



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

## **DISSERTAÇÃO**

**UM NOVO ENTENDIMENTO DA SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA PARA  
SISTEMAS DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA**

**NAYANA PEREIRA ANDRADE**

**Campina Grande – PB, Setembro de 2019**

**UM NOVO ENTENDIMENTO DA SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA PARA  
SISTEMAS DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA**

**NAYANA PEREIRA ANDRADE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de  
Campina Grande como parte dos requisitos para a  
obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Karoline Dantas Brito

**Campina Grande – PB, Setembro de 2019**

A553n

Andrade, Nayana Pereira.

Um novo entendimento da segunda lei da termodinâmica para sistemas de destilação extrativa / Nayana Pereira Andrade. - Campina Grande, 2019.

91 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.

"Orientação: Profa. Dra. Karoline Dantas Brito.

Referências.

1. Segunda Lei da Termodinâmica. 2. Sistemas de Destilação Extrativa. I. Brito, Karoline Dantas. II. Título.

CDU 66.0:536.7(043)

**UM NOVO ENTENDIMENTO DA SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA  
PARA SISTEMAS DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA**

**NAYANA PEREIRA ANDRADE**

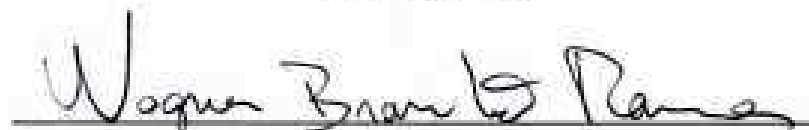
Dissertação apresentada em 20 / 08 / 2019

Banca Examinadora:

  
Karoline Dantas Brito



Luiz Stragevitch



Wagner Ramos



Romildo Brito

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar forças e esperança em todos os momentos da minha vida, me ajudando a vencer mais uma etapa. Sem ele nada seria possível.

Aos meus pais Joseli e Ionete, pela educação, amor e incentivo, onde mesmo nas adversidades nunca mediram esforços para fazer seus filhos felizes. Assim como aos meus irmãos Diego e Danilon que estiveram ao meu lado sempre torcendo pelo meu êxito.

A esta universidade, seu corpo docente, direção e administração que oportunizaram a janela que hoje vislumbro um horizonte superior.

A minha orientadora prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Karoline Brito, pelo suporte, pelas suas correções, incentivos, paciência e principalmente conselhos, que me ajudaram a ser uma pesquisadora e pessoa melhor.

Ao LARCA, por disponibilizar o espaço físico onde este trabalho pôde ser desenvolvido, e aos integrantes deste laboratório com os quais fiz amizades que carregarei para a vida.

A Pedro, aos meus amigos de infância e de universidade, que estiveram ao meu lado, me apoiaram, me deram conselhos e entenderam minha ausência em muitos momentos dedicados a universidade.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigada.

ANDRADE, NAYANA PEREIRA. **Um novo entendimento da Segunda Lei da termodinâmica para sistemas de destilação extrativa**. 2019. 91 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2019.

## RESUMO

O uso da análise exergetica em colunas de destilação é uma das bases para localizar as fontes de irreversibilidades do processo e, assim, torná-lo mais sustentável. O estudo da Segunda Lei ainda é desafiador no que diz respeito à interpretação de eficiências termodinâmicas de colunas de destilação extrativa, sendo encontrados na literatura valores que causam desconforto, como é o caso de resultados negativos. Neste trabalho, essa circunstância foi investigada a fim de esclarecer a possibilidade de obtenção de valores negativos para eficiência de acordo com a Segunda Lei. Além disso, também foi avaliado qual a relação dessas eficiências com o consumo de energia dos reboilers. Por fim, foi realizada uma investigação aprofundada a respeito da relação efeito *remixing* vs. eficiência termodinâmica. O processo de destilação extrativa para o sistema químico acetona/metanol foi simulado usando o Aspen Plus, considerando dois diferentes solventes, a água e o DMSO. A eficiência termodinâmica foi investigada para mudanças no teor de solvente e na temperatura de alimentação do azeótropo. Os resultados sugerem que não há uma correlação entre eficiência da Segunda Lei e carga térmica. Por outro lado, a carga térmica está diretamente relacionada ao trabalho perdido, sendo este o parâmetro adequado a ser considerado em avaliações termodinâmicas. Em termos quantitativos o efeito *remixing* não apresentou uma relação direta com a eficiência termodinâmica, em contrapartida demonstrou uma relação com o trabalho perdido, até certo ponto, excluindo-se os casos com elevados fluxos de solvente.

**Palavras-chave:** Disponibilidade, Trabalho Perdido, Trabalho Mínimo, Segunda Lei, Destilação Extrativa.

ANDRADE, NAYANA PEREIRA. **Um novo entendimento da Segunda Lei da termodinâmica para sistemas de destilação extrativa**. 2019. 91 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2019.

### ABSTRACT

The use of exergetic analysis in distillation columns is one of the bases for locating the sources of irreversibility of the process and thus making it more sustainable. The study of the Second Law is still challenging with regard to the interpretation of thermodynamic efficiencies of extractive distillation columns, being found in the literature values that cause discomfort, such as negative results. In this paper, this circumstance is investigated for the purpose of to clarify the possibility of obtaining negative values for efficiency according to the Second Law. Moreover, it was also evaluated the relationship of these efficiencies with the energy consumption of the reboilers. Finally, an in-depth investigation was carried out regarding the *remixing* effect vs. thermodynamic efficiency relationship. The extractive distillation process for the acetone/methanol chemical system was simulated using Aspen Plus, considering two different solvents, water and DMSO. Thermodynamic efficiency was investigated for changes in solvent content and azeotrope feed temperature. The results suggest that there is no correlation between Second Law efficiency and thermal load. On the other hand, the thermal load is directly related to the lost work, which is the appropriate parameter to be considered in thermodynamic evaluations. In quantitative terms, the *remixing* effect was not directly related to thermodynamic efficiency, in contrast, it showed a relationship with lost work, measurably, excluding cases with high solvent flows.

**Keywords:** Availability, Lost Work, Minimum Work, Second Law, Extractive Distillation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Efeito <i>remixing</i> em uma coluna convencional.....	20
Figura 2 – Estágio de equilíbrio genérico.....	28
Figura 3 – Sistema de separação geral.....	31
Figura 4 – Fluxograma da destilação extrativa para o sistema acetona/metanol/DMSO.....	34
Figura 5 – Fluxograma da destilação extrativa para o sistema acetona/metanol/água .....	35
Figura 6 – Explicação matemática para situações onde $\eta < 0$ ou $\eta > 0$ .....	38
Figura 7 – Valores de disponibilidade de entrada e saída, trabalho mínimo e eficiência para variações no teor de solvente do sistema acetona/metanol/DMSO.....	41
Figura 8 – Valores de disponibilidade de entrada e saída, trabalho mínimo e eficiência para variações na temperatura de alimentação do azeótropo do sistema acetona/metanol/DMSO. 41	41
Figura 9 – Eficiência termodinâmica vs. Teor de solvente sistema acetona/metanol/DMSO. 42	42
Figura 10 – Eficiência termodinâmica vs. Temperatura de alimentação do azeótropo para o sistema acetona/metanol/DMSO. ....	43
Figura 11 – Valores de disponibilidade de entrada e saída, trabalho mínimo e eficiência para variações no teor de solvente do sistema acetona/metanol/água. ....	45
Figura 12 – Valores de disponibilidade de entrada e saída, trabalho mínimo e eficiência para variações na temperatura de alimentação do azeótropo do sistema acetona/metanol/água. ....	46
Figura 13 – Eficiência termodinâmica vs. Teor de solvente sistema acetona/metanol/água. ..	46
Figura 14 – Eficiência termodinâmica vs. Temperatura de alimentação do azeótropo para o sistema acetona/metanol/água: (a) Coluna extrativa, (b) Coluna de recuperação, (c) Eficiência global. ....	47
Figura 15 – Análise de sensibilidade na temperatura de alimentação para o sistema acetona/metanol/água: (a) Eficiência termodinâmica, (b) Trabalho mínimo, (c) Trabalho perdido, (d) Carga térmica do refeedor. ....	49
Figura 16 – Análise de sensibilidade no teor de solvente para o sistema acetona/metanol/água: (a) Eficiência termodinâmica, (b) Trabalho mínimo, (c) Trabalho perdido, (d) Carga térmica do refeedor. ....	49
Figura 17 – Análise de sensibilidade na temperatura de alimentação para o sistema acetona/metanol/DMSO: (a) Eficiência termodinâmica, (b) Trabalho mínimo, (c) Trabalho perdido, (d) Carga térmica do refeedor.....	50
Figura 18 – Análise de sensibilidade no teor de solvente para o sistema acetona/metanol/DMSO: (a) Eficiência termodinâmica, (b) Trabalho mínimo, (c) Trabalho perdido, (d) Carga térmica do refeedor. ....	50
Figura 19 – (a) Efeito <i>remixing</i> e (b) Trabalho perdido vs. Teor de solvente para o sistema acetona/metanol/DMSO.. ....	52
Figura 20 – (a) Efeito <i>remixing</i> e (b) Trabalho perdido vs. Teor de solvente para o sistema acetona/metanol/água.. ....	52
Figura 21 – Efeito <i>remixing</i> vs. Temperatura de alimentação do azeótropo para o sistema acetona/metanol/DMSO.. ....	53
Figura 22 – Efeito <i>remixing</i> vs. Temperatura de alimentação do azeótropo para o sistema acetona/metanol/água.. ....	53



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise de graus de liberdade de uma coluna de destilação.....	29
Tabela 2 – Resultados da avaliação termodinâmica para o sistema acetona/metanol/DMSO..	37
Tabela 3 – Resultados da avaliação termodinâmica para o sistema acetona/metanol/água.....	37
Tabela 4 – Análise de sensibilidade no teor de solvente para o sistema acetona/metanol/DMSO.....	39
Tabela 5 – Análise de sensibilidade na temperatura de alimentação do azeótropo para o sistema acetona/metanol/DMSO.....	39
Tabela 6 – Análise de sensibilidade teor de solvente para o sistema acetona/metanol/água....	44
Tabela 7 – Análise de sensibilidade na temperatura de alimentação do azeótropo para o sistema acetona/metanol/água.....	44

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>	<b>Unidade</b>
$n$	Vazão molar	kmol/h
$h$	Entalpia molar	MJ/kmol
$Q$	Fluxo de calor	MJ/h
$W_s$	Trabalho de eixo	MJ/h
$s$	Entropia molar	MJ/kmol·K
$T_s$	Temperatura do fluxo de calor	K
$T_a$	Temperatura absoluta	K
$\Delta S_{irr}$	Produção de entropia	MJ/h·K
$LW$	Trabalho perdido	MJ/h
$b$	Função disponibilidade (ou exergia)	MJ/h
$T_0$	Temperatura de referência	K
$W_{min}$	Trabalho mínimo	MJ/h
$W_{eq}$	Trabalho equivalente	MJ/h
$\eta$	Eficiência da Segunda Lei	-
<b>Abreviações</b>		
C1	Coluna Extrativa	
C2	Coluna de recuperação	
H	Trocador de calor	
DMSO	Dimethyl sulfoxide	
AZEO	Azeótropo	
SOLV	Solvente	
TOP	Topo	
BOT	Base	

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1</b>	<b>12</b>
INTRODUÇÃO	12
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO	13
1.2 OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	15
<b>CAPÍTULO 2</b>	<b>17</b>
REVISÃO DE LITERATURA	17
2.1 DESTILAÇÃO	18
2.1.1 DESTILAÇÃO EXTRATIVA	18
2.1.2 DESTILAÇÃO EXTRATIVA X EFICIÊNCIA TERMODINÂMICA	19
2.2 EFICIÊNCIA TERMODINÂMICA	21
2.2.1 EFICIÊNCIA TERMODINÂMICA DE ACORDO COM A PRIMEIRA E SEGUNDA LEI	21
2.2.2 TRABALHOS MAIS RELEVANTES DA LITERATURA	23
2.2.4 EFICIÊNCIAS TERMODINÂMICAS NEGATIVAS	24
<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>27</b>
MODELAGEM E SIMULAÇÃO	27
3.1 INTRODUÇÃO	28
3.2 MODELAGEM MATEMÁTICA	28
3.2.1 EQUAÇÕES MESH	28
3.2.2 MODELO TERMODINÂMICO	30
3.2.3 EFICIÊNCIA TERMODINÂMICA	31
3.3 SIMULAÇÃO EM ASPEN PLUS	34
3.3.1 SISTEMA ACETONA/METANOL/DMSO	35
3.3.2 SISTEMA ACETONA/METANOL/ÁGUA	35
<b>CAPÍTULO 4</b>	<b>37</b>
RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA	38
4.1.1 SISTEMA ACETONA/METANOL/DMSO	39
4.1.2 SISTEMA ACETONA/METANOL/ÁGUA	44
4.2 EFICIÊNCIA TERMODINÂMICA X CONSUMO DE ENERGIA	49
4.3 EFEITO <i>REMIXING</i>	52
<b>CAPÍTULO 5</b>	<b>55</b>
CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	55
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>57</b>
<b>APÊNDICES</b>	<b>62</b>
<b>APÊNDICE 1</b>	<b>63</b>
CÓDIGOS IMPLEMENTADOS NO ASPEN PLUS UTILIZANDO LINGUAGEM FORTRAN	63



# Capítulo 1

## Introdução

## 1.1 Contextualização

Em indústrias químicas um dos recursos mais utilizados para separação de misturas é a destilação, e apesar deste método ser um dos mais empregados, ele necessita de um alto investimento econômico demanda alto consumo de energia, sendo aplicado, em média, 40 a 70% dos custos operacionais e investimentos para este setor (Shahander et al., 2014). Grande parte da energia utilizada nesses investimentos é traduzida em vapor: quanto maior for sua temperatura, mais valioso (e caro) ele é.

Programas de eficiência energética têm sido largamente implementados em indústrias químicas com o objetivo de reduzir o consumo destas utilidades, em especial o vapor fornecido ao reboiler. Para avaliar o uso eficaz da energia dentro desses processos, basicamente dois tipos de abordagens são utilizadas: uso de balanços energéticos e exergéticos. Os balanços energéticos são baseados na Primeira Lei da Termodinâmica, e não diferenciam os vários tipos de energia envolvidos no processo, não revelando, assim, as perdas de energia que este pode ter. Já os métodos baseados na Segunda Lei da Termodinâmica (que também inclui a Primeira Lei) oferecem informações ainda mais valiosas, uma vez que consideram a qualidade com que a energia está sendo utilizada. Em linhas gerais, a análise energética é uma avaliação quantitativa da energia, enquanto a análise exergética é a avaliação qualitativa (Araújo et al., 2007; Bandyopadhyay, 2002; Panwar et al., 2012).

É conhecido que colunas de destilação possuem baixas eficiências termodinâmicas (Seader e Henley, 2006), o que sugere que existem oportunidades de melhoria nesses processos. A destilação extrativa é ainda mais interessante do ponto de vista termodinâmico, devido à presença do solvente, que altera significativamente o comportamento da mistura. Este solvente é utilizado para afastar a volatilidade relativa do sistema químico para longe da unidade, o que caracteriza o desaparecimento do azeótropo. A depender da vazão deste solvente, o grau de dissolução no interior da coluna pode aumentar significativamente. Outra razão que é apresentada em estudos para justificar a baixa eficiência de colunas convencionais de destilação com mais de dois componentes é o efeito *remixing* (uma “diluição” do componente de volatilidade intermediária no componente mais pesado), considerado uma fonte direta de irreversibilidade (Hernandez et al., 2006).

Avaliações exergéticas têm sido realizadas em diversos sistemas de destilação, convencional e extrativa. Araújo et al. (2007) utilizaram a análise exergética para avaliar novas condições operacionais em uma coluna de destilação usada para purificação de 1,2-dicloroetano. A eficiência termodinâmica de acordo com a Segunda Lei foi calculada pela

metodologia proposta por Kotas (1995). Dentre as conclusões deste trabalho, uma interessante é a de que os procedimentos definidos por Kotas (1995) e Seader e Henley (1998) para realizar a análise termodinâmica produzem os mesmos perfis e tendências para o cálculo das eficiências globais dos processos, mas a metodologia de Kotas permite uma análise mais explícita e objetiva quando se trata de investigar separadamente cada fonte de irreversibilidade do processo. Este estudo foi realizado para uma destilação convencional.

Em Flores (2003) cálculos de eficiência termodinâmica, de acordo com a Segunda Lei, foram realizadas para a separação de misturas ternárias e quaternárias de hidrocarbonetos em sequências de destilação convencionais e termicamente acopladas. As sequências de destilação termicamente acopladas apresentaram os maiores valores de eficiência termodinâmica em quase todos os casos considerados, no entanto, para a destilação com pré-fracionador (coluna Petlyuk), a eficiência da Segunda Lei foi baixa quando comparada com a da sequência de destilação convencional. Os cálculos da eficiência termodinâmica da Segunda Lei foram feitos baseados na metodologia proposta por Seader e Henley (1998).

Hernandez (2006) realizaram cálculos da eficiência da Segunda Lei para a coluna Petlyuk e para seis esquemas de destilação alternativa, sendo esperado que essas configurações diminuíssem o efeito *remixing*, melhorando a eficiência da coluna. E apesar dos resultados apresentarem valores de eficiência termodinâmica das configurações propostas muito próximos aos da coluna Petlyuk, estas poderiam ser implementadas mais facilmente na prática. O estudo foi realizado para uma mistura binária e utilizou o método de Seader e Henley (1998) para o cálculo da eficiência termodinâmica da segunda lei.

No trabalho de Guerra et al. (2009), a utilização de acoplamentos térmicos aumentava a eficiência termodinâmica de sistemas com destilação extrativa, principalmente para razões de solvente/alimentação elevadas. Os autores também utilizaram a metodologia proposta por Seader e Henley (2006) para calcular a eficiência termodinâmica de acordo com a Segunda Lei.

Em Beyounes et al. (2014), as fontes de produção de entropia durante a destilação extrativa de uma mistura azeotrópica mínima e máxima são avaliadas em cada estágio da coluna de acordo com a Segunda Lei da termodinâmica. Apesar de não ser principal objetivo da pesquisa, resultados fora do visto usualmente (abaixo de zero) foram obtidos para o trabalho mínimo, mas estes não foram discutidos.

Em Solto et al. (2018) foi investigado sobre as condições operacionais que resultariam em máxima eficiência termodinâmica no processo de destilação extrativa. Durante o estudo foram obtidos valores de eficiência abaixo de zero para a coluna extrativa (o sistema foi

dividido na análise da coluna extrativa, de recuperação e trocador de calor). Os autores justificaram esses valores, do mesmo modo que Seader e Henley (2011) justificam ao afirmar que esses resultados podem ocorrer quando a variação de exergia de entrada é maior do que a de saída, sendo possível produzir mais trabalho com os fluxos que estão entrando na coluna do que com os que estão saindo.

Trabalhos com eficiências de acordo com a Segunda Lei resultando em valores abaixo de zero também podem ser encontrados em trabalhos fora da área de processos de separação. Como em trabalhos sobre crescimento bacteriano (Dam et al., 1988), plataformas de petróleo (Nguyen et al., 2014), funcionamento dos músculos do ser humano (Jaynes, 1988), entre outros. E apesar da ocorrência, os trabalhos não discutem de forma mais profunda esses resultados.

A presença de valores negativos para a eficiência da Segunda Lei pode ser, a priori, um desconforto conceitual. Por este motivo, é importante aprofundar a investigação acerca destas ocorrências. Além disso, os estudos sobre efeito *remixing* de colunas de destilação são escassos no que diz respeito à resultados quantitativos, sua relação com eficiência termodinâmica pode ser melhorada se uma investigação mais aprofundada a respeito for realizada. Então, um sistema de destilação extrativa será utilizado como estudo de caso, tendo um sistema químico formado pelo azeótropo acetona/metanol utilizando dois diferentes solventes na coluna extrativa, a água e o dimetilsulfóxido (DMSO). Este estudo visa esclarecer dois pontos: 1) Eficiências da Segunda Lei menores que zero são possíveis? 2) Realmente existe uma relação entre consumo de energia e estas eficiências?

## 1.2 Objetivos e Organização da Dissertação

Avaliações termodinâmicas, em especial exérgicas, apesar de serem indicadas como uma opção satisfatória em análises qualitativas de processos de separação, ainda incitam uma certa dificuldade quanto a interpretação dos resultados obtidos nesses estudos. Com isso, este trabalho teve como objetivo principal estudar sobre a ocorrência de eficiências da Segunda Lei menores que zero em colunas de destilação extrativa. Para se obter o objetivo principal, alguns aspectos foram considerados e constituíram os objetivos específicos do trabalho:

- 1) Calcular a eficiência termodinâmica e todos os termos que nela estão envolvidos;
- 2) Analisar como esses termos se comportam ao realizar análise de sensibilidade no teor de solvente e temperatura de alimentação do azeótropo;
- 3) Verificar como esses valores para a eficiência termodinâmica da Segunda Lei podem ser relacionados com o consumo de energia (carga térmica do reboiler);



- 4) Comparar a avaliação termodinâmica realizada de cada análise de sensibilidade, levando em consideração o efeito *remixing*.

