efficiency, it is responsible for a large part of the energy consumption in an industrial plant, so that the thermodynamic evaluation of distillation columns plays a fundamental role in engineering the separations. The thermodynamic analysis not only takes into account the amount of energy being inserted in the process, but also the way this energy is being used to promote separation (Seider et al., 2017).

Energy consumption is even more critical for separating mixtures, including azeotropes or close boiling components. Methods such as extractive or azeotropic distillation, pressure swing, pervaporation and hybrid methods (a combination of the previous methods) have been used to perform these separations. However, until now, extractive distillation is still the best choice to be used on an industrial scale (Marquez et al., 2013).

Two distillation columns are used in the extractive distillation process, as shown in the flowchart (PFD) of Figure 1. In the first column (called the extractive column), the contact between the solvent and the azeotropic mixture occurs and the azeotropic "break" occurs, while solvent recovery occurs in the second column (called the recovery column), which is fed back into the first column. In the conventional form (also called direct sequence) of extractive distillation, the lighter component is removed at the top and the solvent along with the heavier component moves to the column base, and are then sent to a solvent recovery column. Since there is a loss of some amount of solvent in both top products, a make-up stream is used to replenish the lost solvent.

With regard to optimizing the energy consumption of the extractive distillation process, Figueirêdo et al. (2015a, 2015b) recently included a new parameter to evaluate the extractive distillation process: the solvent content. This parameter corresponds to the solvent liquid composition of its feed stage. Once the number of stages of each column is specified, the authors proposed a systematic procedure that makes use of this parameter to find the range of all possible solutions, which necessarily includes the global optimum point of operation in terms of energy consumption (variable response): the first law from the thermodynamic point of view. An evaluation of solvent content simultaneously considers two variables that dictate the separation feasibility and the energy consumption of an extractive distillation process: the reflux ratio (R) of the extractive column and the

solvent flowrate (S). However, the procedure proposed by these authors was not used to verify if the energy is being used efficiently: the second law from the thermodynamic point of view.

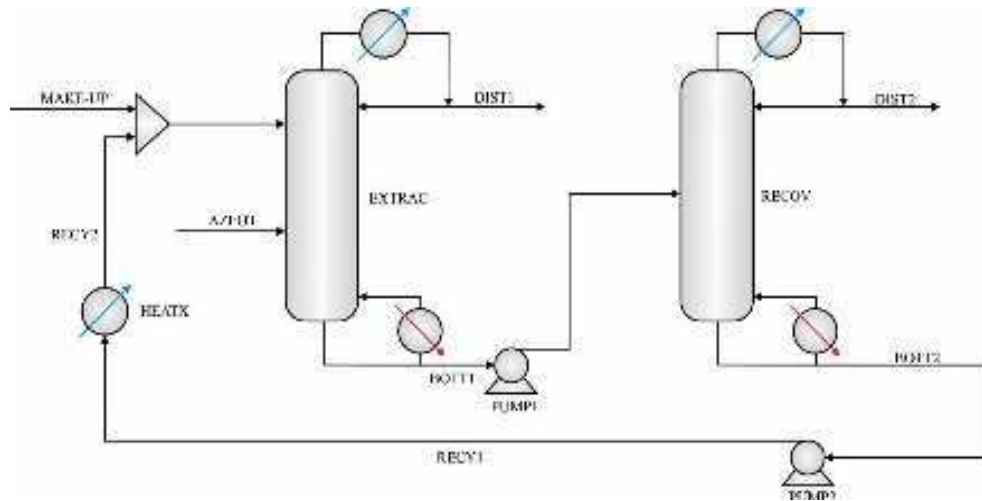


Figure 1 – Simplified process flow diagram of the extractive distillation process.

Work on the extractive distillation process that correlates energy consumption and thermodynamic efficiency only affirms a high or low thermodynamic efficiency when comparing conventional processes with intensification processes (Guerra et al., 2008; Brito et al. and Grutzner, 2017; Bravo-Bravo et al., 2010; Kiss et al., 2012). In Guerra et al. (2008), the authors state that thermal coupling can result in thermodynamic efficiencies between 30 and 40%, without making it clear for which of the two columns these values were obtained. However, the most common is the assertion that process intensification increases thermodynamic efficiency, however, without presenting quantitative results (Bravo-Bravo et al., 2010; Kiss and Rewagad, 2011; Kiss et al., 2012). In addition, there is no physical interpretation of the intrinsic factors of thermodynamic efficiency such as lost work, equivalent work, minimum work and entropy production along with their respective physical senses (Aurangzeb and Jana, 2016; Blahusiak et al., 2016; Kim, 2016; Haragovics and Mizsey, 2014; Brito et al., 2014; Benyounes et al., 2014; Sun et al., 2011; Guerra et al., 2009).

The main objective of this work is to determine the operational conditions that result in the maximum overall thermodynamic efficiency of the extractive distillation process, as well as the influence of each column on the process performance as a whole.

In order to achieve these objectives, the procedure of Figueirêdo et al. (2015a, 2015b) was implemented, yet modified to obtain results from the thermodynamic analysis point of view. In order to rigorously evaluate some atypical results, for example negative thermodynamic efficiency, it was necessary to address intrinsic factors of the separation such as lost work, equivalent work, minimum work and availability function. No works with negative results were found in the consulted literature, for the thermodynamic efficiency of distillation columns, nor an individual evaluation of the columns that compose the extractive distillation process.

The azeotropic binaries used as case studies were ethanol (ETOH), water (H₂O), acetone (ACET) and methanol (METOH), while the solvents used to promote separation were ethylene glycol (EG) and dimethyl sulfoxide (DMSO), respectively. In terms of identification, system I consists of ETOH-H₂O-EG, and system II of ACET-METOH-DMSO.

2. Availability function, Equivalent Work, Lost Work and Thermodynamic Efficiency

In order to evaluate the effectiveness of a thermodynamic analysis, it is important to note that this equation is based on the work of Henley and Seader (1981), Seader et al. (2011) and Seider et al. (2017).

In the calculations involving the combination of the first and the second law of thermodynamics to determine the thermodynamic efficiency of a process, the scheme shown in Figure 2 in which Q and W represent heat and axis work are respectively employed, while T_0 and T_i are respectively the temperature of a heat source (or heatsink) of an infinite medium and the temperature of a finite heat source (or heatsink). From this principle, Q_0 refers to heat transferred from an infinite medium to the system or from the system, and Q_i are the amounts of heat transferred from heat reservoirs to the system or from the system.

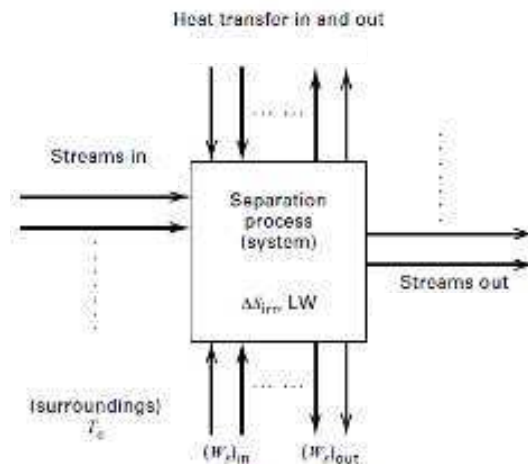


Figure 2 – General separation system (Adapted from Seader et al., 2011).

For a continuous steady-state process, the first and second laws of thermodynamics are given by Equations (1) and (2): energy balance and entropy balance, respectively. Combining the first and second laws results in Equation (3), where $B = H - T_0S$.

$$\sum_{out} (nH + Q_i + W_s) - \sum_{in} (nH + Q_i + W_s) = 0 \quad (1)$$

$$\sum_{out} \left(nS + \frac{Q_i}{T_i} \right) - \sum_{in} \left(nS + \frac{Q_i}{T_i} \right) = \Delta S_{irr} \quad (2)$$

$$\sum_{in} \left[nB + Q_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) + W_s \right] - \sum_{out} \left[nB + Q_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) + W_s \right] = LW \quad (3)$$

In Equations (1), (2) and (3), H and S are enthalpy and entropy, respectively. According to Equation (1), energy is conserved, while the right-hand side of Equation (2) is only zero for a reversible process; otherwise, the left-hand side is positive due to irreversibilities of the process. The availability balance does have a term, LW , which is a measure of irreversibility; when the lost work is zero (LW), the process is reversible, and Equation (3) can be used to determine the maximum or minimum energy requirements to cause a change in availability.

The thermodynamic availability, A , commonly referred to as the exergy, is referenced to a dead state at T_0 and P_0 . In contrast, the availability function, B , can be referenced to any state and is not an absolute quantity. However, when evaluating a

process, only the change (from state 1 to state 2) in availability or availability function, ΔA or ΔB , respectively, is important. In the second-law of process analysis, we will normally use ΔB , as presented in Equation (4).

$$\Delta B = \Delta H_{1 \rightarrow 2} - T_0 \Delta S_{1 \rightarrow 2} \quad (4)$$

In Equation (3), all work input increases the availability of material flowing through the process; however, only a portion of heat transferred into a system (like a distillation column) is available to increase the availability of flowing streams, because the heat is degraded by a coefficient equal to $(1 - T_0/T_i)$, and this is the main source of LW .

Comparing a distillation column with a thermal machine, as shown in Figure 3, makes it possible to convert heat to work, given by Equation (5); considering that a distillation column functions as a thermal machine which absorbs heat from the reboiler at a high temperature, and rejects heat in the condenser at a lower temperature. The work that could be performed from the heat added to the referent is called equivalent work, whereas the equivalent work for the condenser is zero, since it is normally assumed that the temperature of the condenser heat sink is equal to Infinite medium temperature.

$$W_{eq} = \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) Q_i \quad (5)$$