No Capítulo 2 é traçada uma revisão bibliográfica sobre as principais questões abordadas neste trabalho de dissertação, o que compreende o processo de destilação em geral e de destilação extrativa especificamente, bem como a relação destes com consumo de energia, incluindo as definições de eficiência termodinâmica de acordo com a Primeira e Segunda Lei e a literatura consultada acerca do assunto.

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

O Capítulo 4 apresenta os principais resultados obtidos levando em consideração os objetivos específicos citados anteriormente. Esses resultados são discutidos e interpretados de forma a responder os questionamentos que incentivaram a realização deste trabalho.

Por fim, o Capítulo 5 apresenta as principais conclusões desse estudo e as sugestões para os trabalhos futuros.

# **Capítulo 2**

## **Revisão de Literatura**

## 2.1 Destilação

A destilação é um dos mais antigos e importantes processos de separação utilizado nas indústrias química e petroquímica. Esse método visa separar dois ou mais componentes, que são alimentados em vasos de pressão cilíndricos, inseridos na forma de mistura e separados em dois ou mais produtos, com composições distintas daquelas iniciais (Seader et al., 2011; Olujic, 2014).

Pode-se considerar uma coluna de destilação como uma série de pratos em equilíbrio, que vão realizando sucessivamente o enriquecimento dos componentes mais voláteis na corrente de vapor, enquanto o componente com a menor volatilidade se encontra na corrente líquida. A zona acima da alimentação é chamada de zona de retificação, enquanto que a zona a baixo da alimentação é conhecida como zona de esgotamento (Zumach, 2016).

Para misturas que possuem comportamento de equilíbrio líquido-vapor ideal ou próximo de ideal, é utilizada a destilação convencional, caso contrário, a mistura pode formar um azeótropo. Os azeótropos possuem valores de pontos de ebulição próximos e, para eles, outros tipos de destilações podem ser utilizadas para se obter o objetivo da separação. (Luyben, W.L., 2008; Cao et al., 2017). São exemplos dessas destilações especiais: a destilação extrativa, a destilação *pressure swing*, e as peneiras moleculares, todavia a destilação extrativa ainda continua sendo a melhor alternativa a ser utilizada em escala industrial (Ramirez-Márquez et al., 2013).

### 2.1.1 Destilação Extrativa

A ocorrência de azeótropos adiciona algumas dificuldades para a separação, pelo fato das fases líquida e vapor apresentarem a mesma composição, o que faz com que, do ponto de vista de separação, esta mistura se comporte como um componente puro. A “quebra” do azeótropo torna-se inviável do ponto de vista operacional e econômico para a destilação convencional, uma vez que seria necessário operar a uma pressão muito baixa. Por consequência, tais misturas não podem ser separadas por um processo de destilação convencional, sendo necessário recorrer a outros tipos de destilação.

A destilação extrativa, também chamada de destilação azeotrópica homogênea, assim como a destilação azeotrópica, envolve a adição de um terceiro componente (solvente), no entanto sua função é de alterar a volatilidade relativa dos componentes da mistura inicial, tornando a sua separação mais fácil em virtude das semelhanças nas pressões de vapor dos componentes da alimentação inicial. Na destilação extrativa o solvente deve ter ponto de

ebulição superior aos outros componentes e não poderá haver formação de sistema bifásico, além de não haver formação de novo azeótropo.

Em escala laboratorial e de plantas piloto, a destilação extrativa tem sido amplamente utilizada há décadas. Em escala industrial, esse método de separação vem sendo cada vez mais utilizado e se tornado cada vez mais significativo para a engenharia química (Lei et al., 2014). Lee (2000) explicou que esse interesse industrial se desenvolveu na Segunda Guerra Mundial, devido à demanda de tolueno de alta pureza, para fabricação de explosivos e de butadieno, para fabricação de borracha sintética.

Usualmente, a configuração da destilação extrativa é constituída por duas colunas. A primeira coluna é denominada de extrativa, pois é nela que acontece a separação da mistura azeotrópica na presença do solvente, obtendo como produto de topo o componente mais volátil com alta pureza, na base o componente de volatilidade mais baixa e o solvente. A segunda coluna é convencional, e é conhecida como coluna de recuperação, que tem a finalidade de recuperar o solvente. O solvente puro saindo pelo fundo da segunda coluna pode ser reciclado, retornando a primeira coluna (Luyben, 2013). Desse modo, a coluna extrativa deverá conter duas alimentações: a da mistura azeotrópica e a de solvente. O solvente é alimentado mais próximo ao topo da coluna, percorrendo-a em sentido descendente com a finalidade de ir ao encontro do fluxo ascendente de vapor, atingindo um novo equilíbrio com frações das fases líquida e vapor diferentes da mistura original.

Alguns fatores importantes são levados em consideração na escolha do solvente (ou agente de separação). Sabe-se que a seleção do solvente mais apropriado tem um papel importante no projeto econômico da destilação extrativa (Figueredo, 2009). O solvente deverá afetar de maneira diferente as espécies da mistura, não deverá formar azeótropos com os componentes da mistura, deve ser termicamente estável, não deve reagir com os outros componentes da mistura em que está sendo adicionado e deve ser de fácil separação (Van Winkle, 1967). Esse tipo de destilação está no foco deste trabalho, como já mencionado, por apresentar vantagens com relação à destilação azeotrópica: economia de energia, ausência de azeótropos heterogêneos, facilidade de recuperação de solvente (Perry, 1999).

### ***2.1.2 Destilação Extrativa x Eficiência Termodinâmica***

A demanda por energia vem aumentando continuamente e unidades operacionais com grande demanda energética tornaram-se mais difíceis de serem supridas. A maneira mais eficaz de atender à demanda e conservação de energia é utilizá-la de maneira mais eficiente. Portanto,

a eficiência energética de um processo tornou-se uma avaliação essencial na operação de processos industriais (Kencse e Mizsey, 2010; Ranjan e Kaushik, 2013).

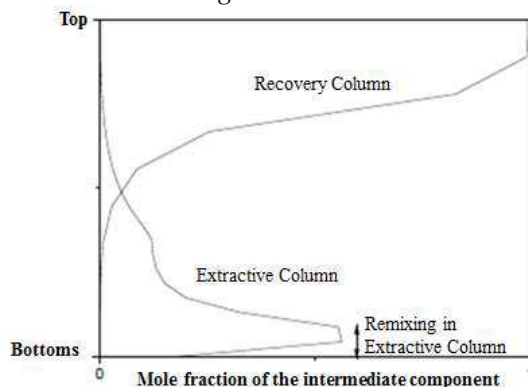
A termodinâmica permite descrever o comportamento, o desempenho e a eficiência de sistemas que convertem energia de uma forma à outra. A destilação é uma técnica de separação que requer uma entrada significativa de energia, possuindo baixa eficiência termodinâmica. A eficiência termodinâmica do processo de destilação é frequentemente expressa em termos de consumo total de energia. Alternativamente, a Segunda Lei da termodinâmica mostra onde ocorrem as perdas de energia e onde modificações podem ser feitas para aumentar a utilização geral da energia na coluna e melhorar o desempenho (Benyounes et al, 2014).

Todo processo de separação requer consumo de energia, presente tanto na forma de calor como na forma de trabalho. Grande parte desse consumo de energia se deve ao fato deste processo possuir uma baixa eficiência termodinâmica, o que faz com que grandes quantidades de energia sejam utilizadas a fim de se obter a separação desejada. De fato, o custo do vapor tem a maior participação no custo anual total de uma coluna de destilação, podendo, em alguns casos, chegar a 50% do custo total de operação da planta (Figueiredo et al., 2015; Gomez-Castro et al., 2008).

A baixa eficiência termodinâmica da destilação é causada não pelo processo de separação, mas principalmente pelo trabalho necessário para fornecer e remover o calor da coluna (Kencse e Mizsey, 2010). Para investigar as perdas de energia do processo, as análises energética e exérgica constituem a ferramenta mais bem estabelecida e eficaz da termodinâmica para a conservação, auditoria e contabilidade da energia em termos de quantidade e de qualidade (Ranjan e Kaushik, 2013).

Outro fator utilizado como justificativa para a baixa eficiência de colunas de destilação convencional é o efeito *remixing*. Esse efeito é relacionado ao elevado consumo de energia de colunas convencionais e é um indicativo de irreversibilidades no processo. Ocorre quando a concentração do componente intermediário na coluna extrativa atinge um máximo abaixo do estágio de alimentação e em seguida reduz na base da coluna (Figura 1), causando esse elevado consumo de energia por necessitar de uma carga térmica maior na coluna de recuperação para recuperar o solvente (Hernandez et al., 2006).

Figura 1 – Efeito *remixing* em uma coluna convencional direta.



Fonte: Brito, 2014.

A exergia de um sistema é a parcela da energia presente no mesmo que pode ser convertida em trabalho útil. Análises exergéticas permitem identificar, qualificar e quantificar imperfeições termodinâmicas em plantas industriais, que correspondem a perdas de exergia que, por sua vez, indicam perdas na qualidade ou na utilidade da energia, seja por desperdícios em trabalho ou no potencial de produção de trabalho. Além disso, possibilita determinar as causas dessas imperfeições (Humphrey e Keller II, 1997). Dessa maneira, o estudo sobre as perdas de exergia colabora com o desenvolvimento das operações e tecnologias (Dincer e Rosen, 2007).

Diante disto, a análise exergética vem ganhando cada vez mais espaço na literatura, sempre visando obter configurações ótimas em colunas de destilação, avaliando: razão de refluxo (Feyzi e Beheshti, 2017), diferentes condições operacionais de alimentação (Osuolale e Zhang, 2016), integração térmica (Yan et al., 2019), colunas termicamente acopladas (Tarjani et al., 2018), colunas de parede dividida (Kim, 2017), teor de solvente nas destilações extrativas (Souto, 2018), entre outras.

## 2.2 Eficiência Termodinâmica

A investigação a respeito da eficiência energética permite quantificar e qualificar a energia aplicada a um processo. Essa análise de eficiência pode ser feita com relação à Primeira Lei da termodinâmica, que leva em conta aspectos quantitativos de energia, ou com relação a combinação da Primeira e Segunda Leis da termodinâmica, a chamada eficiência exergética, que leva em consideração a qualidade da energia aplicada ao sistema (Seader et al., 2011; Demirel, 2004).

### 2.2.1 Eficiência Termodinâmica de Acordo com a Primeira e Segunda Leis

A destilação é uma operação unitária baseada no fenômeno de equilíbrio líquido-vapor, que está relacionado ao equilíbrio termodinâmico entre essas duas fases da mistura, com isso, torna-se essencial e indispensável realizar análises termodinâmicas. Em se tratando de eficiência de processos químicos, dois tipos de eficiências podem ser definidos: a eficiência energética ou eficiência em relação à Primeira Lei; e a eficiência exergética, resultado da combinação da Primeira e Segunda Leis. A utilização da eficiência exergética permite diferenciar as perdas para o ambiente das irreversibilidades internas, além, de refletir o verdadeiro desempenho de um equipamento com base no limite máximo imposto pela Primeira e Segunda Lei.

Pela Primeira Lei, a eficiência é a razão entre a energia útil que sai do processo e a energia necessária que entra nele. Já pela Segunda Lei, a eficiência pode ser definida como a razão entre a energia mínima teoricamente necessária para a realização de um processo e a energia efetivamente usada no processo.

Apesar de muito difundida, a análise energética ou da Primeira Lei da termodinâmica (balanço de energia) em sistemas de separação não contabiliza com que qualidade a energia está sendo utilizada e nem onde ocorre às irreversibilidades dos processos, ou seja, não identifica as fontes nem os motivos (Moussa, 2001).

A análise energética para colunas utiliza a separação reversível e a partir de um perfil descrevendo consumo/rejeição de energia na coluna são aplicados conceitos utilizados em integração energética de processos. Ela preocupa-se com a eficiência global da coluna e permite propostas de modificações interessantes na coluna. A análise exergética utiliza a propriedade exergia e computa as perdas exergéticas geradas pelas irreversibilidades na coluna. A partir de balanço de exergia aplicado a colunas pode-se determinar a sua eficiência energética com a identificação das seções termodinamicamente ineficientes e posteriormente propor modificações para otimizá-la (Moussa, 2001).

Para realizar uma avaliação exergética com a contribuição da Segunda Lei da Termodinâmica, faz-se necessária inicialmente a análise energética. De acordo com Moussa (2001) o método exergético permite:

- Uma melhor medida de avaliação da magnitude da exergia perdida;
- Localização da(s) seções termodinamicamente ineficientes de uma coluna de destilação;
- Propostas de modificações para otimização de processos químicos;
- Uma medida de qualidade (ou de desperdício) da energia sob o ponto de vista termodinâmico;

- Uma variável para definir a eficiência racional para o sistema de separação.

Do ponto de vista de cálculo de eficiência termodinâmica para processos de separação, Seader e Henley (2011) são uma das referências mais conhecidas, ao apresentarem uma extensa discussão acerca da Segunda Lei e propor o cálculo de eficiência termodinâmica oriundo da combinação das duas Leis da Termodinâmica. Kotas (1995) sugere o cálculo da exergia total desmembrada em vários termos: cinética, potencial, física, química e de mistura. Neste trabalho o método de Seader e Henley (2011) é utilizado para fazer a avaliação termodinâmica das colunas de destilação, este procedimento está detalhado no capítulo 3.

### ***2.2.2 Trabalhos mais relevantes da literatura***

Sendo a destilação uma das operações que mais consomem energia nas indústrias químicas, estudos voltados à redução desse consumo, utilizando a análise exergética, são facilmente encontrados na literatura.

Demirel (2004) descreve que a destilação é ineficiente no uso da energia térmica e, dessa forma, a análise termodinâmica pode considerar os custos de energia, custo termodinâmico e custo ecológico, apesar disso essa análise ainda não é largamente utilizada.

Em Anozie (2009) o software HYSYS foi utilizado para fazer análise das melhores condições operacionais em colunas de destilação binária, ao se estudar eficiências de energia e exergia, sendo constatado que a elevação da temperatura de referência diminui a eficiência exergética, aumentando a taxa de irreversibilidade.

Araújo et al. (2007) avaliaram novas configurações operacionais em uma coluna de destilação usada para purificação de 1,2-dicloroetano. As modificações consistiram em utilizar o produto de topo da coluna como fonte de energia para o reboiler. Foram analisados cinco casos, variando a diferença de temperatura no reboiler, que consiste na diferença entre os fluxos para o condensador e a partir do fundo, observando a influência de cada caso na eficiência termodinâmica da coluna. Os cálculos de eficiência foram realizados utilizando a metodologia proposta por Kotas (1995), conhecida como eficiência fracionada. Todavia, o processo utilizado neste trabalho foi uma destilação convencional.

Em Yan et al. (2018) um processo da unidade de destilação de petróleo bruto é adaptado e otimizado por uma estrutura teórica proposta de otimização de retrofit baseada em análise de perda de exergia estabelecida. Os locais e as magnitudes da ineficiência em todo o processo são detectados de acordo com a análise de distribuição de perda de exergia do processo básico. As



perdas de exergia são calculadas com em Chen et al. (2018). Comparado ao processo básico, a eficiência de exergia do processo aprimorado é aumentada e o consumo anual total é reduzido nas mesmas taxas de fluxo e qualidades de cada produto. A estrutura proposta pode ser estendida a outros processos similares de separação química para obter maior economia de energia e exergia.

Jiang et al. (2019) mostraram uma estrutura de otimização global para determinar a perda total mínima de exergia necessária para destilar qualquer mistura multicomponente ideal ou quase ideal usando uma sequência de colunas. Através de um estudo de caso de separações de gás de xisto, foi demonstrada a eficácia dessa estrutura.

Gómez-Castro et al. (2008) avaliaram a eficiência termodinâmica para colunas de parede dividida (sistema químico não azeotrópico), em três configurações distintas e para vários sistemas ternários, variando as composições da alimentação de cada um deles. Os autores utilizaram a metodologia desenvolvida por Henley e Seader (2006), que está baseada na combinação da primeira com a Segunda Lei da termodinâmica e eficiências positivas foram encontradas.

Gutiérrez-Guerra et al. (2009) encontraram o consumo de energia e a eficiência termodinâmica, também baseados na metodologia proposta por Henley e Seader (2006), para três sistemas químicos utilizando um sistema de destilação extrativa termicamente acoplada. Os resultados obtidos pelos autores indicam que a utilização de acoplamentos térmicos aumenta a eficiência termodinâmica do sistema, principalmente para altas razões solvente/alimentação.

Beyounes (2014) é outro trabalho que investiga a energia consumida em uma destilação, nele a produção de entropia de uma coluna de destilação extrativa é analisada, de acordo com a Segunda Lei, e ao variar parâmetros de alimentação são obtidos resultados indicativos que a mistura nos pratos de alimentação, e a troca de calor no refeedor e condensador são as principais fontes de produção de entropia.

De fato, o uso da análise exérgica é uma das bases para a obtenção do desenvolvimento sustentável, já que de acordo com a segunda lei, as irreversibilidades são as perdas exérgicas, as quais podem ser minimizadas para que as energias não renováveis sejam mais sustentáveis (Cornelissen, 1997).

#### ***2.2.4 Eficiências Termodinâmicas Negativas***

Como a Segunda Lei da termodinâmica apresenta aspectos qualitativos a respeito do uso de energia, este fato deveria ser levado em consideração nos estudos de sistemas que tenham

muitas perdas de energia. Sua quantificação é feita em poucos trabalhos e, por este motivo, o seu estudo ainda é desafiador no que diz respeito a interpretação dos resultados quantificados para eficiência energética de colunas de destilação extrativa.

Beyounes et al. (2014) avaliaram as fontes de produção de entropia em uma destilação extrativa de uma mistura azeotrópica com máximo e mínima ponto de ebulição, em cada estágio da coluna de acordo com a Segunda Lei da termodinâmica. Resultados fora dos habituais (negativos) foram encontrados para a variação da exergia, mas os autores não discutiram esses resultados.

Recentemente, Souto et al. (2018) pesquisaram a respeito das condições operacionais que resultam em uma máxima eficiência termodinâmica no processo de destilação extrativa, utilizando a metodologia de Henley e Seader (2006). Foram obtidos valores de eficiência menores que zero, ao analisar a coluna extrativa (o sistema foi dividido na análise da coluna extrativa, de recuperação e trocador de calor). A principal justificativa abordada pelos autores foi de que a variação de exergia da entrada foi maior que a da saída, sendo possível produzir mais trabalho com os fluxos que estão entrando na coluna do que com os que estão saindo, considerando essa coluna como uma máquina térmica perfeita. Por este motivo, os autores justificam que é mais didático usar o trabalho perdido para avaliar a performance termodinâmica da destilação extrativa, ao invés da eficiência.

Apesar destes trabalhos serem atuais, não tão recentemente já se discutia a respeito de função de exergia menor que zero; Denbigh (1956) relatou ser impossível apresentar uma definição de eficiência termodinâmica igualmente satisfatória para uma função de disponibilidade positiva ou negativa.

Valores negativos para eficiências termodinâmicas foram encontrados em outras áreas. Dam et. al (1988) discutem o crescimento bacteriano a partir da 2ª Lei da Termodinâmica e comentam que este processo está fadado a ter valores negativos para a eficiência. Jacob e Lain (2005) apontam a existência de valores maiores que a unidade e valores negativos para eficiência em células a combustível. Os autores apresentam uma definição diferente para o cálculo da eficiência que remove essas deficiências. Delvenne e Sandberg (2014) também apontam a existência de eficiências negativas em máquinas térmicas e explicam que eficiências negativas significam que o processo requer mais trabalho para reiniciar a máquina do que foi extraído da fase quente. Nguyen et. al (2014) avaliam quatro plataformas de petróleo e realizam um estudo exergético destas, onde eficiências negativas são observadas. Os autores justificam que a eficiência é negativa pois a exergia das correntes de entrada é maior que a exergia das

correntes de saída. Além disso, o aumento na exergia física é maior que o aumento na exergia química levando a ocorrência de valores negativos. Jaynes (1988) aplica o conceito da 2ª Lei para o funcionamento de músculos (do ser humano) e comenta a possibilidade de existir eficiências negativas. De fato, os trabalhos citados anteriormente comentam a existência desse fato, mas não há uma discussão mais profunda sobre a ocorrência do mesmo.

Para processos de separação, Henley e Seader (2011) comentam e justificam a ocorrência de eficiências negativas durante uma avaliação exergética. Segundo eles, valores menores que zero da eficiência podem acontecer quando o trabalho perdido é maior que o valor do trabalho mínimo. Os autores incluíram apenas o termo de exergia física no balanço de disponibilidade.

# Capítulo 3

## Modelagem e Simulação

### 3.1 Introdução

O elevado consumo de energia e alto custo de investimento do processo de destilação justifica o crescente estudo em busca de otimização desse processo. Um grande aliado da otimização é a modelagem e simulação, que permite prever e testar condições operacionais ótimas desse processo. Para realizar essas análises de processos através da modelagem e simulação existem atualmente diversos softwares, com extensos bancos de dados, capazes de auxiliar nesses trabalhos. Como exemplo tem-se o software Aspen Plus®, que é uma ferramenta capaz de simular de forma rigorosa o regime estacionário de processos.

Para a avaliação termodinâmica do processo de destilação extrativa deste trabalho, a modelagem e simulação foi realizada em Aspen Plus®. Dois sistemas químicos foram estudados, ambos contendo o azeótropo acetona/metanol, possuindo pontos de ebulição, respectivamente, em torno de 56°C e 65°C. Cada sistema envolve duas colunas de destilação, uma extrativa e uma de recuperação, com a diferença entre os sistemas sendo o solvente utilizado para alterar a volatilidade relativa da mistura. No primeiro caso o solvente escolhido foi o DMSO e no segundo caso a água, os solventes possuem pontos de ebulição em torno de 189°C e 100°C, respectivamente.

### 3.2 Modelagem Matemática

#### 3.2.1 Equações MESH

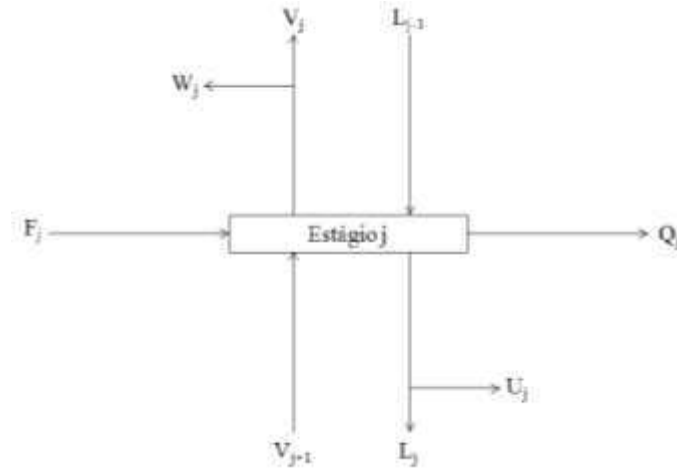
Na modelagem de colunas de destilação um dos conceitos mais utilizados é o de estágios de equilíbrio. Dessa forma, assume-se que as correntes de líquido e vapor que deixam o estágio de equilíbrio estão em equilíbrio termodinâmico.

As equações que modelam um estágio de equilíbrio são conhecidas como Equações MESH: M – balanços materiais, E – relações de equilíbrio, S – equações restritivas de somatório, H – balanço de energia. Com essas equações é possível determinar precisamente temperatura, vazões, composições e quantidade de calor para cada estágio e assim obter um cálculo rigoroso de uma coluna de destilação multicomponente. No Aspen Plus®, o bloco Radfrac® prevê os fenômenos físicos envolvidos em uma coluna de destilação através de uma série de relações matemáticas capazes de descrever o processo de separação em contracorrente.

Na Figura 3.1 está ilustrado um prato genérico de uma coluna de destilação, a partir dele pode-se obter as equações MESH. Sendo considerado que os estágios são numerados do topo para a base da coluna, a representação possui: entrada de alimentação ( $F_j$ ), retirada lateral na fase líquida ( $U_j$ ) ou na fase vapor ( $W_j$ ), correntes líquida e vapor entrando ou deixando o estágio

( $L_j$ ,  $V_j$ ,  $L_{j-1}$  e  $V_{j+1}$ ), além da energia que pode estar sendo transferida para o prato ou a partir dele ( $-Q$  ou  $+Q$ , respectivamente).

Figura 2 – Estágio de equilíbrio genérico.



Fonte: Brito, 2014.

Para cada corrente entrando ou saindo do estágio  $j$ , está associado determinado número de propriedades: vazão ( $V$ ,  $L$  e  $F$ ), entalpia ( $h$ ), temperatura ( $T$ ), pressão ( $P$ ) e composição ( $x$ ,  $y$  e  $z$ ). As equações MESH para esse esquema são descritas a seguir:

(i) Balanço material para cada componente  $i$  em cada estágio  $j$  (M)

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

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

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} = 0 \quad (2)$$

onde  $K_{i,j}$  é a relação de equilíbrio de fase.

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

$$(S_y)_j = \sum_{i=1}^c y_{i,j} - 1 = 0 \quad (3)$$

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^c x_{i,j} - 1 = 0 \quad (4)$$

(iv) Balanço de energia em cada estágio  $j$  (H)

$$H_{i,j} = L_{j-1}h_{L,j-1} + V_{j+1}h_{V,j+1} + F_jh_{F,j} - (L_j + U_j)h_{L,j} - (V_j + W_j)h_{V,j} - (ou +)Q_j = 0 \quad (5)$$

Para a determinação do número de graus de liberdade do sistema admite-se que as condições de alimentação são conhecidas, assim como a retirada ou entrada, e também o perfil de pressão ao longo da coluna. Dessa forma haverá  $(2C + 3)N$  equações e  $(2C + 3)N$  variáveis, onde  $C$  é o número de componentes e  $N$  o número de estágios.

A Tabela 1 mostra o modelo simplificado, tendo como resultado um sistema de  $(2C + 3)N$  de equações não-lineares e  $(2C + 5)N$  variáveis, o que diz para esse sistema, que o grau de liberdade é igual a dois, sendo necessária especificação de duas variáveis ou o arranjo de duas equações para tornar o sistema determinado. O bloco Radfrac® (para uma coluna de destilação com condensação total) é representado por essa formulação. No Aspen Plus® este sistema é resolvido iterativamente através do algoritmo *Inside-Out*.

Tabela 1 – Análise de graus de liberdade de uma coluna de destilação.

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

### 3.2.2 Modelo Termodinâmico

Para modelar um processo químico é preciso fazer uma boa seleção do modelo termodinâmico a ser utilizado. Este deverá calcular de forma correta as propriedades da mistura nas condições utilizadas. Neste trabalho, para a representação da não idealidade da fase líquida o modelo termodinâmico escolhido, para os dois sistemas químicos, foi UNIQUAC, como recomendado por Luyben (2008) e Gil et. al (2009).

O modelo UNIQUAC calcula os coeficientes de atividade e é recomendado para sistemas químicos altamente não ideais, podendo ser usado para aplicações de equilíbrio vapor–

líquido (VLE) e equilíbrio líquido-líquido (LLE). Este modelo também pode ser usado nas equações avançadas de regras de mistura de estado, como Wong-Sandler e MHV2.

A equação para o modelo UNIQUAC é:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} - q'_i \ln t'_i - q'_i \sum_j \frac{\theta'_j \tau_{ij}}{t'_j} + l_i + q'_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (6)$$

onde:

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{q_T}; \quad q_T = \sum_k q_k x_k$$

$$\theta'_j = \frac{q'_j x_j}{q'_T}; \quad q'_T = \sum_k q'_k x_k$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{r_T}; \quad r_T = \sum_k r_k x_k$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) + 1 - r_i;$$

$$t'_i = \sum_k \theta'_k \tau_{ki};$$

$$\tau_{ij} = \exp\left(a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln T + d_{ij} T + \frac{e_{ij}}{T^2}\right);$$

$$z = 10;$$

$a_{ij}$ ,  $b_{ij}$ ,  $c_{ij}$  e  $d_{ij}$  são assimétricos.

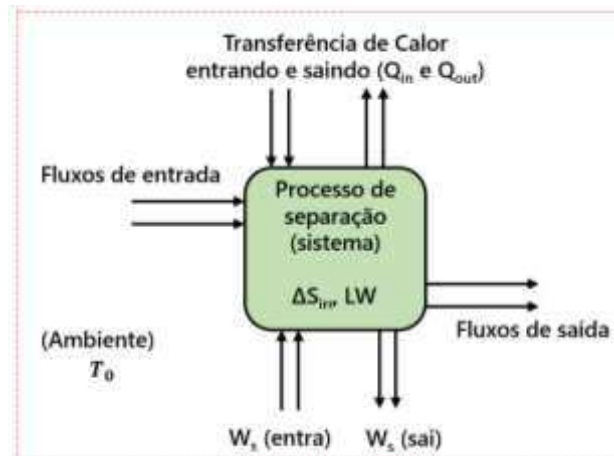
O banco de propriedades físicas do Aspen possui um grande número de parâmetros internos para o modelo UNIQUAC. Os parâmetros binários são regredidos usando dados VLE e LLE do Dortmund Databank. Para a fase vapor os parâmetros binários para aplicações de VLE são regredidos usando as equações de estado de gás ideais, Redlich-Kwong e Hayden-O'Connell.

### 3.2.3 Eficiência Termodinâmica

O cálculo da eficiência termodinâmica dos processos sob investigação foi realizado utilizando a abordagem de Henley e Seader (2011), os autores descreveram as equações de balanço de energia, entropia e disponibilidade (exergia), de acordo com a Segunda Lei, para um processo de separação.



Figura 3 – Sistema de separação geral.



Fonte: Adaptado de Seader et al. (2011).

Considerando um processo de separação, em regime estacionário e fluxo contínuo, onde um ou mais fluxos de alimentação são separados em dois ou mais fluxos de produto (Figura 3), e, negligenciando as mudanças de energia cinética, potencial e superficial, pela Primeira Lei da termodinâmica, tem-se que:

$$\sum_{\text{Sai do sistema}} (nh + Q + W_s) - \sum_{\text{Entra no sistema}} (nh + Q + W_s) = 0 \quad (6)$$

Por sua vez, a Segunda Lei da termodinâmica (balanço de entropia) para este sistema pode ser escrita como:

$$\sum_{\text{Sai do sistema}} \left( nS + \frac{Q}{T_a} \right) - \sum_{\text{Entra no sistema}} \left( nS + \frac{Q}{T_a} \right) = \Delta S_{irr} \quad (7)$$

onde  $T_a$  é a temperatura absoluta.

A entropia gerada deve ser positiva e mede quantitativamente a ineficiência termodinâmica de um processo. Quanto mais um processo se aproxima da reversibilidade, mais  $\Delta S_{irr}$  tende a zero. Apesar desta medida mostrar sobre as irreversibilidades, sua interpretação não é simples, pois não contém unidades de energia. Dessa forma, para se obter uma medida mais útil, combinam-se as Equações (6) e (7) e considera-se  $T_a = T_0$ .

$$LW = \sum_{\text{Entra no sistema}} \left( nb + Q \left( 1 - \frac{T_0}{T_s} \right) + W_s \right) - \sum_{\text{Sai do sistema}} \left( nb + Q \left( 1 - \frac{T_0}{T_s} \right) + W_s \right) \quad (8)$$

A temperatura  $T_0$  é geralmente cerca de 300 K e representa a maior fonte de refrigerante associada ao processo estudado. Com a Equação (8) é possível notar que a medida que um processo de separação se torna mais irreversível e, portanto, mais ineficiente em energia, o aumento de LW faz com que o trabalho de separação ( $W_s$ ) exigido aumente na mesma proporção. O termo  $\left( 1 - \frac{T_0}{T_s} \right)$ , que é multiplicado por Q na equação (8), é a eficiência reversível do ciclo térmico do motor de Carnot, representando a quantidade máxima de trabalho de eixo que pode ser produzida de Q em  $T_s$ , onde a quantidade residual ( $Q - W_s$ ) é transferida como calor residual para diminuir a  $T_0$ .

Ao eliminar Q, a Equação (9) é obtida e é conhecida como balanço de disponibilidade (exergia). O termo disponibilidade significa “disponível para conversão completa em trabalho de eixo”, ou seja, a quantidade máxima de fluxo de energia que pode ser convertida em trabalho, se o fluxo for levado ao estado de referência.

$$b = h - T_0 s \quad (9)$$

Considerando um processo reversível ( $LW = 0$ ), a equação (8) se reduz a:

$$W_{min} = \Delta b = \sum_{\text{Sai do sistema}} (nb) - \sum_{\text{Entra no sistema}} (nb) \quad (10)$$

onde  $W_{min}$  é o trabalho mínimo de eixo necessário para realizar a separação. Considerando que a ineficiência de um processo leva ao aumento do trabalho perdido (LW) e, conseqüentemente, aumento do trabalho necessário para realizar a separação, conclui-se que o trabalho equivalente (trabalho real) para um processo irreversível é:

$$W_{eq} = LW + W_{min} \quad (11)$$

Com isso, a eficiência termodinâmica, de acordo com a Segunda Lei, é:

$$\eta = \frac{W_{min}}{W_{eq}} \quad (12)$$

ou

$$\eta = \frac{W_{min}}{LW+W_{min}} \quad (13)$$

### 3.3 Simulação em Aspen Plus

Ambos os sistemas químicos constam de duas colunas de destilação, uma corrente de reciclo, um trocador de calor, uma corrente de MAKE-UP e duas bombas.

Para simular as colunas de destilação foi utilizada a rotina RadFrac com os condensadores e refeedores acoplados. Para simular o trocador de calor que resfria a corrente de reciclo do solvente, foi utilizada a rotina Heater, especificando a temperatura de saída da corrente em 320 K. As bombas das duas colunas, de ambos os sistemas, foram representadas pela rotina Pump, do Aspen Plus.

A corrente de MAKE-UP de solvente foi adicionada para garantir o fechamento do balanço de massa (reposição de perda de solvente através das correntes globais). Neste caso, a ferramenta *Calculator* foi utilizada e uma restrição foi incluída no modelo: a corrente MAKE-UP, em kmol/h, e representa a soma das vazões de solvente que estão sendo perdidos através das correntes de topo das duas colunas.

Para manter as especificações de pureza no topo e base, em ambas as colunas, foi utilizado o recurso *Design Specifications*, onde as variáveis manipuladas foram, respectivamente, a razão de refluxo e vazão de destilado.

Para a avaliação termodinâmica detalhada, as equações apresentadas no tópico 3.2.3 foram implementadas em linguagem *Fortran* (Apêndice 1), utilizando a ferramenta *Sensitivity* do Aspen Plus. Desta forma, análises de sensibilidade foram realizadas em duas variáveis: teor de solvente e temperatura de alimentação do azeótropo. Cada caso da análise de sensibilidade resulta em uma condição operacional distinta, o que permitiu avaliar individualmente o comportamento de cada termo da análise termodinâmica.

O teor de solvente é um parâmetro que engloba, simultaneamente, os efeitos das variáveis de decisão que mais impactam uma destilação extrativa; a razão de refluxo e a vazão de solvente. O teor de solvente é a sua composição no estágio de alimentação, e, representa a concentração de solvente (que é praticamente constante) em toda a região extrativa da coluna. Para determinar o teor de solvente foi utilizada a ferramenta *Design Specifications* do Aspen Plus, considerando como variável manipulada a vazão de alimentação do solvente.

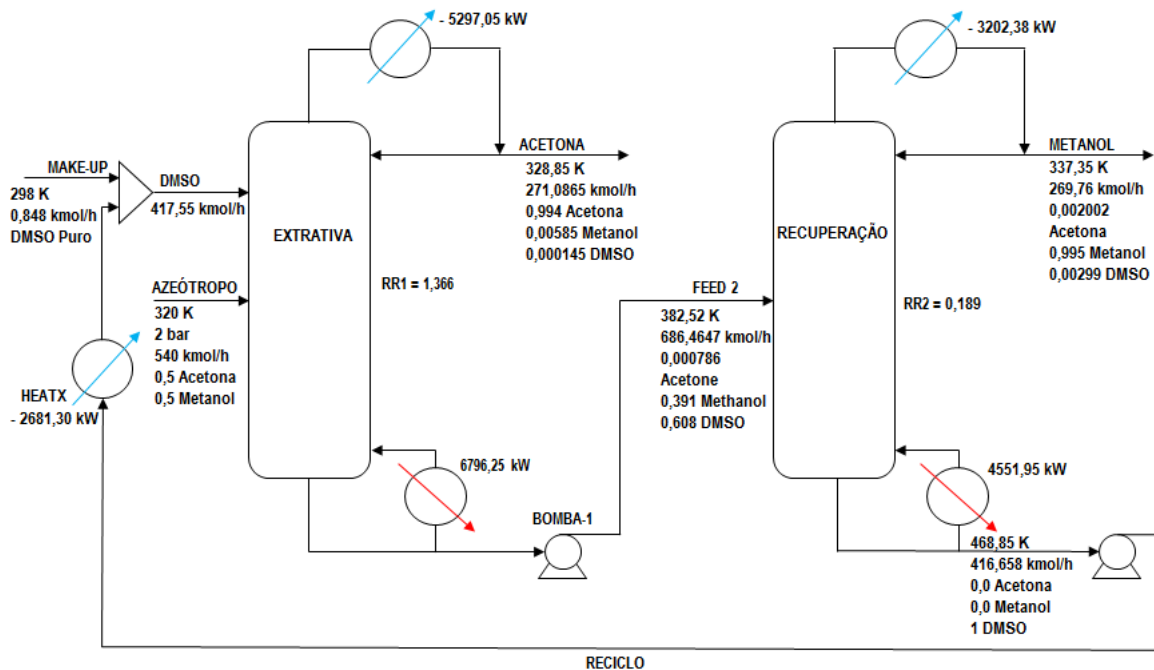
Os cálculos de eficiência, trabalho perdido, trabalho útil foram realizados individualmente para cada equipamento (coluna extrativa – C1, coluna de recuperação – C2, e

trocador de calor – H). Também foram calculados os termos da análise termodinâmica para o sistema global, sendo consideradas correntes globais de entrada e saída.

### 3.3.1 Sistema acetona/metanol/DMSO

As especificações de alimentação para o sistema acetona/metanol/DMSO foram baseadas em Souto et al. (2018), conforme apresenta a Figura 4.

Figura 4 – Fluxograma da destilação extrativa para o sistema acetona/metanol/DMSO.



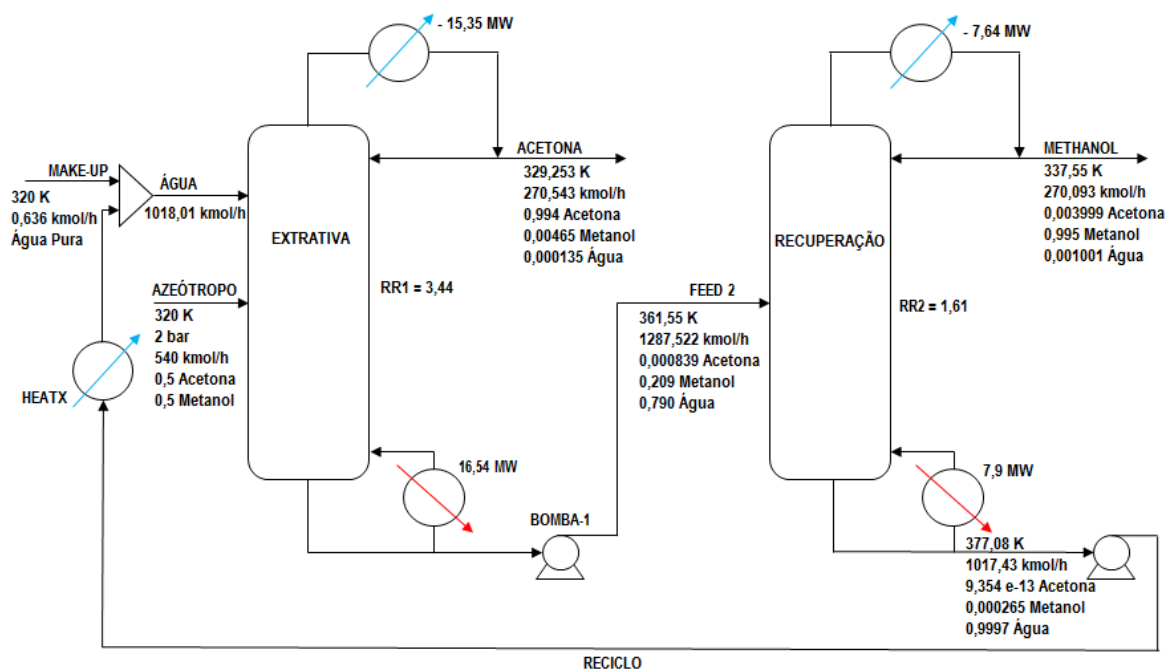
O intervalo definido ao realizar a análise de sensibilidade no teor de solvente, para garantir a convergência (fechamento do balanço de massa e energia), do sistema químico acetona/metanol/DMSO foi  $[0,35 - 0,60]$  e para a temperatura foi  $[300 - 340]$  K.