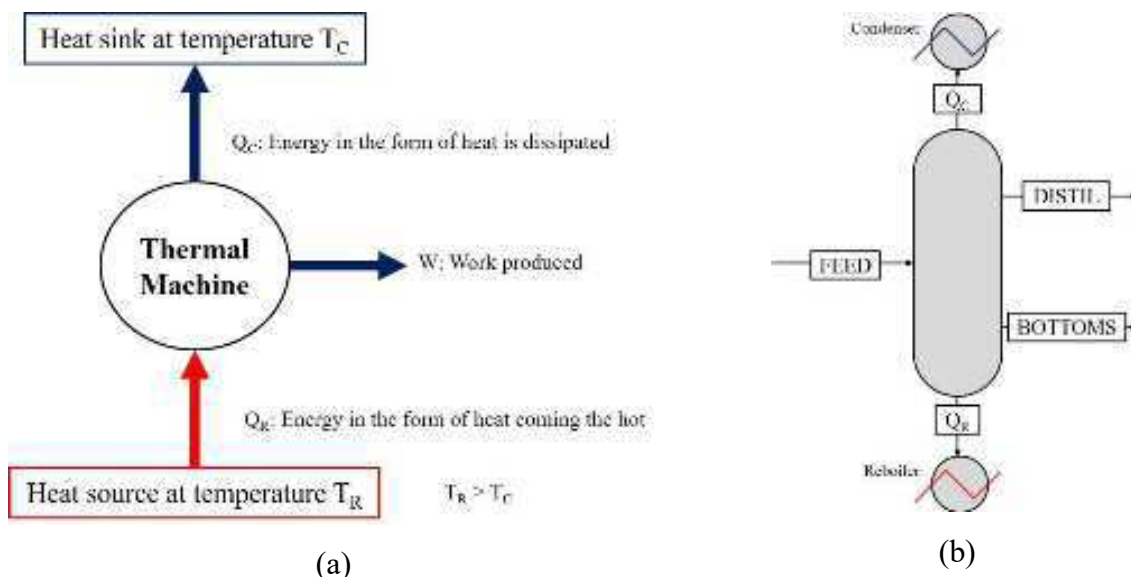


Figure 3 - Flowchart of a (a) thermal machine and (b) distillation column as a thermal machine.

Substituting the definitions of the availability function, lost work and equivalent

work in Equation (3), and considering that there is no work by or on the process, we obtain Equation (6a). The negative sign in the term ΔB of Eq. (6a) is due to the fact that this term is commonly written out-in, because the availability of the separation products is generally greater than food. It is interesting to emphasize that it is at this point that the extractive column diverges from this generality, as will be presented later.

$$-\Delta B + W_{eq} = LW \quad (6a)$$

$$\Delta B = W_{eq} - LW \quad (6b)$$

By rewriting Equation (6a) in the form of Equation (6b), it can be seen that ΔB physically expresses the minimum amount of work required to promote separation, W_{min} , since this term is the difference between the work that could be carried out by the heat added to the reboiler and the work that is lost due to the irreversibilities, and which therefore is not useful for separation.

For Denbigh (1956), it seems impossible to present a definition for thermodynamic efficiency that is equally satisfactory for either positive or negative availability function. However, Seider et al. (2017) state that the thermodynamic efficiency of an operation or process depends on the main objective and the work lost to achieve that goal.

In continuous chemical processes involving reactors, separators, heat exchangers and axis working devices, the main objective is to increase or decrease the availability function of the streams within the system boundaries.

According to Seader et al. (2017), the main objective of the distillation process (because it is a separation process) is given by the negative of the availability function variation of the streams involved in the process, $(-\Delta B)$. If $(-\Delta B)$ is positive, which occurs when there is a decrease in the availability function for the process streams, the thermodynamic efficiency must be calculated by Equation (7). If $(-\Delta B)$ is negative, which means an increase in the availability function of the process streams, the thermodynamic efficiency is given by Equation (8).

$$\eta = \frac{-\Delta B - LW}{-\Delta B} \quad (7)$$

$$\eta = \frac{-\Delta B}{-\Delta B - LW} \quad (8)$$

The application of Equation (8) always results in positive efficiency equal to or less than 100%, since the main objective is negative and the lost work is always greater than or equal to zero. On the other hand, Equation (7) can lead to negative values, which are the results of a process in which the lost work is greater than the absolute value of the main objective; in other words, the availability of the product streams is less than the availability of the feed streams. The extractive column, depending on the operating conditions, is an example of a process with negative efficiency.

3. Modeling and Simulation

The PFD presented in Figure 1 was implemented with the Aspen Plus[®] program using the *RadFracTM* routine for both distillation columns; moreover, total condensation was assumed in each column, leading to no vapour production in the product. The phase equilibrium (VLE) was represented by the thermodynamic model NRTL and UNIQUAC for systems I and II, respectively. Table 1 presents the operating conditions for systems I (Figueirêdo et al., 2015b) and II (Luyben, 2008).

Table 1 - Data for implementing flowcharts for systems I and II.

Parameters	System I		System II	
	C1	C2	C1	C2
Number of stages	24	15	37	17
Pressure (atm)	1	1	1	1
Loss of load along the column (atm)	0.30	0.20	0.30	0.15
Azeotrope feed flowrate (kmol/h)	100	-	540	-
Feed stage solvent	4	-	4	-
Feed stage azeotrope	11	-	24	-
Feed stage recovery column	-	5	-	8
Azeotrope feed temperature (K)	313.15	-	320.15	-
Molar fraction of the most volatile component in the azeotrope	0.85	-	0.50	-
Molar fraction of solvent in the makeup stream	1	-	1	-

The implemented thermodynamic optimization criterion was the maximization of η . For this, the equations previously described (item 2) were included from Figueirêdo et al. (2015a, 2015b); more specifically, the equations for calculating the following response variables: thermodynamic efficiency (η), lost work (LW), equivalent work (W_{eq}), entropy production (ΔS_{irr}) and availability function (W_{min}).

The Aspen Plus® Design Spec/Vary tool was used to obtain solvent content and product streams specifications. For the extractive column (C1), the considered restrictions were the purity of the most volatile component at the top of the column (x_{comp1}^{D1}), the fraction recovered of the same component (Rec_{comp1}^{D1}) and the solvent content, x_{solv} . For the recovery column (C2), the constraints are the purity of the intermediate component at the top of the column (x_{comp2}^{D2}) and its recovered fraction (Rec_{comp2}^{D2}). In order to reach the restrictions of column C1, the manipulated variables were: reflux ratio (R1), solvent flowrate (S) and distillate flowrate (D1). In the case of column C2, the manipulated variables were: reflux ratio (R2) and distillation flowrate (D2).

After the development of the first step, scanning of the solvent content in C1 (x_{SOL}^{NFSOL}), position of the azeotrope feed stage (NFAZE), position of the solvent feed stage (NFSOL) and position of the feed stage of column C2 (NFC2) were performed using the Aspen Plus® Sensitivity Analysis tool. The interval for the analysis of these variables was defined based on the convergence of the simulation, which depends on the previously defined specifications.

The use of the procedure generates a matrix whose dimensions depend on the number of cases evaluated during the sensitivity analysis. Each row in the matrix is a combination of the variables that were considered (x_{SOL}^{NFSOL} , NFAZE, NFSOL, NFC2) and each column in this array provides the value of the desired response variables (for example: $R1$, $R2$, S , $D1$, $D2$, η , LW , W_{eq} , ΔS_{irr} , W_{min}), which allows to identify the operational condition that results in the best thermodynamic efficiency.

Figure 4 presents the procedure of Figueirêdo et al. (2015a, 2015b) adapted for thermodynamic evaluation and optimization of the extractive distillation process.

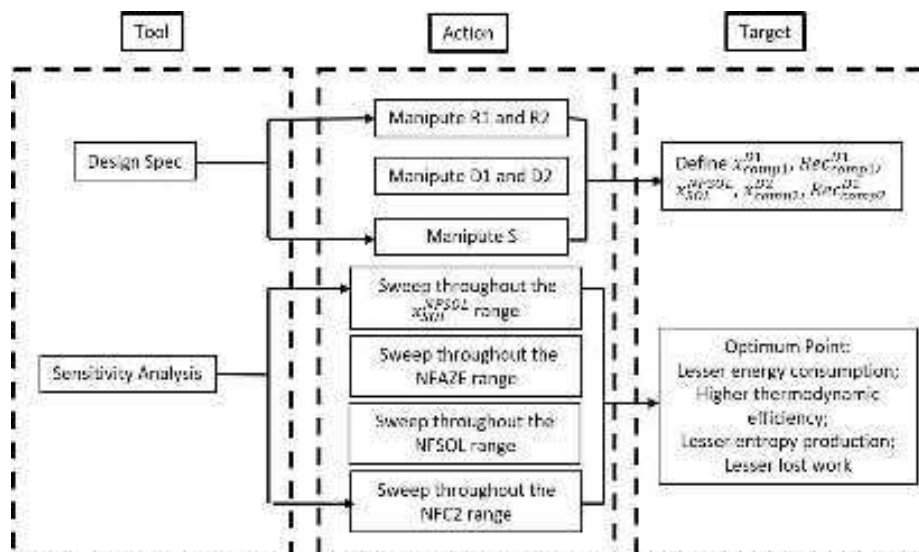


Figure 4 - Procedure of Figueirêdo et al. (2015a, 2015b) adapted for thermodynamic evaluation.

A thermodynamic evaluation following the optimization procedure of Figueirêdo et al. (2015a, 2015b) was performed for the overall process and for each column separately and considering both systems so that these evaluations result in data matrices that will be used to analyze the optimum thermodynamic points of the process, as well as to identify the irreversibility sources of the process.

4. Overall Thermodynamic Efficiency Evaluation of the Extractive Distillation Process

Figure 5 shows the suitability of the extractive distillation process to the scheme of Figure 2 for system II, where the extractive distillation process may be observed within a single black box, and the azeotrope is separated into the more volatile and less volatile components without the necessity of the solvent, since the make-up stream flow is despicable in relation to the others.

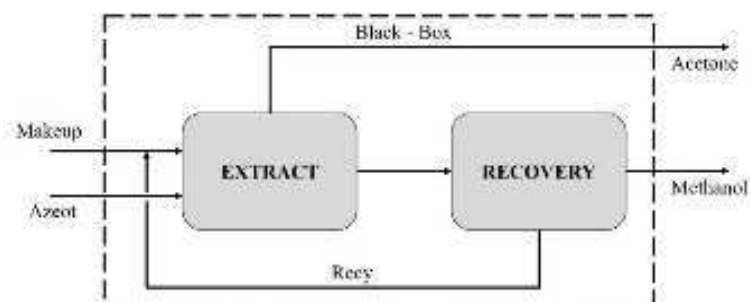


Figure 5 – Black-box of the extractive distillation process.

Tables 2 and 3 present part of the matrices obtained for systems I and II, respectively, where the same operating point may be verified with higher thermodynamic efficiency (η), and it also refers to lower entropy production (ΔS_{irr}), the lowest lost work (LW) and the lowest equivalent work (W_{eq}).

The term referring to the availability function does not present the thermodynamic efficiency with the same relation as the aforementioned terms, because it is a state function, meaning that it only depends on the input and output streams.

Table 2 - Results matrix for system I.

Case	x_{EG}^{NFSOL}	<i>NFSOL</i>	<i>NFAZE</i>	<i>NFC2</i>	η	ΔS_{irr}	ΔB	<i>LW</i>	W_{eq}
-	-	-	-	-	(%)	(MJ/h-K)	(MJ/h)	(MJ/h)	(MJ/h)
1	0.3	3	10	4	2.61	14.82	120.69	4494.00	4615.59
2	0.3	4	10	4	2.37	16.39	120.90	4970.00	5091.46
3	0.3	5	10	4	2.02	19.38	120.92	5875.00	5996.03
4	0.3	4	10	5	2.38	16.37	120.90	4963.00	5084.05
5	0.3	5	10	5	2.02	19.39	120.92	5877.00	5998.06
...									
208	0.65	3	12	4	4.37	8.69	120.30	2631.72	2753.74
...									
297	0.8	5	12	6	4.18	8.94	118.31	2711.00	2829.44

Table 3 - Results matrix for system II.