Considerando o *remixing*, é conhecido que esse efeito ocorre quando a composição do componente de volatilidade intermediária atinge um máximo abaixo do estágio de alimentação da coluna extrativa e, em seguida, é diluído próximo à base da coluna. Assim, para o sistema químico acetona/metanol/DMSO o componente de volatilidade intermediária é o metanol, o qual possui ponto de ebulição em torno de 337,85 K, acetona e DMSO possuem pontos de ebulição, respectivamente, em torno de 329,15 K e 462,15 K.

### 3.3.2 Sistema acetona/metanol/água

As especificações das alimentações do sistema acetona/metanol/água e a configuração dos equipamentos foram baseadas em Luyben (2008), conforme apresenta a Figura 5.

Figura 5 – Fluxograma da destilação extrativa para o sistema acetona/metanol/água.



A análise de sensibilidade realizada para este sistema teve o intervalo de [0.50 – 0.80], para o teor de solvente, para a temperatura o intervalo utilizado foi [290K – 340K], esses intervalos foram escolhidos de forma a garantir a convergência sem a necessidade de alterar alguma outra condição.

O efeito *remixing* para o sistema acetona/metanol/água é ocasionado pelo metanol, componente intermediário. A água possui ponto de ebulição em torno de 373,15 K.

# Capítulo 4

## Resultados e Discussão

#### 4.1 Avaliação Termodinâmica

Para ambos os sistemas, o caso base, mostrado no capítulo anterior, foi utilizado como ponto de partida para investigação. Resultados para eficiência termodinâmica de acordo com a Segunda Lei, variação de disponibilidade, trabalho perdido e trabalho equivalente estão apresentados nas Tabelas 2 e 3. Esses parâmetros foram calculados para cada equipamento e, também, para o sistema completo.

Tabela 2 – Resultados da avaliação termodinâmica para o sistema acetona/metanol/DMSO.

	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>H</b>	<b>Global</b>
$\eta$ (%)	-0,324	45,6	-	5,61
$\Delta b$ (MJ/h)	-22,14	3036,32	-2159,9	757,88
$LW$ (MJ/h)	6859	3622	2159	12740
$W_{eq}$ (MJ/h)	6837,23	6659,12	-	13496,26

Tabela 3 – Resultados da avaliação termodinâmica para o sistema acetona/metanol/água.

	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>H</b>	<b>Global</b>
$\eta$ (%)	-0,581	18,14	-	2,86
$\Delta b$ (MJ/h)	-96,79	1444,69	-636,615	704,89
$LW$ (MJ/h)	16764	6516	636	23923
$W_{eq}$ (MJ/h)	16667,56	7960,92	-	24628,33

A eficiência global para o sistema completo é abaixo de 6% para ambos os sistemas, como Seader e Henley (2011) afirmam. Considerando os dois sistemas químicos, apenas a coluna extrativa apresenta valores de eficiência termodinâmica diferentes do esperado (negativos). Por este motivo, os estudos foram concentrados nessa coluna.

Para investigar a natureza destes resultados inesperados, é necessário saber como, matematicamente, a eficiência termodinâmica pode resultar em valores menores que zero.

É sabido que, de acordo com a Segunda Lei, a eficiência depende do trabalho mínimo e do trabalho perdido (Equação 12). O trabalho perdido é sempre maior que zero. Se o  $W_{min} > 0$ , a eficiência, então, será sempre positiva. Este é o caso frequente em processos de separação. Por outro lado, para que a eficiência seja negativa, numerador e denominador devem ter sinais opostos. Neste caso, assume-se que o  $W_{min} < 0$ . Num primeiro momento, se  $abs(W_{min}) > LW$ , então  $\eta > 0$ . Mas essa situação não é matematicamente possível, pois, de acordo com a Eq. 6, quando o  $W_{min} < 0$ ,  $LW$  será o somatório entre  $W_{eq}$  e  $W_{min}$ , tornando  $LW$  sempre maior

que  $W_{min}$ . Em um segundo momento tem-se que  $abs(W_{min}) < LW$ , neste caso,  $\eta < 0$ . Este raciocínio está detalhado na Figura 6.

Figura 6 – Explicação matemática para situações onde  $\eta < 0$  ou  $\eta > 0$ .

Condição Necessária:		$LW > 0$	
<b>Situação 1</b>	Se $W_{min} > 0$	Então	Resultando $\eta > 0$
			$\frac{W_{min}}{LW + W_{min}} > 0$
			$\frac{W_{min}}{LW + W_{min}} > 0$
			Quando
			$W_{min} < 0$
			E
<b>Situação 2</b>	Se $W_{min} < 0$	Então	Resultando $\eta > 0$
			$abs(W_{min}) > LW$
			Finalmente
			$LW + W_{min} < 0$
			Esta situação não é possível,
			pois, neste caso, $LW$ é
			sempre maior que $abs(W_{min})$
			$\frac{W_{min}}{LW + W_{min}} < 0$
			Quando
<b>Situação 3</b>	Se $W_{min} < 0$	Então	Resultando $\eta < 0$
			$W_{min} < 0$
			E
			$abs(W_{min}) < LW$
			Finalmente
			$LW + W_{min} > 0$

A pergunta que pode surgir é: em que situações o  $W_{min} < 0$ ? De acordo com a Equação 10, se  $W_{min} < 0$ , então  $\Delta b < 0$ . Isto posto, a investigação concentra-se na situação em que  $\Delta b$  faz-se negativo. Lembrando que  $\Delta b$  (MJ/h) é obtido a partir dos valores de disponibilidade (MJ/kmol) de cada corrente de entrada e saída da coluna extrativa, cada corrente também terá valores para os termos envolvidos no cálculo de  $\Delta b$ : vazão molar (n), entalpia específica (h), entropia (s). Assim, variou-se o teor de solvente e a temperatura de alimentação do azeótropo com o objetivo de verificar como os termos envolvidos no cálculo de  $\Delta b$  são modificados.

#### 4.1.1 Sistema acetona/metanol/DMSO

Os resultados das análises de sensibilidade sobre o vazão molar, entalpia e entropia, mantendo a temperatura de referência constante, para o sistema acetona/metanol/DMSO estão apresentados nas Tabelas 4 e 5.



Tabela 4 – Análise de sensibilidade no teor de solvente para o sistema acetona/metanol/DMSO.

Teor de solvente	$h^{AZE0}$ (MJ/kmol)	$h^{SOLV}$ (MJ/kmol)	$h^{TOP}$ (MJ/kmol)	$h^{BOT}$ (MJ/kmol)	$s^{AZE0}$ (MJ/kmol K)	$s^{SOLV}$ (MJ/kmol K)	$s^{TOP}$ (MJ/kmol K)	$s^{BOT}$ (MJ/kmol K)	$n^{AZE0}$ (kmol/h)	$n^{SOLV}$ (kmol/h)	$n^{TOP}$ (kmol/h)	$n^{BOT}$ (kmol/h)
0,35	-239,84	-200,015	-242,92	-209,01	-0,262	-0,338	-0,298	-0,266	540	344,68	271,08	613,59
0,4	-239,84	-200,015	-242,92	-208,89	-0,262	-0,338	-0,298	-0,266	540	348,04	271,08	616,95
0,45	-239,84	-200,015	-242,92	-207,94	-0,262	-0,338	-0,298	-0,267	540	374,49	271,08	643,40
0,5	-239,84	-200,015	-242,92	-206,54	-0,262	-0,338	-0,298	-0,269	540	417,51	271,08	686,42
0,55	-239,84	-200,02	-242,92	-204,92	-0,262	-0,338	-0,298	-0,270	540	473,05	271,08	741,96
0,6	-239,84	-200,02	-242,92	-203,21	-0,262	-0,338	-0,298	-0,272	540	541,06	271,08	809,97

Tabela 5 – Análise de sensibilidade na temperatura de alimentação do azeótropo para o sistema acetona/metanol/DMSO.

Temp (K)	$h^{AZE0}$ (MJ/kmol)	$h^{SOLV}$ (MJ/kmol)	$h^{TOP}$ (MJ/kmol)	$h^{BOT}$ (MJ/kmol)	$s^{AZE0}$ (MJ/kmol K)	$s^{SOLV}$ (MJ/kmol K)	$s^{TOP}$ (MJ/kmol K)	$s^{BOT}$ (MJ/kmol K)	$n^{AZE0}$ (kmol/h)	$n^{SOLV}$ (kmol/h)	$n^{TOP}$ (kmol/h)	$n^{BOT}$ (kmol/h)
300	-242,07	-200,015	-242,92	-206,68	-0,269	-0,338	-0,298	-0,268	540	413,04	271,08	681,95
310	-240,97	-200,015	-242,92	-206,61	-0,266	-0,338	-0,298	-0,268	540	415,20	271,08	684,12
315	-240,41	-200,015	-242,92	-206,58	-0,264	-0,338	-0,298	-0,268	540	416,32	271,08	685,23
320	-239,84	-200,015	-242,92	-206,54	-0,262	-0,338	-0,298	-0,269	540	417,51	271,08	686,42
325	-239,25	-200,015	-242,92	-206,5	-0,260	-0,338	-0,298	-0,269	540	418,82	271,08	687,73
330	-238,65	-200,015	-242,92	-206,46	-0,259	-0,338	-0,298	-0,269	540	420,06	271,08	688,98
340	-237,42	-200,015	-242,92	-206,37	-0,255	-0,338	-0,298	-0,269	540	422,94	271,08	691,85

A Tabela 4 indica que nem a entalpia específica e nem a entropia específica variam para as correntes de azeótropo, solvente e topo. Esse resultado é óbvio pois as temperaturas dessas correntes não mudam (o fato da especificação de topo ser uma restrição, impõe restrição também à temperatura). Já a entalpia e entropia específicas da corrente de base da coluna extrativa apresentam variação causada pela mudança na composição dessa corrente (à medida que o teor de solvente muda, a vazão de solvente muda, o que resulta em composições e temperaturas diferentes saindo pelo fundo da torre). Por outro lado, as vazões de solvente e de base da coluna variam significativamente, impactando os cálculos das entalpias e entropias totais de cada corrente. É importante lembrar que os termos da Equação 9 são variáveis específicas. Neste caso, a disponibilidade específica terá variação significativa na corrente de base da coluna extrativa. Ao se considerar as vazões, a disponibilidade total das correntes de solvente e de base é que apresentam alteração. Esse resultado impacta significativamente no cálculo da variação de disponibilidade (trabalho mínimo). Portanto, o fator que mais influencia o cálculo de trabalho mínimo, e conseqüentemente a eficiência, é a vazão do solvente.

Para a análise de sensibilidade na temperatura de alimentação do azeótropo (Tabela 5), a discussão é semelhante. Embora para esta, apesar da ocorrência ser equivalente, a alteração não é tão expressiva, indicando que a variação da temperatura de alimentação não influencia apreciavelmente a eficiência da coluna. De fato, é a vazão o termo que mais impacta no valor da eficiência da coluna extrativa.

A partir dos valores de entalpia e entropia, obtidos através da simulação (Tabelas 4 e 5), e com a temperatura de referência fixada em 303 K, foi possível calcular as quantidades de energia disponíveis na entrada e saída, e conseqüentemente, os valores para o trabalho mínimo e eficiência. As Figuras 7 e 8 apresentam os resultados obtidos para a variação de disponibilidade e eficiência termodinâmica na análise de sensibilidade do teor de solvente e temperatura de azeótropo. O trabalho mínimo (ou o  $\Delta b$ ) será negativo se a quantidade máxima de energia disponível para conversão em trabalho na entrada for maior que a quantidade disponível na saída, e é exatamente o que acontece com esse sistema.

Figura 7 – Valores de disponibilidade de entrada e saída, trabalho mínimo e eficiência para variações no teor de solvente do sistema acetona/metanol/DMSO.

Solvente	$\sum_{in} n \cdot b$	$\sum_{out} n \cdot b$		Solvente	$\Delta b$	$\eta$
0,35	-120146	-120226	Entrada > Saída	0,35	-80,4593	-0,947
0,4	-120473	-120552		0,4	-78,725	-1,046
0,45	-123048	-123109		0,45	-61,0435	-0,865
0,5	-127237	-127259		0,5	-22,1424	-0,324
0,55	-132646	-132600	Saída > Entrada	0,55	45,04328	0,669
0,6	-139268	-139119		0,6	148,7485	2,221

Figura 8 – Valores de disponibilidade de entrada e saída, trabalho mínimo e eficiência para variações na temperatura de alimentação do azeótropo do sistema acetona/metanol/DMSO.

Temperatura (K)	$\sum_{in} n \cdot b$	$\sum_{out} n \cdot b$		Temperatura (K)	$\Delta b$	$\eta$
300	-126865	-126829	Saída > Entrada	300	36,4668	0,512
310	-127055	-127037		310	17,732	0,254
315	-127145	-127144		315	0,51925	0,0075
320	-127237	-127259	Entrada > Saída	320	-22,1424	-0,324
325	-127336	-127386		325	-49,9994	-0,739
330	-127422	-127505		330	-83,512	-1,249
340	-127615	-127782		340	-167,588	-2,565

Uma vez observados os comportamentos de entalpia, entropia e vazão, o termo que pode influenciar a eficiência, e que ainda não foi discutido, é a temperatura de referência,  $T_0$ . Essa temperatura representa a maior fonte de refrigerante associada ao processo sob investigação. Na Equação 8, o termo  $(1 - \frac{T_0}{T_s})$  caracteriza a eficiência reversível do ciclo térmico do motor de Carnot, e representa a quantidade máxima de calor que pode ser convertido em trabalho se a temperatura for levada a um estado de referência, mostrando que o calor não pode ser transformado integralmente em trabalho, desde que esse calor esteja disponível a uma temperatura infinita. Logo, é de se esperar que com o aumento da temperatura de referência a eficiência do processo aumente, pois se torna mais próxima da temperatura de destilação.

As Figuras 9 e 10 apresentam o comportamento da eficiência para diferentes teores de solvente DMSO e temperatura de alimentação do azeótropo. Esse comportamento foi observado considerando diferentes temperaturas de referência. Como previsto, o aumento da temperatura de referência fez com que a eficiência da coluna de recuperação (b) também

aumentasse; este comportamento também ocorreu para a eficiência global (c). Por outro lado, a coluna extrativa (a) apresentou um resultado inesperado: maiores temperaturas de referência resultaram em menores eficiências termodinâmicas. Para a coluna extrativa, o trabalho equivalente diminui com o aumento de  $T_0$ , o que é esperado e justificado pelo termo  $(1 - \frac{T_0}{T_s})$ , sendo um indicativo de que a eficiência desta coluna deveria aumentar, visto que, este é inversamente proporcional a eficiência. Mas o que acontece de diferente em relação aos outros resultados é que o trabalho mínimo, para a coluna extrativa, diminui com o aumento de  $T_0$  indicando que este tem mais influência no cálculo desta eficiência ( $\eta = W_{min}/W_{eq}$ ), uma vez que o mesmo é diretamente proporcional.

Figura 9 – Eficiência termodinâmica vs. Teor de solvente para o sistema acetona/metanol/DMSO: (a) Coluna extrativa, (b) Coluna de recuperação, (c) Eficiência global.

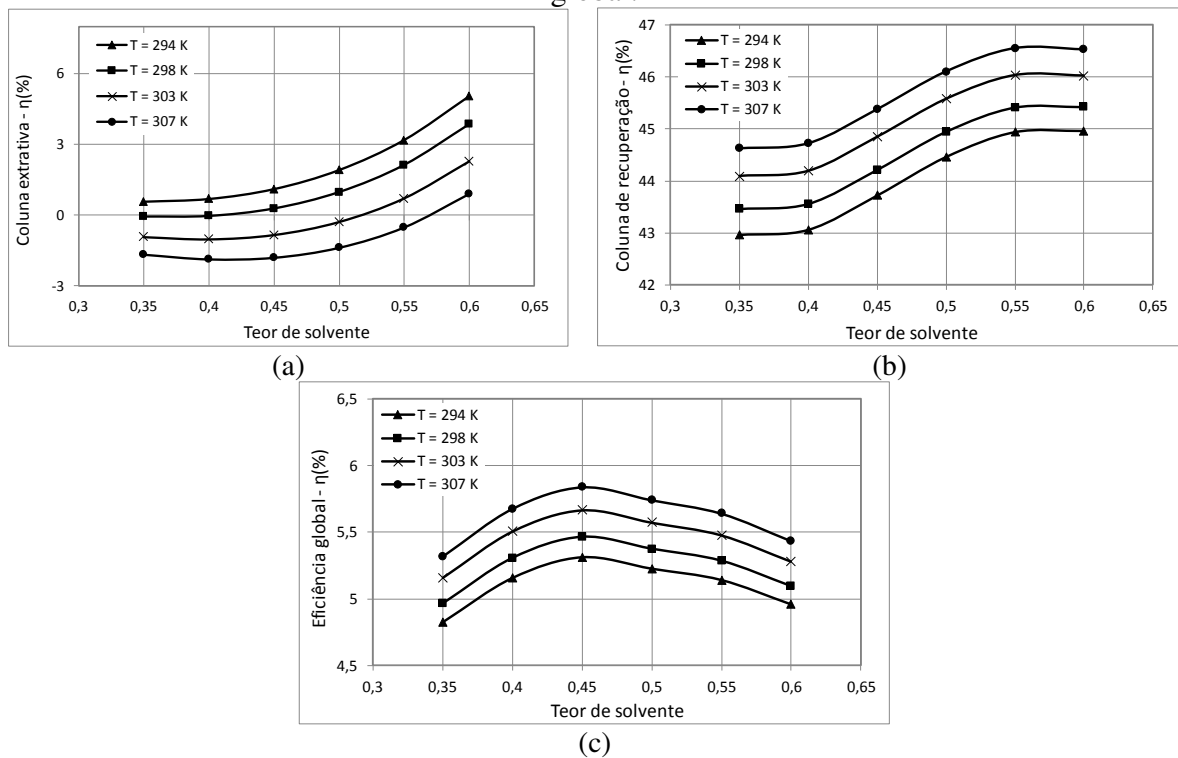
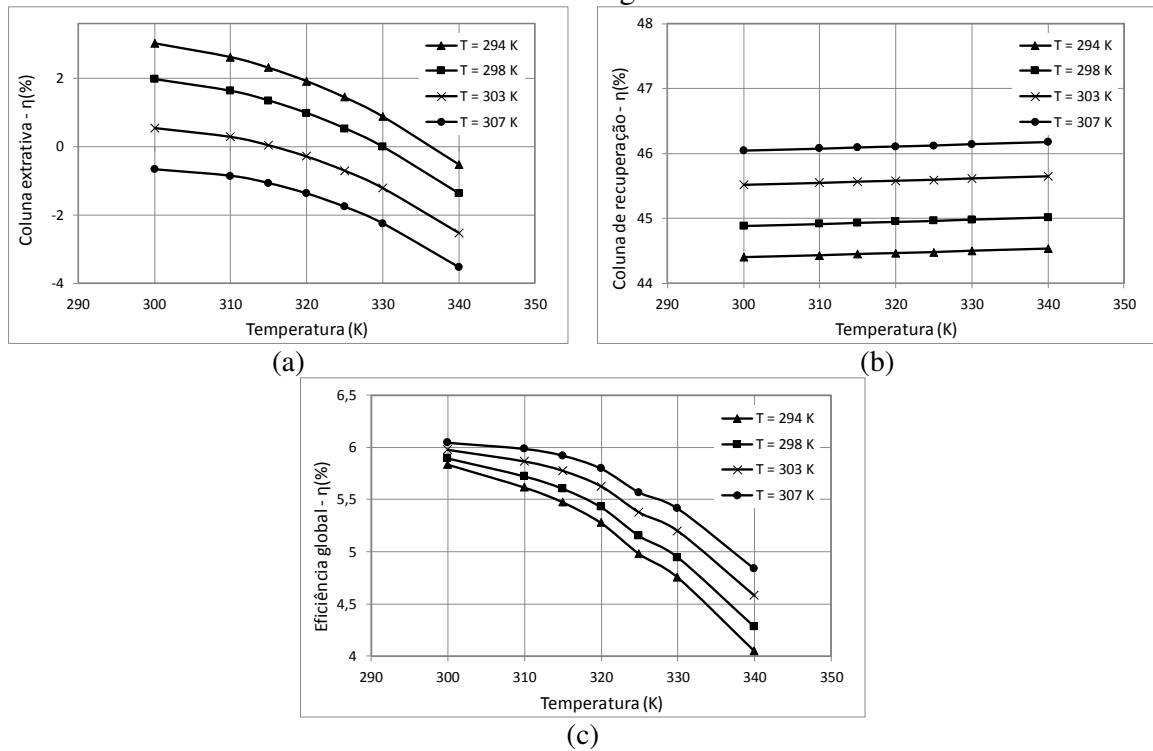


Figura 10 – Eficiência termodinâmica vs. Temperatura de alimentação do azeótropo para o sistema acetona/metanol/DMSO: (a) Coluna extrativa, (b) Coluna de recuperação, (c) Eficiência global.