Case	x_{DMSO}^{NFSOL}	<i>NFSOL</i>	<i>NFAZE</i>	<i>NFC2</i>	η	ΔS_{irr}	ΔB	<i>LW</i>	W_{eq}
-	-	-	-	-	(%)	(MJ/h-K)	(MJ/h)	(MJ/h)	(MJ/h)
1	0.3	3	23	7	4.14	58.16	762.31	17630.00	18393.27
2	0.3	3	23	9	4.14	58.17	762.31	17633.00	18395.84
3	0.3	3	24	7	4.28	56.30	762.31	17067.00	17829.53
4	0.3	3	24	8	4.28	56.30	762.31	17068.00	17830.40
5	0.3	3	24	9	4.28	56.31	762.30	17069.00	17831.50
...									
112	0.5	3	24	7	5.78	41.02	762.30	12432.68	13199.13
...									
297	0.8	5	25	9	1.57	158.14	762.50	47939.00	48702.47

The PFDs of Figures 6 and 7 present the results for the operational condition of

higher thermodynamic efficiency for systems I and II, respectively. Table 4 shows the values of the thermodynamic variables for the optimum point from the thermodynamic point of view.

As shown in Table 4, the separation efficiency is very low for both systems, although System II shows approximately 32% greater efficiency than System I. Still according to Table 4, the low thermodynamic efficiency value is explained by the high lost work value.

It is important to emphasize that the two systems both present the fact that the implemented solvent has a high boiling point in relation to the intermediate component; however, in this type of evaluation (overall), the solvent presence indirectly influences the separation efficiency, since the make-up flowrate is negligible in relation to the other flows. More specifically, the solvent content changes the relative volatility of the species forming the azeotrope, as shown in Figure 8, and hence the heat duty of the extractive and recovery column repositories.

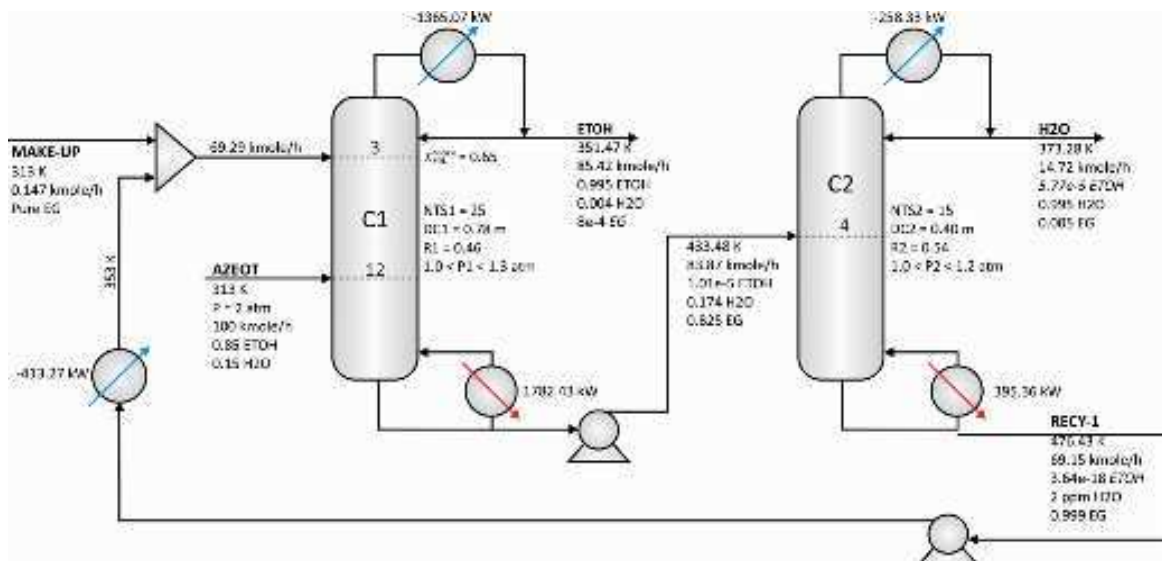


Figure 6 - PFD with the operational conditions for greater thermodynamic efficiency: system I.

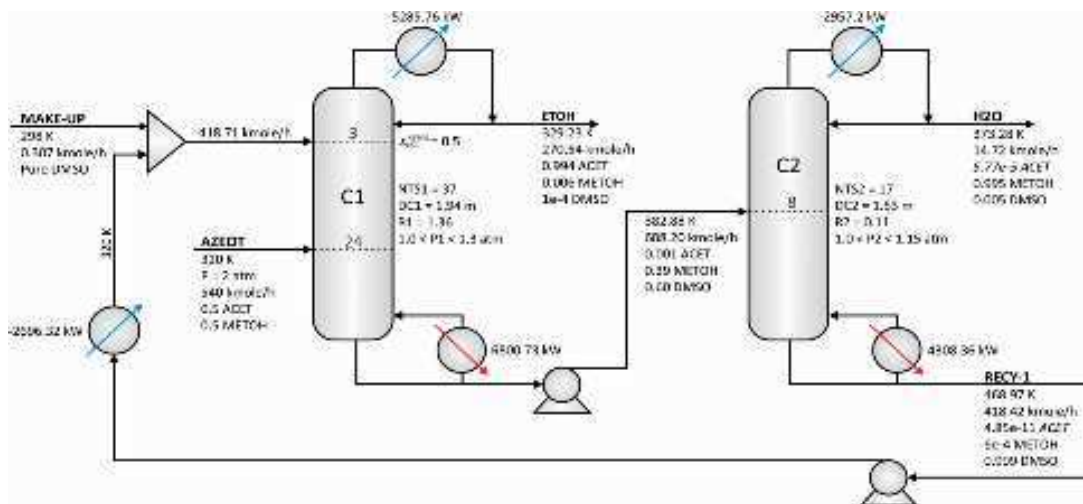
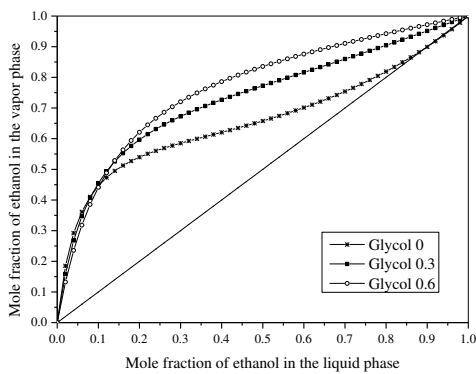


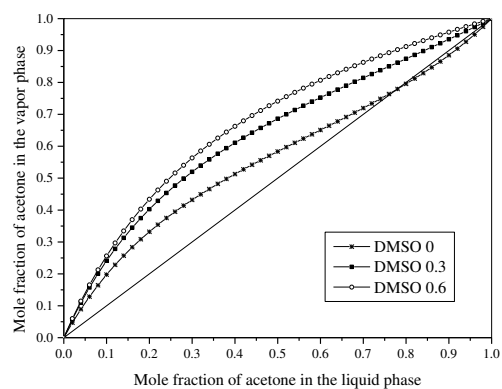
Figure 7 - PFD with the operational conditions for greater thermodynamic efficiency: system II.

Table 4 - Optimum value of the main thermodynamic variables for systems I and II.

Variable	System I	System II
η (%)	4.37	5.78
ΔS_{irr} (MJ/h.K)	8.68	41.01
ΔB (MJ/h)	120.30	762.30
LW (MJ/h)	2631.72	12432.68
W_{eq} (MJ/h)	2753.74	13199.13



(a)



(b)

Figure 8 - Pseudo binary equilibrium curve: a) system I; b) system II.

In comparing the results presented in Figures 6 and 7, it is observed that the system I extractive column is responsible for more than 80% of the heat duty of the reboilers, while this number is close to 60% for system II. This is explained by the fact that the solvent flow rate for system II is much higher than for system I, which results in higher energy consumption in the recovery column. Based only on this result, the thermodynamic efficiency for system I was expected to be higher, unlike Table 4, since high pressure steam is used in the recovery column, while the extractive column uses medium pressure steam (Wu et al., 2013).

Still according to Figures 6 and 7, the reflux ratios of the columns for both systems are very low. In this sense, it was expected that thermodynamic efficiencies would be greater; exactly the opposite of what is presented in Table 4. The irreversibility sources entailing lost work and the thermodynamic inefficiency sources for each of the systems are addressed in the following item.

5. Evaluating Irreversibilities of the Extractive Distillation Process

Considering only the overall process (the black box of Figure 5), it is not possible to identify the major irreversibility sources of the system, and therefore it seems appropriate to evaluate the irreversibility sources of the "main blocks" involved in the extractive distillation process. Figure 9 shows how the process was divided for a more detailed evaluation of the irreversibility sources of the extractive distillation process; (*LWC1*), the recovery column (*LWC2*) and the heat exchanger (*LWH*).

When only evaluating the extractive column (calculating the value of *LWC1* in this case), it is necessary to observe what the solvent addition will cause in terms of thermodynamic efficiency; more specifically to note that although a distillation process is performed, the availability function may not increase, since a mixture of solvent and intermediate component is obtained at the base of the column. In other words, while the heat added to the column reboiler aims to increase the availability function, adding solvent to break the azeotrope increases the irreversibility because of the mixing process with the intermediate component. Depending on the operating condition, the irreversibility caused by the solvent's presence may result in a decrease in the availability function, and the thermodynamic efficiency should be calculated by Equation (7).

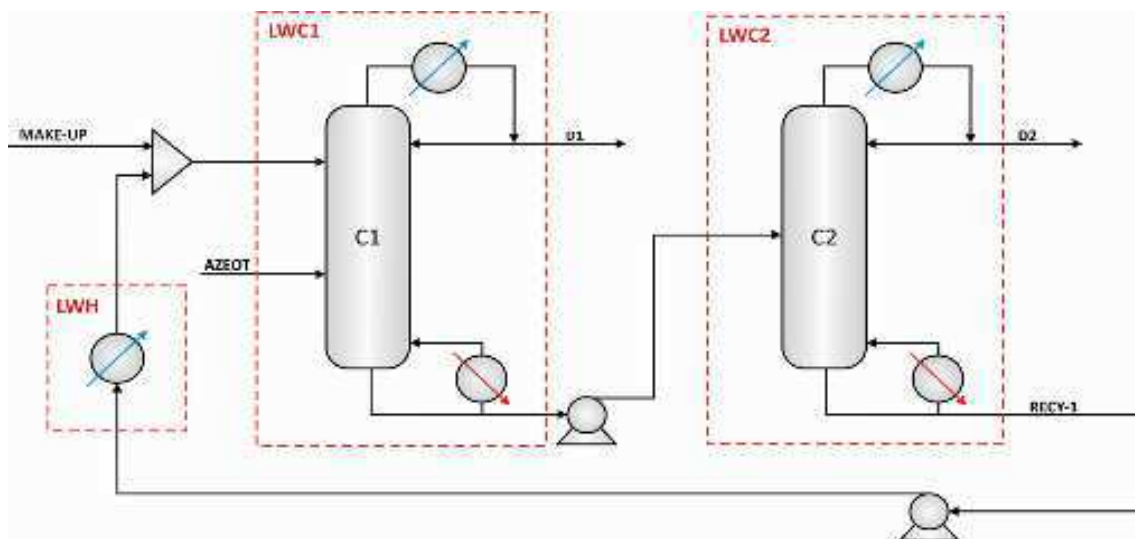


Figure 9 - PFD used to evaluate the irreversibilities of the extractive distillation process.