#### 4.1.2 Sistema acetona/metanol/água

Para o sistema acetona/metanol/água o comportamento termodinâmico foi semelhante ao sistema analisado no tópico anterior, por isso a discussão pode ser estendida para os dois sistemas. Esses resultados estão apresentados nas Tabelas 6 e 7. Mas aqui, é curioso notar que para manter as mesmas especificações de produto, foi necessária uma quantidade muito maior do solvente água quando comparado à quantidade do solvente DMSO. Então, é esperado que a eficiência termodinâmica global e da coluna de recuperação deste sistema seja menor que a do anterior, pois precisará de uma quantidade maior de energia para recuperar o solvente, conseqüentemente uma maior carga térmica no reboiler de forma global e da coluna de recuperação.

Tabela 6 – Análise de sensibilidade no teor de solvente para o sistema acetona/metanol/água.

Teor de solvente	$h^{AZE0}$ (MJ/kmol)	$h^{SOLV}$ (MJ/kmol)	$h^{TOP}$ (MJ/kmol)	$h^{BOT}$ (MJ/kmol)	$s^{AZE0}$ (MJ/kmol K)	$s^{SOLV}$ (MJ/kmol K)	$s^{TOP}$ (MJ/kmol K)	$s^{BOT}$ (MJ/kmol K)	$n^{AZE0}$ (kmol/h)	$n^{SOLV}$ (kmol/h)	$n^{TOP}$ (kmol/h)	$n^{BOT}$ (kmol/h)
0,5	-239,83	-284,15	-246,87	-270,91	-0,262	-0,157	-0,31	-0,161	540	1018,45	270,54	1287,88
0,55	-239,83	-284,15	-246,92	-270,07	-0,262	-0,157	-0,31	-0,163	540	912,44	270,54	1181,95
0,6	-239,83	-284,15	-246,98	-270,22	-0,262	-0,157	-0,31	-0,162	540	932,35	270,54	1201,85
0,65	-239,83	-284,15	-247,03	-271,1	-0,262	-0,157	-0,309	-0,161	540	1049,98	270,54	1319,48
0,7	-239,83	-284,15	-247,06	-272,49	-0,262	-0,157	-0,309	-0,158	540	1295,28	270,54	1564,8
0,75	-239,83	-284,15	-247,07	-274,07	-0,262	-0,157	-0,309	-0,155	540	1719,47	270,54	1988,97
0,8	-239,83	-284,15	-247,07	-275,57	-0,262	-0,157	-0,309	-0,152	540	2434,07	270,54	2703,52

Tabela 7 – Análise de sensibilidade na temperatura de alimentação do azeótropo para o sistema acetona/metanol/água.

Temp (K)	$h^{AZE0}$ (MJ/kmol)	$h^{SOLV}$ (MJ/kmol)	$h^{TOP}$ (MJ/kmol)	$h^{BOT}$ (MJ/kmol)	$s^{AZE0}$ (MJ/kmol K)	$s^{SOLV}$ (MJ/kmol K)	$s^{TOP}$ (MJ/kmol K)	$s^{BOT}$ (MJ/kmol K)	$n^{AZE0}$ (kmol/h)	$n^{SOLV}$ (kmol/h)	$n^{TOP}$ (kmol/h)	$n^{BOT}$ (kmol/h)
290	-243,13	-284,15	-242,92	-270,9	-0,273	-0,158	-0,297	-0,161	540	1016,90	270,54	1286,39
300	-242,07	-284,15	-242,92	-270,89	-0,269	-0,158	-0,297	-0,161	540	1016,23	270,54	1285,76
310	-240,97	-284,15	-242,92	-270,91	-0,266	-0,158	-0,297	-0,161	540	1018,52	270,54	1287,95
315	-240,41	-284,15	-242,92	-270,91	-0,264	-0,158	-0,297	-0,161	540	1018,44	270,54	1287,81
320	-239,84	-284,15	-242,92	-270,90	-0,262	-0,158	-0,297	-0,161	540	1018,01	270,54	1287,52
325	-239,25	-284,15	-242,92	-270,91	-0,260	-0,158	-0,297	-0,161	540	1018,42	270,54	1287,89
330	-238,65	-284,15	-242,92	-270,92	-0,259	-0,158	-0,297	-0,161	540	1019,65	270,54	1289,20
340	-237,42	-284,15	-242,92	-270,92	-0,255	-0,158	-0,297	-0,161	540	1020,08	270,54	1289,56

Esse sistema também apresentou uma alteração significativa nas vazões de solvente e base, enquanto os outros parâmetros não mostraram mudanças significativas, para a análise de sensibilidade no teor de solvente, confirmando o que foi verificado com o sistema acetona/metanol/DMSO, que dentre os termos utilizados no cálculo da eficiência termodinâmica aquele que tem mais impacto em seu resultado é a vazão molar. Para a análise de sensibilidade da temperatura de alimentação do azeótropo, mais uma vez, percebemos que os termos não possuem uma mudança de valor considerável, trazendo como consequência a pouca influência na eficiência termodinâmica de coluna de destilação extrativa quando altera-se a temperatura de alimentação do azeótropo.

As Figuras 11 e 12 apresentam os resultados obtidos para a variação de disponibilidade e eficiência termodinâmica na análise de sensibilidade do teor de solvente e temperatura de alimentação do azeótropo. Como dito anteriormente, o trabalho mínimo será negativo se a quantidade máxima de energia disponível para conversão em trabalho na entrada for maior que a quantidade disponível na saída. Os resultados confirmam a suposição inicial: quando  $\eta < 0$ ,  $\Delta b < 0$ .

Figura 11 – Valores de disponibilidade de entrada e saída, trabalho mínimo e eficiência para variações no teor de solvente do sistema acetona/metanol/água.

Solvente	$\sum_{in} n \cdot b$	$\sum_{out} n \cdot b$	Solvente	$\Delta b$	$\eta$
0,5	-327237	-327335	0,5	-96,7964	-0,58074
0,55	-302186	-302304	0,55	-115,651	-0,893
0,6	-306891	-307006	0,6	-113,326	-1,00913
0,65	-334688	-334801	0,65	-110,839	-1,06001
0,7	-392655	-392744	0,7	-86,7206	-0,83825
0,75	-492894	-492890	0,75	6,914412	0,064444
0,8	-661760	-661511	0,8	253,1959	2,186723

Entrada > Saída (para Solvente 0,5 a 0,7)

Saída > Entrada (para Solvente 0,75 a 0,8)

Figura 12 – Valores de disponibilidade de entrada e saída, trabalho mínimo e eficiência para variações na temperatura de alimentação do azeótropo do sistema acetona/metanol/água.

Temperatura	$\sum_{in} n \cdot b$	$\sum_{out} n \cdot b$	Temperatura	$\Delta b$	$\eta$
300	-326836	-326872	300	-35,7422	-0,20856
310	-326995	-327031	310	-36,6468	-0,21575
315	-327142	-327200	315	-57,9058	-0,34406
320	-327198	-327288	320	-89,7229	-0,53567
325	-327282	-327379	325	-96,7964	-0,58074
330	-327342	-327472	330	-129,806	-0,78271
340	-327403	-327568	340	-164,859	-0,9992

Entrada > Saída

As Figuras 13 e 14 apresentam o comportamento da eficiência para diferentes teores de solvente água e temperatura de alimentação do azeótropo com diferentes temperaturas de referência. Esse sistema apresentou a mesma ocorrência do analisado para o solvente DMSO, o aumento da temperatura de referência fez com que a eficiência da coluna de recuperação (b) também aumentasse, assim como a eficiência global (c). Já para a coluna extrativa (a) maiores temperaturas de referência resultaram em menores eficiências termodinâmicas, confirmando o indicativo que para esta coluna o trabalho mínimo possui mais influência no cálculo da eficiência em comparação ao trabalho equivalente.

Com essas análises é possível perceber que, matematicamente, os valores para eficiência de acordo com a 2ª lei, podem sim, assumir valores negativos, tanto para o sistema acetona/metanol/DMSO quanto acetona/metanol/água. Por outro lado, é relevante entender como esses valores podem ser utilizados quando são considerados *savings* de energia, em outras palavras, qual a relação destas eficiências (e dos termos associado a ela) com a carga térmica do reboiler.



Figura 13 – Eficiência termodinâmica vs. Teor de solvente para o sistema acetona/metanol/água: (a) Coluna extrativa, (b) Coluna de recuperação, (c) Eficiência global.

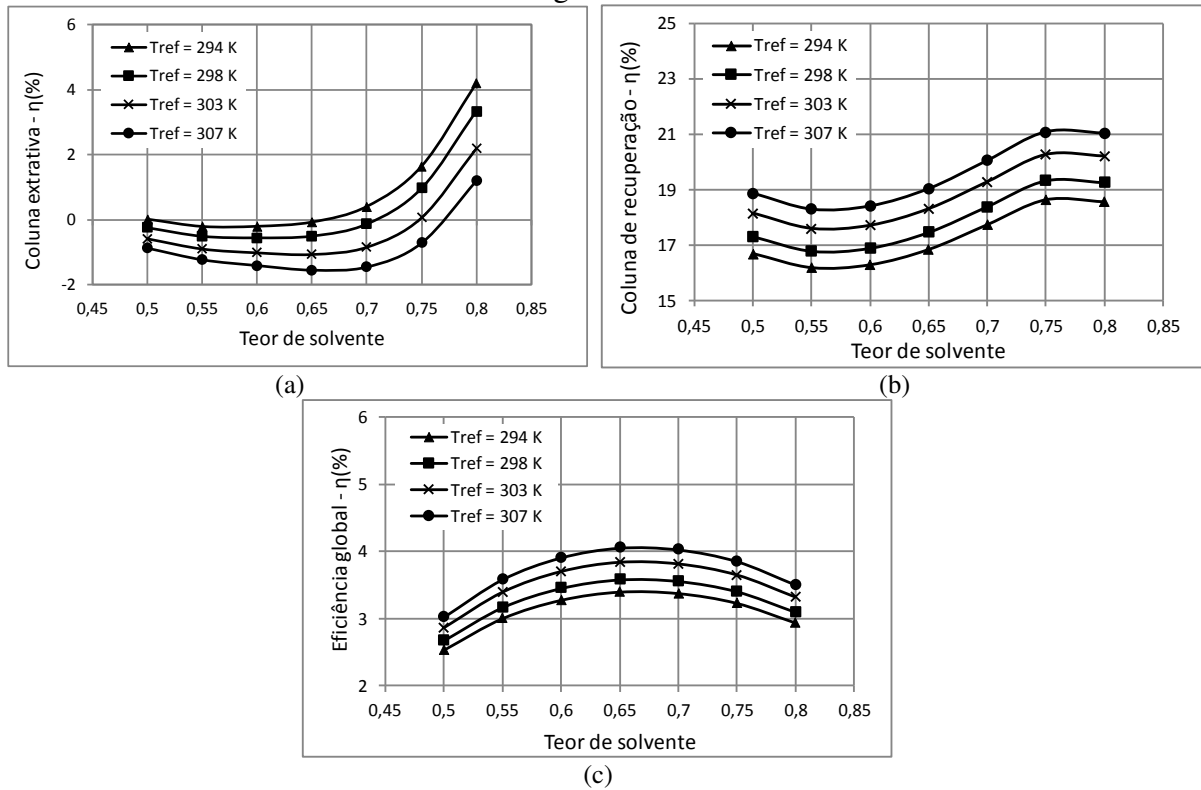
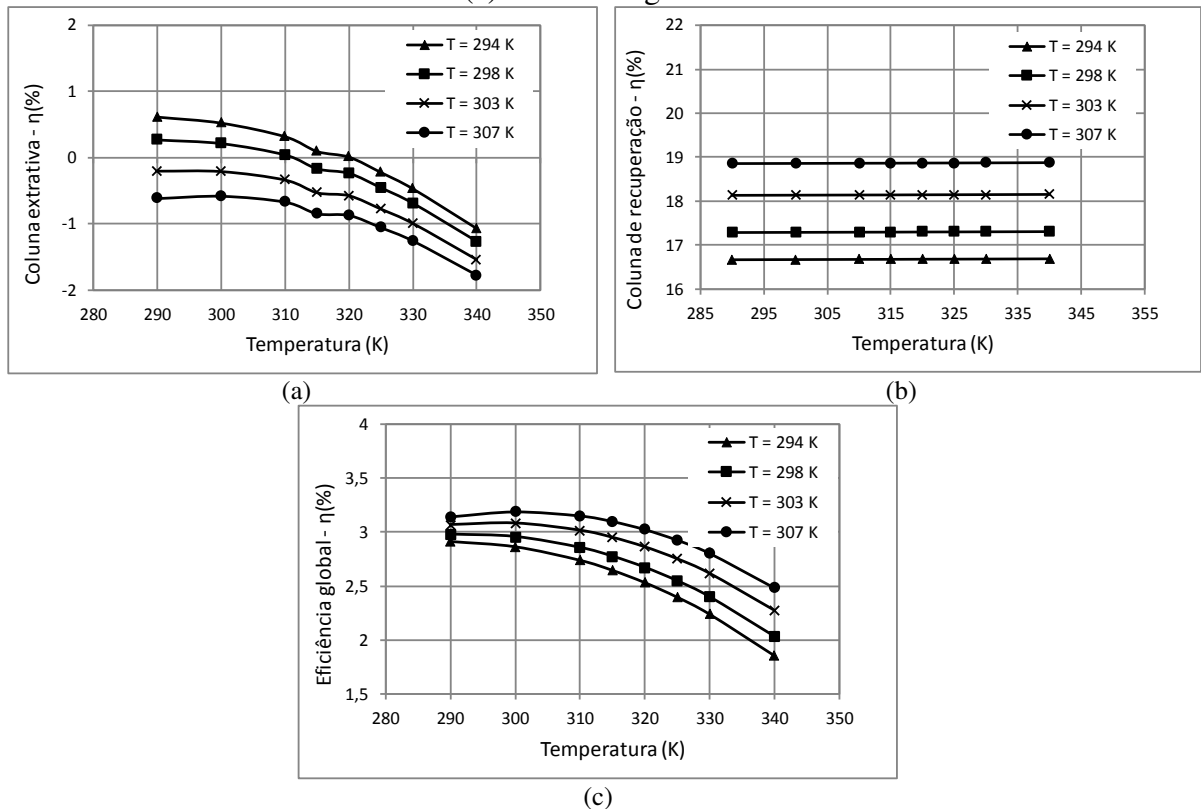


Figura 14 – Eficiência termodinâmica vs. Temperatura de alimentação do azeótropo para o sistema acetona/metanol/água: (a) Coluna extrativa, (b) Coluna de recuperação, (c) Eficiência global.



## 4.2 Eficiência Termodinâmica x Consumo de Energia

Com a necessidade de investigar como os valores abaixo de zero encontrados para a eficiência termodinâmica, de acordo com a Segunda Lei, se relacionam com o consumo de energia (consumo de vapor no reboiler), foram plotados gráficos relacionando estas duas variáveis. Os resultados para o sistema acetona/metanol/água são mostrados nas Figuras 15 e 16.

As Figuras 15a, 15c e 15d indicam que a pouca influência da temperatura do azeótropo é irrelevante na eficiência, no trabalho perdido e carga térmica do reboiler. A Figura 15b indica que o trabalho mínimo decresce com o aumento da temperatura do azeótropo, o que é esperado, tendo em vista que quanto maior a temperatura de alimentação, menos energia será necessária para realizar a separação, o que diminui o trabalho mínimo necessário para conduzi-la.

No geral, o que é nítido nas Figuras 15 e 16, diz respeito ao perfil obtido para o trabalho perdido, pois este é expressivamente semelhante ao da carga térmica, indicando que no processo quanto menos trabalho for perdido, menor será o consumo de energia. Em contrapartida, era esperado que os perfis do trabalho perdido e da eficiência fossem contrários, uma vez que quanto menos trabalho é perdido em um processo, mais eficiente este se torna, mas essa ocorrência foi vista apenas na análise global para a variação do teor de solvente (Figura 16a).

Tendo em vista que os valores de eficiência devem prever a qualidade da energia que está sendo consumida e demonstrar a fração de exergia total de entrada que não é perdida, esse deveria ser um fator relevante na análise de economia de energia. Entretanto, quando o mesmo é comparado ao consumo de energia requerido pela carga térmica do reboiler, os dois fatores não são compatíveis. Esperava-se que em todos os casos a maior eficiência encontrada coincidissem com a menor carga térmica necessária, o que não ocorreu. Esse resultado indica que, em termos de consumo de energia, os valores de eficiência termodinâmica não são tão conclusivos quanto os resultados de trabalho perdido. Essa conclusão pode ser estendida para as situações onde  $\eta > 0$ .

Para o sistema acetona/metanol/DMSO, os resultados encontrados foram semelhantes ao do sistema acetona/metanol/água, no que diz respeito a paridade de perfil entre o trabalho perdido e a carga térmica. Nesse sistema também foi possível verificar a semelhança entre os perfis de eficiência termodinâmica e o trabalho mínimo, possivelmente porque a variação do trabalho perdido foi baixa (e também a variação da vazão de solvente), fazendo com que esse termo tenha menos influência no cálculo da eficiência. Esses resultados são apresentados nas Figuras 17 e 18.

Figura 15 – Análise de sensibilidade na temperatura de alimentação para o sistema acetona/metanol/água: (a) Eficiência termodinâmica, (b) Trabalho mínimo, (c) Trabalho perdido, (d) Carga térmica do refeedor.

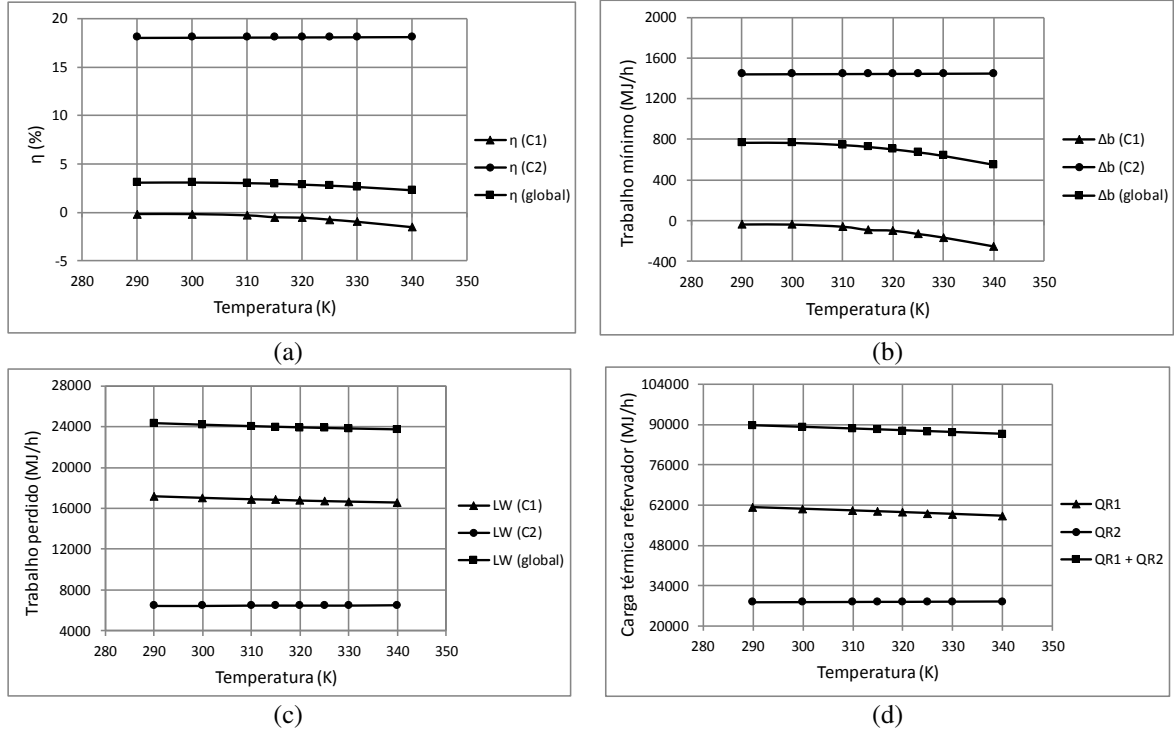


Figura 16 – Análise de sensibilidade no teor de solvente para o sistema acetona/metanol/água: (a) Eficiência termodinâmica, (b) Trabalho mínimo, (c) Trabalho perdido, (d) Carga térmica do refeedor.