In analyzing the recovery column, which means to calculate $LWC2$, an increase in the availability function will always be observed as it starts with a mixture and streams with species of a high degree of purity will be obtained at the end. Thus, the numerical value of the main objective is always negative, since the availability function will always have its value increased, and the thermodynamic efficiency must be calculated by Equation (8).

An individual analysis of the extractive and recovery columns largely explains the reason for the very low thermodynamic efficiency of the extractive distillation process; however, it is not sufficient to explain the LW of the overall process, otherwise, the sum of $LWC1 + LWC2$ is less than the LW calculated in the previous item.

As previously described, it was considered that the inlet and outlet temperatures of the cooling fluid used in the condensers are the same, so that no work can be performed from the heat duty of such equipment. In the case of the recovery column bottom stream cooler, the premise of equality between the inlet and outlet temperatures of the cooling fluid was also adopted. However, in this case the defined control element takes into account the process stream (hot solvent and cold solvent), and the difference between the availability function between these is negative, which means lost work (LWH). In other words, it is possible to perform more work with the bottom stream of the incoming recovery column (hot solvent) in the exchanger than for that outgoing (cold solvent).

Table 5 shows the values for the availability function, lost work, equivalent work,

thermodynamic efficiency and entropy production for the extractive and recovery columns, as well as the lost work and the availability function for the heat exchanger for the systems I and II. From Table 5, the results for system I show that the extractive and recovery columns have higher thermodynamic efficiency than the overall process; a result that may seem strange, but which is explained by the lost work in the exchanger that connects the columns. In comparing the two columns, it is observed that the recovery column presents four times greater thermodynamic efficiency than the extractive column; a result explained by the ease of separation in the recovery column and the solvent addition in the extractive column. It is important to emphasize (as shown in Figure 8) that the presence of the solvent changes the relative volatility of the species composing the azeotrope, but increases the irreversibility in the extractive column.

Table 5 - Results of the detailed thermodynamic evaluation for systems I and II.

Parameters	System I			System II		
	C1	C2	H	C1	C2	H
η (%)	11.69	46.77	-	- 929.80	48.48	-
ΔS_{irr} (MJ/h-K)	6.33	1.01	1.34	22.71	10.74	7,56
ΔB (MJ/h)	254.40	270.50	- 404.72	- 7.40	3063.67	- 2291.68
LW (MJ/h)	1920.00	307.00	404.72	6886.00	3255.00	2291.68
W_{eq} (MJ/h)	2175.35	578.39	-	6879.55	6319.58	-

For system II, the explanations for the recovery column and the heat exchanger that interconnect the two process columns are the same. However, the thermodynamic efficiency value for the extractive column is completely atypical, which is explained by the (negative) availability function signal, as discussed in item 2. From the physical point of view, the negative thermodynamic efficiency signal for the extractive column means that it is possible to do more work with the streams that are entering that column than with the outgoing streams, considering this column as a perfect thermal machine.

The greatest irreversibility for both systems is associated with the extractive column due to the solvent's presence. However, the percentage of total heat duty for the system II column is higher than for system I, so that the overall thermodynamic efficiency is higher for system II.

As noted earlier, for Denbigh (1956) it seems impossible to present a definition

for thermodynamic efficiency that is equally satisfactory for a positive or negative availability function, but the engineer retains the freedom to make the equivalent work as small as possible. Thus, based on the individual evaluation of the columns and the heat exchanger, it is possible to evaluate where the greatest work losses occur. Also, because it is an absolutely well-defined parameter, an always positive signal and an easily understood physical interpretation, the lost work can be used as a thermodynamic evaluation parameter to quantify the influence of the "main blocks" on the process efficiency.

Figure 10 presents the plots of lost work in terms of percentage considering the Figure 9 flowchart.

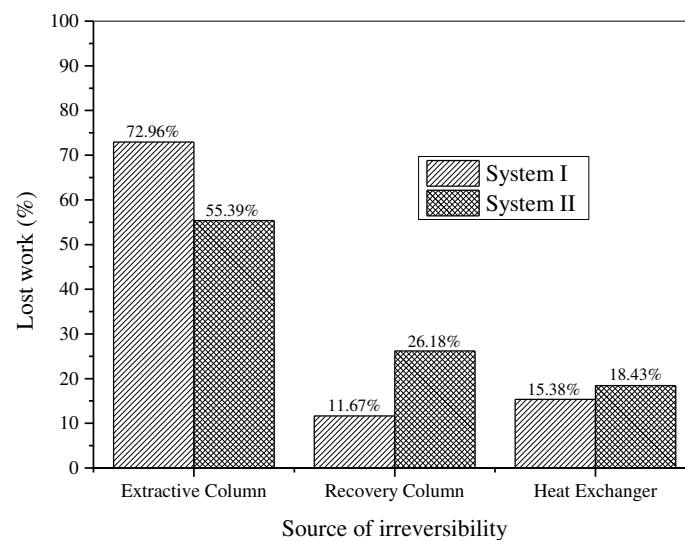


Figure 10 – Lost work plots in each column and in the heat exchanger of the extractive distillation process.

Considering the overall lost work as 100% (Table 4), it is possible to notice from Figure 10 that the greater loss occurs in the extractive column for both systems, which was already expected and explained by the solvent's presence, as discussed above. In addition, and according to Table 5, it is possible to observe that the largest plots of equivalent work are also in the extractive column when compared to the recovery column, because the larger the share of lost work, the greater the need of adding work in the form of heat to obtain the desired separation. Figure 10 is also more didactic in explaining the higher efficiency for the extractive distillation process of system II.