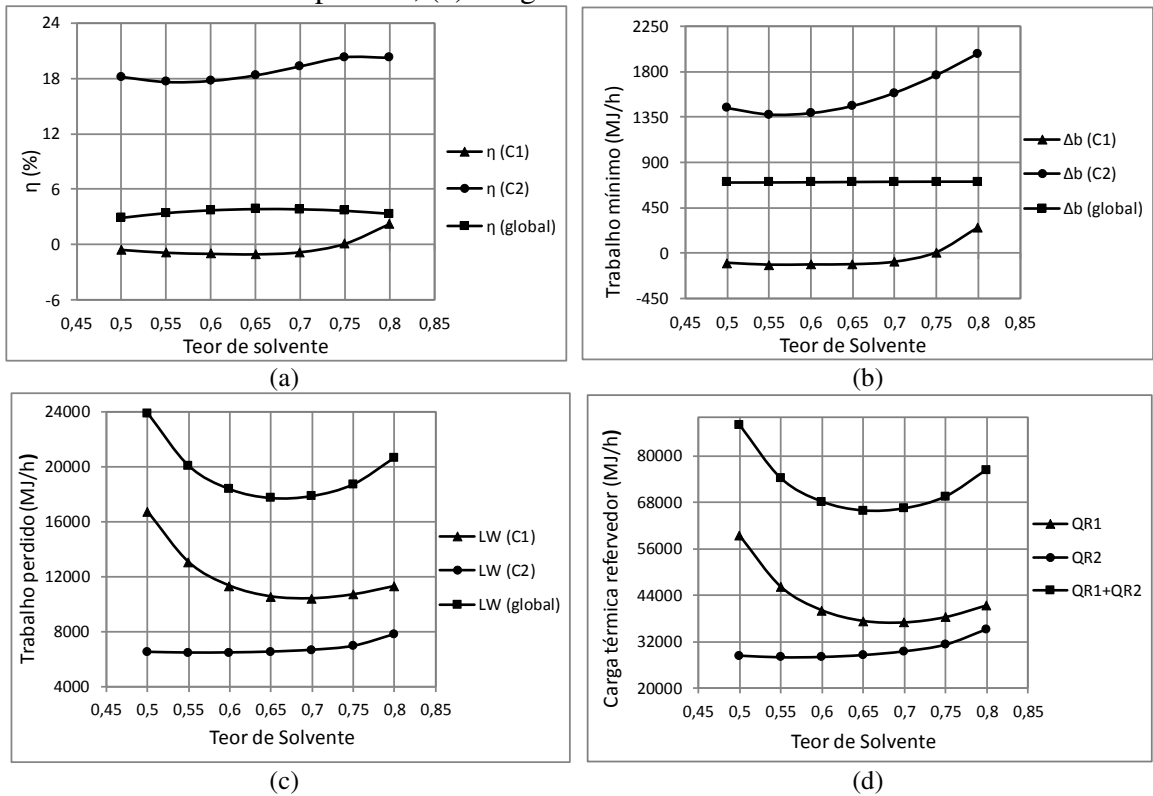


Figura 17 – Análise de sensibilidade na temperatura de alimentação para o sistema acetona/metanol/DMSO: (a) Eficiência termodinâmica, (b) Trabalho mínimo, (c) Trabalho perdido, (d) Carga térmica do refeedor.

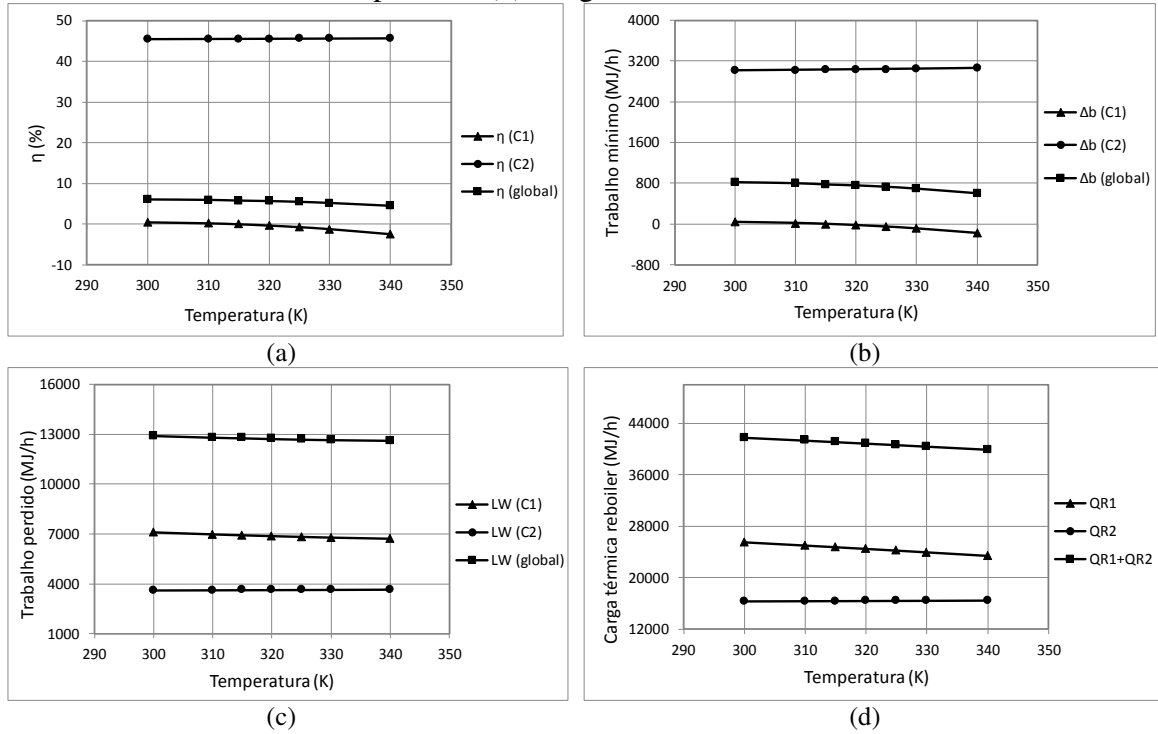
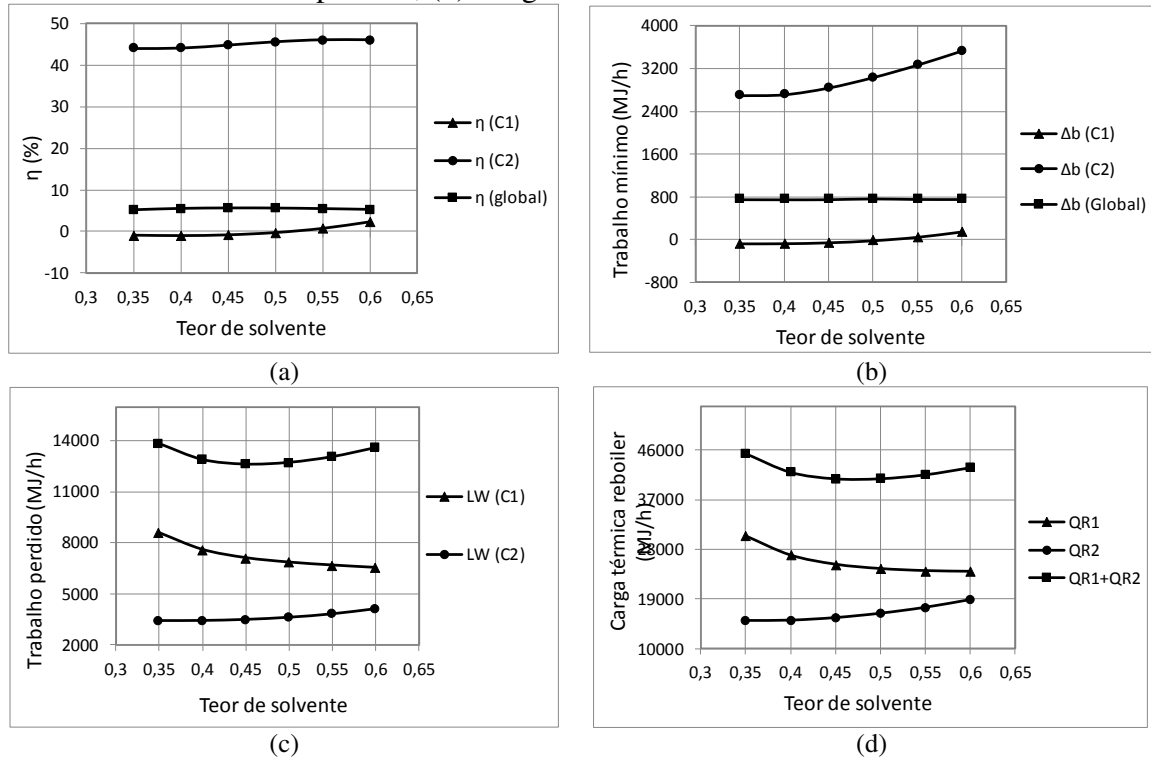


Figura 18 – Análise de sensibilidade no teor de solvente para o sistema acetona/metanol/DMSO: (a) Eficiência termodinâmica, (b) Trabalho mínimo, (c) Trabalho perdido, (d) Carga térmica do refeedor.



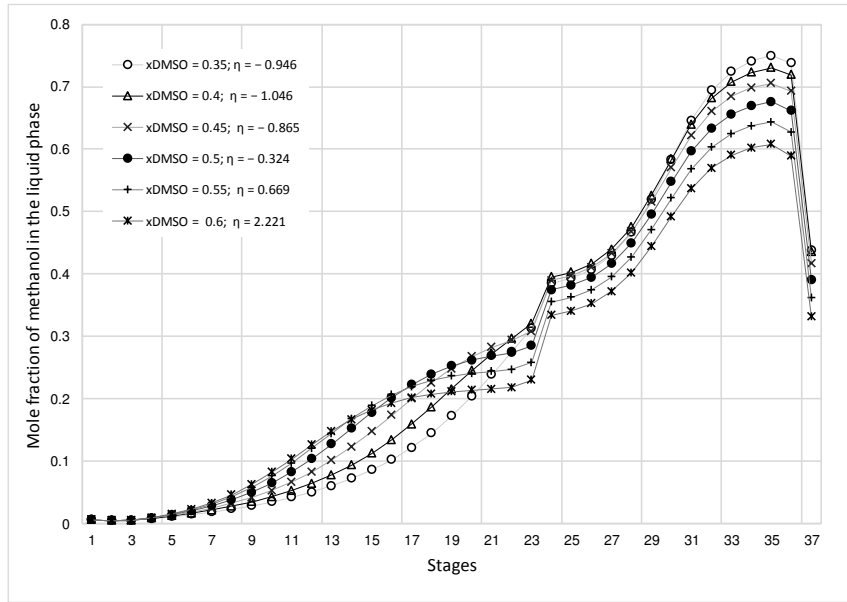
### 4.3 Efeito *Remixing*

Por fim, o trabalho perdido foi comparado ao efeito *remixing*, visto que este critério também é um indicativo de ineficiências no processo, por ser fonte de irreversibilidades. Dessa forma, os gráficos exibindo a fração em mol do componente de volatilidade intermediária (metanol) em função da variação do teor de solvente estão sendo mostrados nas Figuras 19 e 20. Essas curvas são comparadas à variação do trabalho perdido da coluna extrativa, uma vez que espera-se o ótimo onde o menor trabalho perdido seja equivalente ao menor efeito *remixing*.

Em um primeiro momento, para a variação no teor de solvente do sistema acetona/metanol/DMSO existe uma equivalência quando a condição de menor efeito *remixing* coincide com o menor valor de trabalho perdido, ambos acontecem para um valor de teor de DMSO em 0,6. Mas quando observa-se a Figura 20, a qual mostra os resultados para o sistema acetona/metanol/água a condição de menor efeito *remixing* ocorre para um teor de solvente de 0,8, já a condição que indica a menor perda de trabalho é para um teor de solvente de 0,7, onde valores acima desta quantidade de solvente voltam a ter um aumento da quantidade de trabalho perdido – resultando em aumento do consumo de energia.

A justificativa para o que foi observado com o solvente água pode ser explicado através da vazão de solvente para cada sistema. Como comentado anteriormente, a quantidade de água necessária para alcançar a mesma separação é muito maior do que o necessário de DMSO. Para elevados teores de solvente, o aumento na quantidade de água é ainda mais significativo (mais que o dobro) do que o aumento na quantidade de DMSO. O aumento da vazão de solvente, inicialmente, provoca uma redução no trabalho perdido. Este resultado ocorre até certo ponto, pois, para elevados teores de solvente, o trabalho perdido volta a crescer. Neste caso, tem-se um comportamento não-monotônico entre trabalho perdido e vazão de solvente.

Figura 19 – (a) Efeito *remixing* e (b) Trabalho perdido vs. Teor de solvente para o sistema acetona/metanol/DMSO.

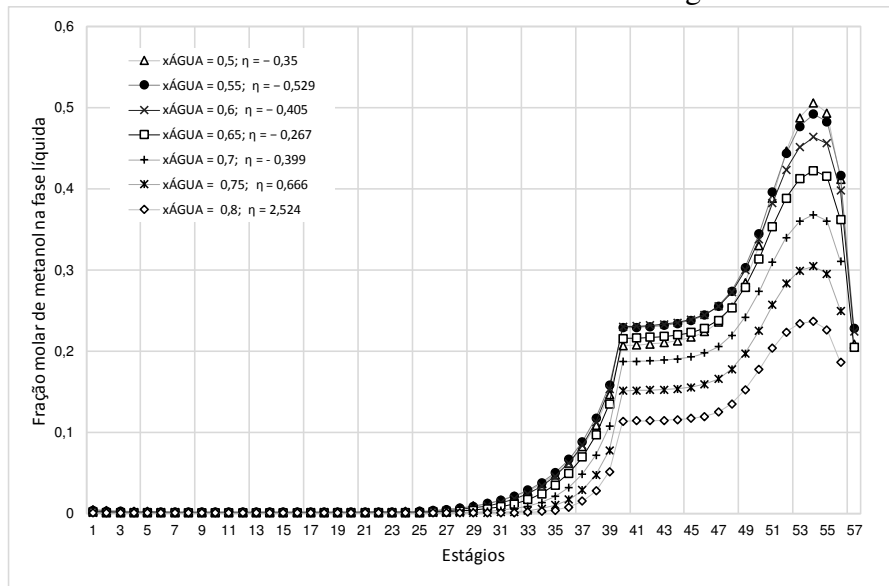


(a)

Teor de solvente	LW-C1
0,35	8580
0,4	7603
0,45	7118
0,5	6859
0,55	6687
0,6	6547

(b)

Figura 20 – (a) Efeito *remixing* e (b) Trabalho perdido vs. Teor de solvente para o sistema acetona/metanol/Água.



(a)

Teor de solvente	LW-C1
0,5	16697
0,55	13003
0,6	11261
0,65	10468
0,7	10372
0,75	10646
0,8	11271

(b)

Portanto, não pode ser generalizado a paridade entre o efeito *remixing* e a eficiência termodinâmica; em alguns casos ocorre a paridade, em outros não (elevadas vazões de solvente). Além disso, percebe-se que o trabalho perdido ainda é mais efetivo do que o efeito *remixing*.

Para a análise de sensibilidade na temperatura de alimentação do azeótropo, os gráficos de efeito *remixing* confirmam o visto anteriormente, esse parâmetro pouco influencia nas

irreversibilidades do processo. As Figuras 21 e 22 mostram o efeito *remixing* para a análise de sensibilidade na temperatura de alimentação do azeótropo.

Figura 21 – Efeito *remixing* vs. Temperatura de alimentação do azeótropo para o sistema acetona/metanol/DMSO.

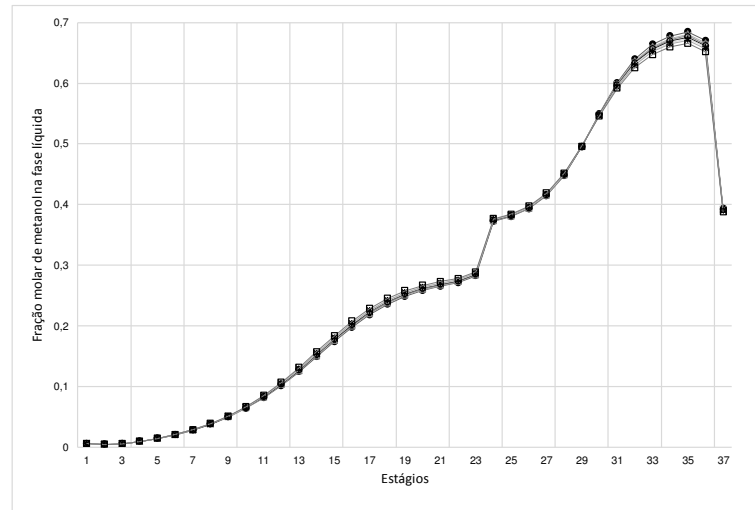
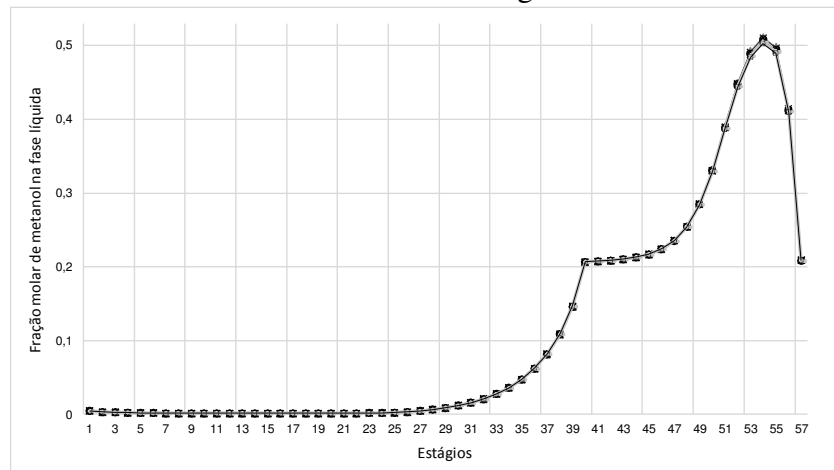


Figura 22 – Efeito *remixing* vs. Temperatura de alimentação do azeótropo para o sistema acetona/metanol/água.



# Capítulo 5

## Conclusões e Trabalhos futuros



## 5.1 Conclusões

A análise termodinâmica, de acordo com a Segunda Lei, foi realizada e investigada para o processo de destilação extrativa. A utilização da mudança de teor de solvente como estratégia de estudo mostrou o quanto o aumento da vazão de solvente contribui para o aumento nas irreversibilidades no processo, já a temperatura de alimentação não mostrou ser um parâmetro que altere significativamente termodinamicamente. E apesar do efeito *remixing* mostrar uma forte relação com a carga térmica, isso só aconteceu até certo ponto, para elevadas vazões de solvente a ocorrência não continuou sendo a mesma. Também foi possível compreender que, matematicamente, quando a eficiência da Segunda Lei é calculada de acordo com a metodologia proposta por Seader e Henley (2011), ela pode resultar em valores negativos para a coluna extrativa. Além disso, a conclusão mais interessante deste trabalho está no indicativo de que o consumo de energia está relacionado ao trabalho perdido, e não à eficiência termodinâmica da Segunda Lei.

Uma investigação que pode ser feita no futuro é a inclusão da definição de exergia fracionada utilizada na abordagem de Kotas (1995) no cálculo de eficiência termodinâmica proposto por Henley e Seader (2011). Utilizando essa outra metodologia para calcular a eficiência termodinâmica de acordo com a Segunda Lei dos sistemas apresentados, pode-se avaliar se os resultados obtidos neste trabalho são confirmados quando outras metodologias de cálculo são utilizadas.

# Referências Bibliográficas

Anozie, A. N., Osuolale, F. N., and Osunleke, A. S. Exergy analysis of binary plate distillation column operations, *Int. J. Exergy*, v.6, p.715–728, 2009.

Araújo, A.B.; Brito, R.P.; Vasconcelos, L.S. Exergetic analysis of distillation processes – A case study. *Energy*, v. 32, p.1185-1193, 2007.

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

Cao Y.; Hu, J.; Jia, H; Bu, G; Zhu, Z.; Wang, Y. Comparison of pressure-swing distillation and extractive distillation with varied-diameter column in economics and dynamic control. *Journal of Process Control*, v. 49, p. 9-25, 2017.