From an analysis of the irreversibility sources of the process, it is possible to

identify the potential available work in the heat exchanger that connects the two columns, and that this work was not used; thus, it is clear from the thermodynamic point of view that it can be used to promote preheating of the azeotrope stream, as it has been used for intensifying processes, but without any thermodynamic consideration.

6. Concluding Remarks

This work presented a procedure to determine the operational conditions that result in maximum thermodynamic efficiency (overall optimum), including the identification of irreversibility sources in the extractive distillation process.

The individual calculation of irreversibility sources shows that implementing a solvent to make separation possible is the main cause of the low thermodynamic efficiency in the extractive distillation process, since the mixing process is inherently irreversible. The inefficiency is so expressive that, depending on the chemical system and the operational condition, negative values for the extractive column are observed. In this sense, the use of lost work is more didactic in evaluating the thermodynamic performance of the separation.

The individual evaluation of the work lost by the main blocks that constitute the extractive distillation process allows to identify and quantify where to act to increase the thermodynamic efficiency of the separation; for example, by using the recovery column bottom stream to preheat the azeotrope feed stream.

The procedure can be used to answer how much an intensification can make one process more efficient than another.

Acknowledgements

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

References

Seider, W. D.; Lewin, D.R.; Seader, J.D.; Widagdo, S.; Gani, R.; Ng, K.M. *Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Design*, Wiley, 4th Edition, 2017.

Ramírez-Márquez, C.; Segovia-Hernández, J.G.; Hernández, S.; Errico, M. and Rong, B. Dynamic Behavior of Alternative Separation Processes for Ethanol Dehydration by Extractive Distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013.

Staak, D.; Grutzner, T. Process Integration by Application of an Extractive Dividing-Wall Column: An Industrial Case Study. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 17, 2017.

Figueirêdo, M. F.; Brito, K.D.; Ramos, W.B.; Vasconcelos, L. G. S.; Brito, R. P. Effect of Solvent Content on the Separation and Energy Consumption of Extractive Distillation Columns. *Chemical Engineering Communications*. v. 202. pp. 1191-1199, 2015a.

Figueirêdo, M. F.; Brito, K.D.; Ramos, W.B.; Vasconcelos, L. G. S.; Brito, R. P. Optimization of the Design and Operation of Extractive Distillation Process. *Separation Science and Technology*, v.50, pp. 2238-2247, 2015b.

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, 2009.

Brito, K.D.; Cordeiro, G.M.; Figueirêdo, M.F.; Vasconcelos, L.G.S. and Brito, R.P. Economic Evaluation of Energy Saving Alternatives in Extractive Distillation Process. *Computers and Chemical Engineering*, v. 93, p. 185-196, 2016.

Bravo-Bravo, C.; Segovia-Hernández, J.G.; Gutiérrez-Antonio, C.; Durán, A.L.; Bonilla-Petriciolet, A.; Briones-Ramírez, A. Extractive Dividing Wall Column: Design and Optimization. *Ind. Eng. Chem. Res*, v.49, p. 3672-3688, 2010.

Kiss, A.A.; Rewagad, R.R. Energy Efficient Control of a BTX Dividing-Wall Column. *Computers and Chemical Engineering*, v. 35, p. 2896-2904, 2011.

Aurangzeb, Md.; Jana, A. K. Dividing Wall Column: Improving Thermal Efficiency Energy Savings and Economic Performance. *Applied Thermal Engineering*, v. 16, 2016.

Blahusiak, M.; Kiss, A.A.; Kersten, S.R.A.; Schuur, B. Quick Assessment of Binary Distillation Efficiency Using a Heat Engine Perspective. *Energy*, v. 116, p. 20-31, 2016.

Kim, Y. H. Energy Saving of Benzene Separation Process for Environmentally Friendly Gasoline Using an Extended DWC (Divided Wall Column). *Energy*, v. 100, p. 58-65, 2016.

Haragovisc, M.; Mizsey, P. A Novel Application of Exergy Analysis: Lean Manufacturing Tool to Improve Energy Efficiency and Flexibility of Hydrocarbon Processing. *Energy*, v. 77, p. 382-390, 2014.

Benyounes, H.; Shen, W.; Gerbaud, V. Entropy Flow and Energy Efficiency Analysis of Extractive Distillation with a Heavy Entrainer. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 53, p. 4778-4791, 2014.

Brito, K.D.; Figueirêdo, M.F.; Ramos, W.B.; Brito, R.P. Thermodynamic efficiency and remixing effect on thermally coupled extractive distillation sequence. *AIChE*, 2014.

Sun, L.; Chang, X.; Zhang, Y.; Li, J. Li, Q. Reducing Energy Consumption and CO₂ Emissions in Thermally Coupled Azeotropic Distillation. *Chemical Engineering Technology*, v. 33, n. 3, p. 395-404, 2010.

Henley E.J.; Seader, J.D. *Equilibrium-stage Separation Operations in Chemical Engineering*. New York: Wiley, 1981.

Seader, J.D.; Henley, E.J.; Roper, D.K. *Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations*. 3ed, Wiley, 2011.

Denbigh, K.G. The second-law efficiency of chemical processes. *Chemical Engineering Science*. v.6, n.1, 1956.

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

Wu, Y.C.; Hsu, P.H.; Chien, I. Critical Assessment of the Energy-Saving Potential of an Extractive Dividing-Wall Column. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 52, p. 5384-5399, 2013.