Chen, Z.; Zhang, X.; Han, W.; Gao, L.; Li, S. Exergy analysis on the process with integrated supercritical water gasification of coal and syngas separation. *Applied Thermal Engineering*, v.128, p. 1003–1008, 2018.

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

Dam, K.; Mulder, M.M.; Mattos, J. T.; Westerhoff, H.V. Physiological Models in Microbiology. Thermodynamic View of Bacterial Growth. v.1, 1988.

Delvenne, J.C.; Sandberg, H. Finite-time thermodynamics of port-Hamiltonian systems. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, v.267, p. 123-132, 2014.

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

Denbigh, K.G. The second-law efficiency of chemical processes. *Chem. Eng. Sci.*, v.6, n.1, 1956.

Dincer, I.; Rosen, M. A. Exergy: energy, environment, and sustainable development. Elsevier, 2007.

Feyzi, V.; Beheshti, M. Exergy analysis and optimization of reactive distillation column in acetic acid production process. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, v.120, p. 161–172 , 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. *Chem. Eng. Commun.*, v.202, p.1191–1199, 2015a.

Figueredo, R. P. Modelagem e otimização da coluna de separação cloropreno – dicloroetano: um estudo de caso industrial. 2009. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2009.

Flores, O. A.; Cárdenas, J. C; Hernández, S.; Rico-Ramírez, V. Thermodynamic analysis of thermally coupled distillation sequences. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.42, p.5940-5945, 2003.

Gil, I. D.; Bota, D.C.; Ortiz, P.; Sanchez, O.F. Extractive Distillation of Acetone/Methanol Mixture Using Water as Entrainer. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, p. 4858–4865, 2009.

Gómez-Castro, F.I.; Segovia-Hernández, J.G.; Hernández, S.; Gutiérrez-Antonio, C.; Briones-Ramírez, A. Dividing Wall Distillation Columns: Optimization and Control Properties. *Chem. Eng. Technol.*, v.31, n.9, p. 1246-1260, 2008.

Gutiérrez-Guerra, R.; Segovia-Hernández, J.G.; Hernández, S. Reducing energy consumption and CO<sub>2</sub> emissions in extractive distillation. *Chemical engineering research and design*, v.87, p.145-152, 2009.

Humphrey, J. L.; Keller II, G. *Separation process technology*. McGraw-Hill, 1997.

Jacob, K.T.; Lain, S. Fuel cell efficiency redefined: Carnot limit reassessed. *Proceedings of The Electrochemical Society, Ninth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-IX)*, 2005.

Jaynes, E. T. *Maximum Entropy and Bayesian Methods*, 1988.

Kencse, H.; Mizsey, P. Methodology for the Design and Evaluation of Distillation Systems: Exergy Analysis, Economic Features and GHG Emissions. *AIChE Journal*, 56, July 2010. 1776-1786.

Kim, Y. H. Energy Saving in a Crude Distillation Unit with a Divided Wall Column. *Chemical Engineering Communications*, p.134-144, 2017.

Kotas, T. J. *The Exergy Method of Thermal Plant Analysis*. Ed. Melbourne: Krieger, 1995.

Lee, F. M. *Extractive Distillation*. GTC Technology Corporation, Houston, TX, USA: Academic Press, 2000.

Lei, Z., Dai, C., Zhu, J., Chen, B. *Extractive Distillation with Ionic Liquids: A Review*. Beijing, China: American Institute of Chemical Engineers, 2014.

Luyben, W. L. Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for acetone/chloroform separation. *Computers and Chemical Engineering*, v.50, p.1–7, 2013.

Luyben, W.L. Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for acetone–methanol separation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, p. 2696-2707, 2008.

Moussa, Luciana Saliba. *Análise termodinâmica de colunas de destilação visando à otimização energética*. Luciana Saliba Moussa - Campinas, SP, 2001.

Nguyen, T.V.; Voldsund, M.; Elmegaard, B.; Ertesvag, I.S.; Kjelstrup, S. On the definition of exergy efficiencies for petroleum systems: Application to offshore oil and gas processing. *Energy*, v. 73, p. 264-281, 2014.

Olujic, Z. Chapter 1 -Types of Distillation Column Internals. *Distillation Equipment and Processes*. Academic Press, p. 1-34, 2014.

Osuolale, F.N.; Zhang, J. Energy efficiency optimization for distillation column using artificial neural network models. *Energy*, v.106, p.562-578, 2016.

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

Ramírez-Márquez, C.; Segovia-Hernández, J G.; Hernández, S.; Errico, M.; Ben-Guang Rong. Dynamic behavior of alternative separation processes for ethanol dehydration by extractive distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013.

Ranjan, K.R.; Kaushik, S.C. Energy, exergy and thermo-economic analysis of solar distillation systems: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.27, p.709–723, 2013.

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

Souto, R. M. L. O.; Farias Neto, G. W.; Araújo, F. S; Figueiredo, 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.

Tarjani, A. J.; Toth, A. J.; Nagy, T.; Haaz, E.; Valentinyi, N.; Andre, A.; Fozzer, D.; Mizsey, P. Thermodynamic and exergy analysis of energy-integrated distillation technologies focusing on dividing-wall columns with upper and lower partitions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 57, p. 3678-3684, 2018.

Van Winkle, M. *Distillation*. USA: Mc Graw Hill, 1967.

Villarroel Rojas, Javier, 1987- *Modelagem e simulação do processo completo de destilação extrativa para a mistura etanol-água por meio da plataforma EMSO / Javier Villarroel Rojas*. – Campinas, SP : [s.n.], 2015.

Yan, C.; Lv, L.; Wei, S.; Eslamimanesh, A.; Shen, W. Application of retrofitted design and optimization framework based on the exergy analysis to a crude oil distillation plant. *Applied Thermal Engineering*, v.154, p. 637–649, 2019.

Zumach, Fernando Cassoli. *Aplicação do método da continuação para simulação de colunas de destilação*. Campinas, SP. 2016.

# APÊNDICES

# **APÊNDICE 1**

## **Códigos Implementados no Aspen Plus Utilizando Linguagem Fortran**



### Sistema acetona/metanol/água

T0 = 303

C    Calculo da eficiencia global  
       Bazeot = AZEOT\*(HAZEOT - T0\*SAZEOT)  
       Bmake = MAKE\*(HMAKE - T0\*SMAKE)  
       Bin = Bazeot + Bmake

      Bacet = ACET\*(HACET - T0\*SACET)  
       Bmetoh = METOH\*(HMETOH - T0\*SMETOH)  
       Bout = Bacet + Bmetoh  
       Db = Bout - Bin

      Weq1 = QR1\*(1-T0/TSTEAM1)  
       Weq2 = QR2\*(1-T0/TSTEAM2)  
       Weq = Weq1 + Weq2  
       LW = Weq1 + Weq2 - Db

      EffG = (Db/Weq)\*100  
       DSirr = LW/T0

C    Calculo da eficiencia da coluna extrativa

      Bagua = AGUA\*(HAGUA - T0\*SAGUA)  
       Bbase1 = BASE1\*(HBASE1 - T0\*SBASE1)  
       BinC1 = Bagua + Bazeot  
       BoutC1 = Bacet + Bbase1

      DbC1 = BoutC1 - BinC1  
       LWC1 = Weq1 - DbC1

      EffC1 = ((DbC1/Weq1))\*100  
       DSirrC1 = LWC1/T0

C    Calculo da eficiencia da coluna de recuperacao

      Bfeed2 = FEED2\*(HFEED2 - T0\*SFEED2)  
       Bbase2 = BASE2\*(HBASE2 - T0\*SBASE2)  
       BinC2 = Bfeed2  
       BoutC2 = Bmetoh + Bbase2

      DbC2 = BoutC2 - BinC2  
       LWC2 = Weq2 - DbC2

      EffC2 = (Weq2/DbC2)\*100  
       DSirrC2 = LWC2/T0

C    Trabalho perdido no trocador de calor

      Brecic2 = RECIC2\*(HRECIC2 - T0\*SRECIC2)  
       DbH = Brecic2 - Bbase2  
       LWH = -DbH

### Sistema acetona/metanol/DMSO

```

T0 = 303
C  Calculo da eficiencia global

Bazeot = AZEOT*(HAZEOT - T0*SAZEOT)
Bmake = MAKE*(HMAKE - T0*SMAKE)
Bin = Bazeot + Bmake

Bacet = ACET*(HACET - T0*SACET)
Bmetoh = METOH*(HMETOH - T0*SMETOH)
Bout = Bacet + Bmetoh
Db = Bout - Bin

Weq1 = QR1*(1-T0/TSTEAM1)
Weq2 = QR2*(1-T0/TSTEAM2)
Weq = Weq1 + Weq2
LW = Weq1 + Weq2 - Db

EffG = (Db/Weq)*100
DSirr = LW/T0

C  Calculo da eficiencia da coluna extrativa

Bdms0 = DMSO*(HDMSO - T0*SDMSO)
Bfundo = FUNDO*(HFUNDO - T0*SFUNDO)
BinC1 = Bdms0 + Bazeot
BoutC1 = Bacet + Bfundo

DbC1 = BoutC1 - BinC1
LWC1 = Weq1 - DbC1

EffC1 = (DbC1/(LWC1+DbC1))*100
DSirrC1 = LWC1/T0

C  Calculo da eficiencia da coluna de recuperacao

Bfeed2 = FEED2*(HFEED2 - T0*SFEED2)
Bdms02 = DMSO2*(HDMSO2 - T0*SDMSO2)
BinC2 = Bfeed2
BoutC2 = Bmetoh + Bdms02

DbC2 = BoutC2 - BinC2
LWC2 = Weq2 - DbC2

EffC2 = (DbC2/Weq2)*100
DSirrC2 = LWC2/T0

C  Trabalho perdido no trocador de calor

Brecic2 = RECIC2*(HRECIC2 - T0*SRECIC2)
DbH = Brecic2 - Bdms02
LWH = -DbH

```

# APÊNDICE 2

**Artigo submetido à revista Chemical  
Engineering Communications**

# New Insights of Thermodynamic Second Law for Extractive Distillation Systems

Nayana Andrade, Lucas Carneiro, Savana Villar, Arthur Siqueira,  
Wagner Brandão, Romildo Brito, Karoline Brito  
Federal University of Campina Grande, Brazil  
karolbrito@eq.ufcg.edu.br

## ABSTRACT

O uso da análise exergética em colunas de destilação é uma das bases para localizar as fontes de irreversibilidades do processo e, assim, torná-lo mais sustentável. O estudo da Segunda Lei ainda é desafiador no que diz respeito à interpretação de eficiências termodinâmicas de colunas de destilação extrativa, sendo encontrados na literatura valores que causam desconforto, como é o caso de resultados negativos. Neste trabalho, essa circunstância é investigada a fim de esclarecer quando valores negativos para eficiência de acordo com a Segunda Lei podem ocorrer. Além disso, também foi avaliado qual a relação dessas eficiências com o consumo de energia dos reboilers e com o efeito *remixing*. O processo de destilação extrativa para o sistema químico acetona/metanol foi simulado usando o Aspen Plus, considerando dois diferentes solventes, a água e o DMSO. A eficiência termodinâmica foi investigada para mudanças no teor de solvente e na temperatura de alimentação do azeótropo. Os resultados, além de apontar que o efeito *remixing* deixa de ser a principal fonte de irreversibilidades para elevadas vaz de solvente, sugerem que não há uma correlação entre eficiência da Segunda Lei e carga térmica. Por outro lado, a carga térmica está diretamente relacionada ao trabalho perdido, sendo este o parâmetro adequado a ser considerado em avaliações termodinâmicas.

**KEYWORDS:** Disponibilidade, Trabalho Perdido, Trabalho Mínimo, Segunda Lei, Destilação Extrativa

## 1. INTRODUCTION

Em plantas químicas, as colunas de destilação são responsáveis por uma parcela significativa no consumo de energia. Esta energia é traduzida em vapor: quanto maior for sua temperatura, mais valioso (e caro) ele é. O balanço de energia (Primeira Lei) realizado em colunas de destilação resulta nos valores de carga térmica para condensador e reboiler. Programas de eficiência energética têm sido largamente implementados em indústrias químicas com o objetivo de reduzir o consumo destas utilidades, em especial o vapor

fornecido ao reboiler. Muitas abordagens têm sido utilizadas para alcançar esses objetivos, entre as quais, se destaca a utilização da Segunda Lei da Termodinâmica, onde o balanço de exergia (ou disponibilidade) é realizado para identificar ineficiências no processo e potenciais de melhoria. Em linhas gerais, a análise energética é uma avaliação quantitativa da energia, enquanto que a análise exergética é a avaliação qualitativa (Araújo et al., 2007; Bandyopadhyay, 2002; Panwar et al., 2012).

É conhecido que colunas de destilação possuem baixas eficiências termodinâmicas (Seader e Henley, 2006), o que sugere que existem oportunidades de melhoria nesses processos. A destilação extrativa é ainda mais interessante do ponto de vista termodinâmico, devido à presença do solvente, que altera significativamente o comportamento da mistura. Este solvente é utilizado para afastar a volatilidade relativa do sistema químico para longe da unidade, o que caracteriza o desaparecimento do azeótropo. A depender da vazão deste solvente, o grau de dissolução no interior da coluna pode aumentar significativamente, resultando em irreversibilidades ainda maiores. Do mesmo modo o efeito *remixing* tem sido apresentado como uma fonte direta de irreversibilidade em separação de misturas com mais de dois componentes, justificando em muitos casos a baixa eficiência de sequências convencionais de destilação.

Avaliações exergéticas têm sido realizadas em diversos sistemas de destilação, convencional e extrativa. Araújo et al., (2007) avaliaram novas configurações operacionais em uma coluna de destilação usada para purificação de 1,2-dicloroetano. As modificações consistiram em utilizar o produto de topo da coluna como fonte de energia para o reboiler. Foram analisados cinco casos, variando a diferença de temperatura entre os fluxos para o condensador e reboiler, observando o impacto na eficiência termodinâmica da coluna. Os cálculos de eficiência foram realizados utilizando a metodologia proposta por Kotas (1995), conhecida como eficiência fracionada. Todavia, o processo utilizado neste trabalho foi uma destilação convencional.

Gómez-Castro et al. (2008) avaliaram a eficiência termodinâmica para colunas de parede dividida (sistema químico não azeotrópico), em três configurações distintas e para vários sistemas ternários, variando as composições da alimentação de cada um deles. Os autores utilizaram a metodologia desenvolvida por Seader e Henley (2006), que está baseada na combinação da primeira com a segunda lei da termodinâmica.

Lee e Kim (2018) analisaram a economia de energia e melhoria da eficiência termodinâmica em um projeto onde uma destilação azeotrópica é aplicada para aumentar a concentração de ácido acético diluído. A eficiência termodinâmica de acordo com a

segunda lei foi calculada conforme Koeijer and Rivero (2003) e Anozie et al. (2009). O projeto que combina as duas colunas de destilação com um separador lateral conectado à coluna azeotrópica em comparação ao processo convencional apresentou um aumento de 11% na eficiência termodinâmica do processo.

Gutiérrez-Guerra et al. (2009) calcularam o consumo de energia e a eficiência termodinâmica, também baseados na metodologia proposta por Seader e Henley (2006), para três sistemas químicos utilizando um sistema de destilação extrativa termicamente acoplada. Os resultados obtidos pelos autores indicam que a utilização de acoplamentos térmicos aumenta a eficiência termodinâmica do sistema, principalmente para altas razões de solvente/alimentação.

Beyounes et al. (2014) avaliaram as fontes de produção de entropia em uma destilação extrativa de uma mistura azeotrópica com máximo e mínimo ponto de ebulição, em cada estágio da coluna, de acordo com a segunda lei da termodinâmica. Resultados negativos foram encontrados para a variação da exergia, mas os autores não discutiram esses valores.

Feyzi e Beheshti (2017) usaram a abordagem de Kotas (1995) para avaliar a performance de uma destilação reativa na produção de ácido acético através da reação entre o monóxido de carbono e o metanol. Os autores concluíram que quanto mais próxima for a condição da alimentação em relação ao estágio de entrada dessa corrente, menores serão as irreversibilidades.

Mais recentemente, Souto et al. (2018) pesquisaram a respeito das condições operacionais que resultam em uma máxima eficiência termodinâmica para processos de destilação extrativa, utilizando a metodologia de Seader e Henley (2006). Os autores calcularam a eficiência separadamente para a coluna extrativa, de recuperação e trocador de calor. Valores menores que zero foram obtidos para a coluna extrativa. Os autores atribuíram esses resultados ao fato de que a variação de exergia da entrada é maior que a da saída, sendo possível produzir mais trabalho com os fluxos que estão entrando na coluna do que com os que estão saindo, considerando essa coluna como uma máquina térmica perfeita. Por este motivo, os autores consideram que é mais didático usar o trabalho perdido para avaliar a performance termodinâmica da destilação extrativa, ao invés da eficiência.

Apesar destes trabalhos serem atuais, não tão recentemente já se discutia a respeito de função de exergia menor que zero; Denbigh (1956) relatou ser impossível apresentar

uma definição de eficiência termodinâmica igualmente satisfatória para uma função de disponibilidade positiva ou negativa.

Valores negativos para eficiências termodinâmicas foram encontrados em outros trabalhos da literatura. Dam et. al (1988) discutem o crescimento bacteriano a partir da Segunda Lei da Termodinâmica e comentam que este processo está fadado a ter valores negativos para a eficiência. Jacob e Jain (2005) apontam a existência de valores maiores que a unidade e valores negativos para eficiência em células a combustível. Os autores apresentam uma definição diferente para o cálculo da eficiência que remove essas deficiências. Delvenne e Sandberg (2014) também apontam a existência de eficiências negativas em máquinas térmicas e explicam que eficiências negativas significam que o processo requer mais trabalho para reiniciar a máquina do que foi extraído da fase quente. Nguyen et. al (2014) avaliam quatro plataformas de petróleo e realizam um estudo exergético destas, onde eficiências negativas são observadas. Os autores justificam que a eficiência é negativa pois a exergia das correntes de entrada é maior que a exergia das correntes de saída. Além disso, o aumento na exergia física é maior que o aumento na exergia química levando a ocorrência de valores negativos. Jaynes (1988) aplica o conceito da Segunda Lei para o funcionamento de músculos (do ser humano) e comenta a possibilidade de existir eficiências negativas. Os trabalhos citados anteriormente comentam a existência desse evento, mas não há uma discussão mais profunda sobre a ocorrência do mesmo.

Do ponto de vista de Processos de Separação, Seader e Henley (2011) é a referência mais conhecida a comentar e justificar a ocorrência de eficiências negativas em uma avaliação exergética. Os autores apresentam uma extensa discussão acerca da Segunda Lei e propõe o cálculo de eficiência termodinâmica oriundo da combinação das duas Leis da Termodinâmica. Segundo eles, valores menores que zero da eficiência podem acontecer quando o trabalho perdido é maior que o valor do trabalho mínimo. Os autores incluíram apenas o termo de exergia física no balanço de disponibilidade. Entretanto, de acordo com Kotas (1995), exergia total pode ser desmembrada em vários termos: cinética, potencial, física, química e de mistura.

A presença de valores negativos para a eficiência da Segunda Lei pode ser, a priori, um desconforto conceitual. Por este motivo, é importante aprofundar a investigação acerca destas ocorrências, o que será feito para um sistema de destilação extrativa. Como estudo de caso, será utilizado o sistema químico formado pelo azeótropo acetona/metanol utilizando dois diferentes solventes na coluna extrativa, a água e o

DMSO. Este estudo visa esclarecer dois pontos: 1) Eficiências da Segunda Lei menores que zero são possíveis? 2) Realmente existe uma relação entre consumo de energia e estas eficiências?

## 2. HENLEY AND SEADER APPROACH

Este tópico apresenta a abordagem de Seader e Henley (2011), utilizada para calcular a eficiência termodinâmica dos processos sob investigação.

Considerando um processo de separação, em regime estacionário e fluxo contínuo, onde um ou mais fluxos de alimentação são separados em dois ou mais fluxos de produto, e, negligenciando as mudanças de energia cinética, potencial e superficial, pela primeira lei da termodinâmica, tem-se que:

$$\sum_{\text{Sai do sistema}} (nh + Q + W_s) - \sum_{\text{Entra no sistema}} (nh + Q + W_s) = 0 \quad (1)$$

Por sua vez, a segunda lei da termodinâmica (balanço de entropia) para este sistema pode ser escrita como:

$$\sum_{\text{Sai do sistema}} \left( nS + \frac{Q}{T_s} \right) - \sum_{\text{Entra no sistema}} \left( nS + \frac{Q}{T_s} \right) = \Delta S_{irr} \quad (2)$$

onde  $T_s$  é a temperatura absoluta ( $T + T_{\text{ambiente}}$ ).

A entropia deve ser positiva e mede quantitativamente a ineficiência termodinâmica de um processo. Quanto mais um processo se aproxima da reversibilidade, mais  $\Delta S_{irr}$  tende a zero. Apesar desta medida mostrar sobre as irreversibilidades, sua interpretação não é simples, pois não contém unidades de energia. Dessa forma, para se obter uma medida mais útil, combinam-se as Equações (1) e (2) e considera-se  $T_s = T_0$ :

$$LW = \sum_{\text{Entra no sistema}} \left( nb + Q \left( 1 - \frac{T_0}{T_s} \right) + W_s \right) - \sum_{\text{Sai do sistema}} \left( nb + Q \left( 1 - \frac{T_0}{T_s} \right) + W_s \right) \quad (3)$$

A temperatura  $T_0$  é geralmente cerca de 300 K e representa a maior fonte de refrigerante associada ao processo estudado. Com a Equação (3) é possível notar que a medida que um processo de separação se torna mais irreversível e, portanto, mais



ineficiente em energia, o aumento de LW faz com que o trabalho de separação ( $W_s$ ) exigido aumente na mesma proporção. O termo  $(1 - \frac{T_0}{T_s})$ , que é multiplicado por Q na equação (3), é a eficiência reversível do ciclo térmico do motor de Carnot, representando a quantidade máxima de trabalho de eixo que pode ser produzida de Q em  $T_s$ , onde a quantidade residual ( $Q - W_s$ ) é transferida como calor residual para diminuir a  $T_0$ .

Ao eliminar Q, a Equação (4) é obtida e é conhecida como balanço de disponibilidade (exergia). O termo disponibilidade significa “disponível para conversão completa em trabalho de eixo”, ou seja, a quantidade máxima de fluxo de energia que pode ser convertida em trabalho, se o fluxo for levado ao estado de referência.

$$b = h - T_0s \quad (4)$$

Considerando um processo reversível ( $LW = 0$ ), a equação (3) se reduz a:

$$W_{min} = \Delta b = \sum_{Sai\ do\ sistema}(nb) - \sum_{Entra\ no\ sistema}(nb) \quad (5)$$

onde  $W_{min}$  é o trabalho mínimo de eixo necessário para realizar a separação. Considerando que a ineficiência de um processo leva ao aumento do trabalho perdido (LW) e, conseqüentemente, aumento do trabalho necessário para realizar a separação, conclui-se que o trabalho equivalente (trabalho real) para um processo irreversível é:

$$W_{eq} = LW + W_{min} \quad (6)$$

Com isso, a eficiência termodinâmica, de acordo com a segunda lei, é:

$$\eta = \frac{W_{min}}{W_{eq}} \quad (7)$$

ou

$$\eta = \frac{W_{min}}{LW + W_{min}} \quad (8)$$

### 3. ASPEN PLUS SIMULATION

A simulação do processo foi realizada utilizando o software Aspen Plus. Ambos os sistemas constam de duas colunas de destilação, uma extrativa e uma de recuperação.

Os coeficientes de atividade da fase líquida foram calculados através do modelo termodinâmico UNIQUAC para os dois sistemas químicos, como recomendado por Luyben (2008) e Gil et. al (2009). A fase vapor foi considerada ideal. As colunas de destilação foram simuladas através da rotina *RadFrac*, que utiliza o algoritmo Inside-Out para resolver as equações MESH (balanços de massa e energia, relações de equilíbrio e somatório de composições).

As especificações das alimentações do sistema acetona/metanol/água e a configuração do equipamentos foram baseadas em Luyben (2008), já o sistema acetona/metanol/DMSO foi baseado em Souto et al. (2018), conforme apresentam as Figuras 1 e 2.

A corrente de make-up de solvente foi adicionada para garantir o fechamento do balanço de massa (reposição de perda de solvente através das correntes globais). Neste caso, a ferramenta *Calculator* foi utilizada e uma restrição foi incluída no modelo: a corrente MAKE-UP, em kmol/h, é a soma dos fluxos de solvente que estão sendo perdidos através das correntes de topo das duas colunas. Para manter as especificações de pureza no topo e base, em ambas as colunas, foi utilizado a ferramenta *Design Specifications*, onde as variáveis manipuladas foram, respectivamente, a razão de refluxo e vazão de destilado.

Para a avaliação termodinâmica detalhada, as equações apresentadas no tópico anterior (Seader e Henley approach) foram implementadas em linguagem *Fortran*, utilizando a ferramenta *Sensitivity* do Aspen Plus. Desta forma, análises de sensibilidade foram realizadas em duas variáveis: teor de solvente e temperatura de alimentação do azeótropo. Cada caso da análise de sensibilidade resulta em uma condição operacional distinta, o que permitiu avaliar individualmente o comportamento de cada termo da análise termodinâmica.

O teor de solvente é um parâmetro que engloba, simultaneamente, os efeitos das variáveis de decisão que mais impactam uma destilação extrativa; a razão de refluxo e a vazão de solvente. O teor de solvente é a sua composição no estágio de alimentação, e, representa a concentração de solvente (que é praticamente constante) em toda a região extrativa da coluna. Para determinar o teor de solvente foi utilizada a ferramenta *Design Specifications* do Aspen Plus, considerando como variável manipulada a vazão de alimentação do solvente. Para garantir a convergência (fechamento do balanço de massa e energia), o intervalo definido para realizar a análise de sensibilidade no sistema

químico acetona/metanol/DMSO foi [0.35 – 0.60] e, para o sistema acetona/metanol/água o intervalo utilizado foi [0.50 – 0.80]. Mais detalhes sobre esse parâmetro podem ser encontrados em Figueirêdo et. al (2015a e 2015b).

Os cálculos de eficiência, trabalho perdido, trabalho útil foram realizados individualmente para cada equipamento (coluna extrativa – C1, coluna de recuperação – C2, e trocador de calor – H). Também foram calculados os termos da análise termodinâmica para o sistema global, sendo consideradas correntes globais de entrada e saída.

Além dos termos da análise termodinâmica, outro parâmetro avaliado é o efeito *remixing*. Segundo a literatura (Hernandez et. al, 2006), esse efeito está relacionado ao elevado consumo de energia de colunas convencionais e é um indicativo de irreversibilidades no processo. Ele ocorre quando a composição do componente de volatilidade intermediária atinge um máximo abaixo do estágio de alimentação da coluna extrativa e, em seguida, é diluído próximo à base da coluna. Segundo os autores, esse decréscimo na composição provoca um aumento na carga térmica da coluna de recuperação, que precisa de mais energia para separar, novamente, o componente. Para os sistemas químicos investigados, o componente intermediário é o metanol, o qual possui ponto de ebulição em torno de 337.85 K (acetona, água e DMSO possuem pontos de ebulição, respectivamente, em torno de 329.15 K, 373.15 K e 462.15 K).

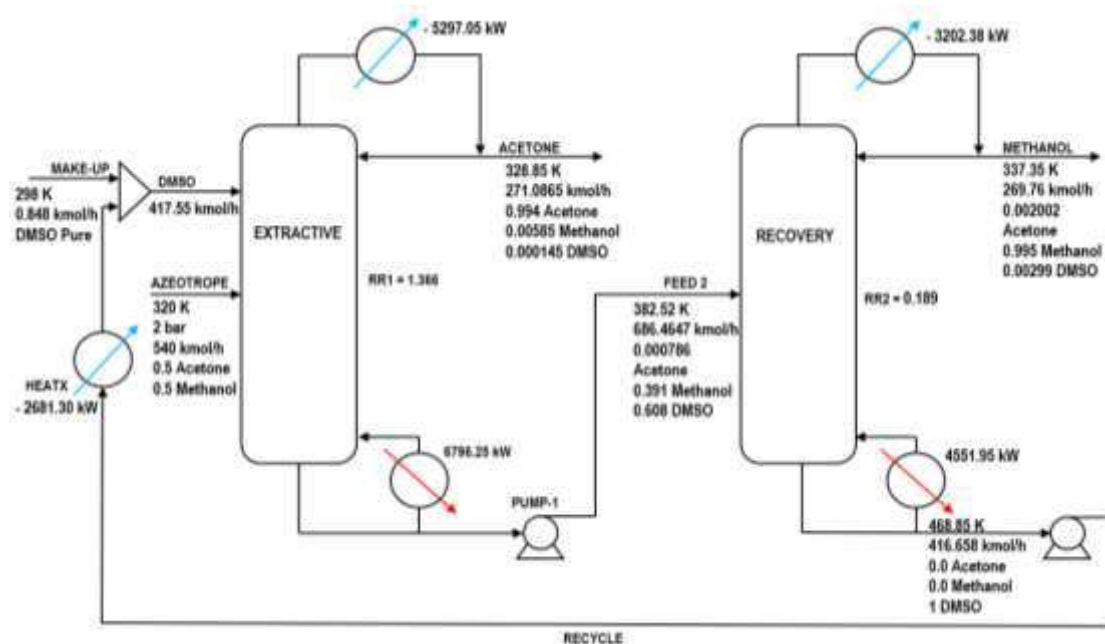
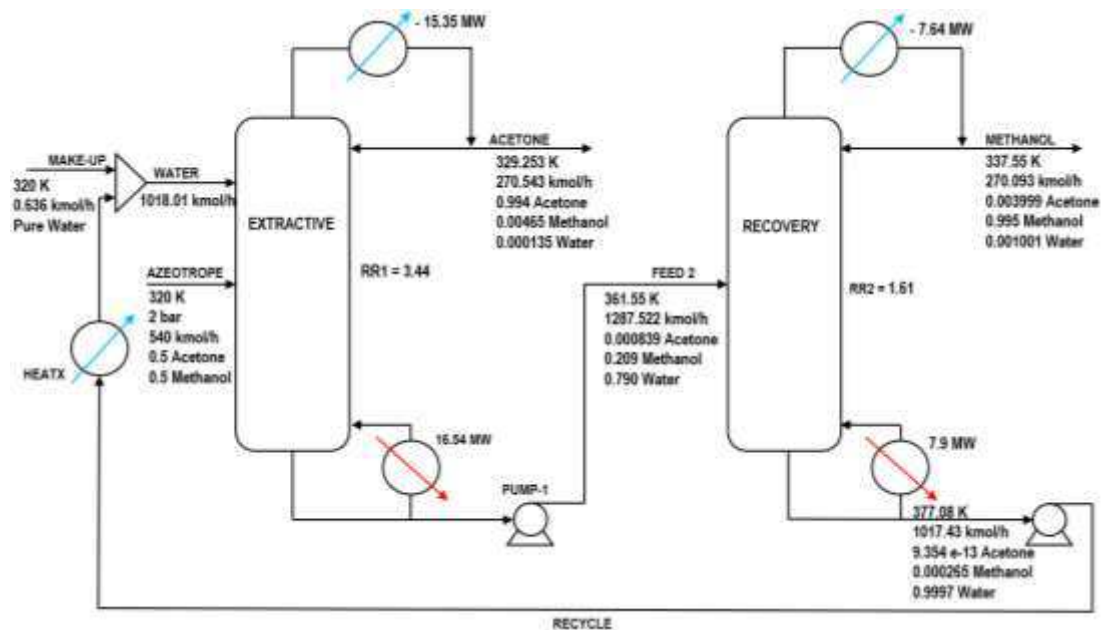


Figura 1. Sistema acetona/metanol/DMSO.



**Figura 2.** Sistema acetona/metanol/água.

#### 4. Results and Discussion

Para ambos os sistemas, o caso base, obtido no tópico anterior, foi utilizado como ponto de partida para investigação. Resultados para eficiência termodinâmica, variação de disponibilidade, trabalho perdido e trabalho equivalente estão apresentados nas Tabelas 1 e 2. Esses parâmetros foram calculados para cada equipamento e, também, para o sistema completo.

**Tabela 1.** Avaliação termodinâmica para o sistema acetona/metanol/DMSO.

	C1	C2	H	Global
$\eta$ (%)	-0.32	45.600	-	5.60
$\Delta b$ (MJ/h)	-21.94	3036.32	-2257.11	756.06
$LW$ (MJ/h)	6859.00	3622.00	2257.00	12740.00
$W_{eq}$ (MJ/h)	6879.55	6319.58	-	13496.26

**Tabela 2.** Avaliação termodinâmica para o sistema acetona/metanol/água.

	C1	C2	H	Global
$\eta$ (%)	-0.48	18.18	-	3.10
$\Delta b$ (MJ/h)	-58.28	1444.73	-636.61	762.70
$LW$ (MJ/h)	16697.00	6503.00	636.00	23825.00
$W_{eq}$ (MJ/h)	16639.64	7948.54	-	24588.18

A eficiência global para o sistema completo é abaixo de 6% para ambos os sistemas, como Seader e Henley (2011) afirmam. Considerando os dois sistemas químicos, apenas a coluna extrativa apresenta valores de eficiência termodinâmica diferentes do esperado (negativos). Por este motivo, os estudos serão concentrados nessa coluna.

Para investigar a natureza destes resultados inesperados, é necessário saber como, matematicamente, a eficiência termodinâmica pode resultar em valores menores que zero. É sabido que, de acordo com a Segunda Lei, a eficiência depende do trabalho mínimo e do trabalho perdido (Eq. 8). O trabalho perdido é sempre maior que zero. Se o  $W_{min} > 0$ , a eficiência, então, será sempre positiva. Este é o caso frequente em processos de separação. Para que a eficiência seja negativa, numerador e denominador devem ter sinais opostos. Neste caso, assume-se que o  $W_{min} < 0$ . Num primeiro momento, se  $abs(W_{min}) > LW$ , então  $\eta > 0$ . Mas essa situação não é matematicamente possível, pois, de acordo com a Eq. 6, quando o  $W_{min} < 0$ ,  $LW$  será o somatório entre  $W_{eq}$  e  $W_{min}$ , tornando  $LW$  sempre maior que  $W_{min}$ . Em um segundo momento tem-se que  $abs(W_{min}) < LW$ , neste caso,  $\eta < 0$ . Este raciocínio está detalhado na Figura 3.

Necessary Condition:				$LW > 0$		
Situation 1	If	$W_{min} > 0$	So	$\frac{W_{min}}{LW + W_{min}} > 0$	Resulting	$\eta > 0$
				$\frac{W_{min}}{LW + W_{min}} > 0$ where $W_{min} < 0$ And		
Situation 2	If	$W_{min} < 0$	So	$abs(W_{min}) > LW$ Finally $LW + W_{min} < 0$ This situation is not possible, because, in this case, $LW$ is always higher than $abs(W_{min})$	Resulting	$\eta > 0$
				$\frac{W_{min}}{LW + W_{min}} < 0$ where $W_{min} < 0$ And		
Situation 3	If	$W_{min} < 0$	So	$Abs(W_{min}) < LW$ Finally $LW + W_{min} > 0$	Resulting	$\eta < 0$

**Figure 3.** Mathematical explanation for situations where  $\eta < 0$  or  $\eta > 0$ .

O leitor pode se perguntar: em que situações o  $W_{\min} < 0$  ? De acordo com a Eq. 5, se  $W_{\min} < 0$ , então  $\Delta b < 0$ . Isto posto, a investigação concentra-se na situação em que  $\Delta b$  faz-se negativo. Lembrando que  $\Delta b$  (MJ/h) é obtido a partir dos valores de disponibilidade ( $b$ , MJ/kmol) de cada corrente de entrada e saída da coluna extrativa, cada corrente também terá valores para os termos envolvidos no cálculo de  $\Delta b$ : fluxo molar ( $n$ ), entalpia específica ( $h$ ), entropia ( $s$ ). Assim, variou-se o teor de solvente e a temperatura de alimentação do azeótropo com o objetivo de verificar como os termos envolvidos no cálculo de  $\Delta b$  são modificados. Os resultados das análises de sensibilidade para o sistema acetona/metanol/DMSO estão apresentados nas Tabelas 3 e 4. Nesta análise, a temperatura de referência não foi modificada.

A Tabela 3 indica que nem a entalpia específica e nem a entropia específica variam para as correntes de azeótropo, solvente e topo. Esse resultado é obvio pois as temperaturas dessas correntes não mudam (o fato de a especificação de topo ser uma restrição, impõe restrição também à temperatura). Já a entalpia e entropia específicas da corrente de base da coluna extrativa apresentam variação causada pela mudança na composição dessa corrente (à medida que o teor de solvente muda, a vazão de solvente muda, o que resulta em composições e temperaturas diferentes saindo pelo fundo da torre). Por outro lado, as vazões de solvente e de base da coluna variam significativamente, impactando os cálculos das entalpias e entropias totais de cada corrente. É importante lembrar que os termos da Eq. (4) são variáveis específicas. Neste caso, a disponibilidade específica terá variação significativa na corrente de base da coluna extrativa. Ao se considerar as vazões, a disponibilidade total das correntes de solvente e de base é que apresentam alteração. Esse resultado impacta significativamente no cálculo da variação de disponibilidade (trabalho mínimo). Portanto, o fator que mais influencia o cálculo de trabalho mínimo, e conseqüentemente a eficiência, é a vazão do solvente. A Figura 4 apresenta os resultados obtidos para a variação de disponibilidade e eficiência termodinâmica na análise de sensibilidade do teor de solvente. O trabalho mínimo (ou o  $\Delta b$ ) será negativo se a quantidade máxima de energia disponível para conversão em trabalho na entrada for maior que a quantidade disponível na saída. Os resultados confirmam a suposição inicial: quando  $\eta < 0$ ,  $\Delta b < 0$ .

Solvent	$\sum_{in} n \cdot b$	$\sum_{out} n \cdot b$		Solvent	$\Delta b$	$\eta$ (%)
0.35	-120146	-120226	} <b>Input &gt; Output</b>	0.35	-80.4593	-0.947
0.4	-120473	-120552		0.4	-78.725	-1.046
0.45	-123048	-123109		0.45	-61.0435	-0.865
0.5	-127237	-127259	} <b>Output &gt; Input</b>	0.5	-22.1424	-0.324
0.55	-132646	-132600		0.55	45.04328	0.669
0.6	-139268	-139119		0.6	148.7485	2.221

**Figura 4.** Valores de disponibilidade de entrada e saída, trabalho mínimo e eficiência para variações no teor de solvente do sistema acetona/metanol/DMSO.

Para a análise de sensibilidade na temperatura de alimentação do azeótropo, a discussão é semelhante. A discussão desses resultados, também, pode ser estendida para o sistema acetona/metanol/água, visto que este apresentou comportamento semelhante para as variáveis discutidas. Esses resultados estão apresentados nas Tabelas 5 e 6. É curioso notar que para manter as mesmas especificações de produto, é necessário uma quantidade muito maior do solvente água quando comparado à quantidade do solvente DMSO.

**Tabela 3.** Análise de sensibilidade no teor de solvente para o sistema acetona/metanol/DMSO.

<b>Solvent</b>	$h^{AZE0}$	$h^{SOLV}$	$h^{TOP}$	$h^{BOT}$	$s^{AZE0}$	$s^{SOLV}$	$s^{TOP}$	$s^{BOT}$	$n^{AZE0}$	$n^{SOLV}$	$n^{TOP}$	$n^{BOT}$
<b>content</b>	(MJ/kmol)	(MJ/kmol)	(MJ/kmol)	(MJ/kmol)	(MJ/kmolK)	(MJ/kmolK)	(MJ/kmolK)	(MJ/kmolK)	(kmol/h)	(kmol/h)	(kmol/h)	(kmol/h)
0.35	-239.84	-200.015	-242.92	-209.01	-0.262	-0.338	-0.298	-0.266	540	344.68	271.08	613.59
0.4	-239.84	-200.015	-242.92	-208.89	-0.262	-0.338	-0.298	-0.266	540	348.04	271.08	616.95
0.45	-239.84	-200.015	-242.92	-207.94	-0.262	-0.338	-0.298	-0.267	540	374.49	271.08	643.40
0.5	-239.84	-200.015	-242.92	-206.54	-0.262	-0.338	-0.298	-0.269	540	417.51	271.08	686.42
0.55	-239.84	-200.02	-242.92	-204.92	-0.262	-0.338	-0.298	-0.270	540	473.05	271.08	741.96
0.6	-239.84	-200.02	-242.92	-203.21	-0.262	-0.338	-0.298	-0.272	540	541.06	271.08	809.97

**Tabela 4.** Análise de sensibilidade na temperatura de alimentação do azeótropo para o sistema acetona/metanol/DMSO.

<b>Temp (K)</b>	$h^{AZE0}$	$h^{SOLV}$	$h^{TOP}$	$h^{BOT}$	$s^{AZE0}$	$s^{SOLV}$	$s^{TOP}$	$s^{BOT}$	$n^{AZE0}$	$n^{SOLV}$	$n^{TOP}$	$n^{BOT}$
	(MJ/kmol)	(MJ/kmol)	(MJ/kmol)	(MJ/kmol)	(MJ/kmolK)	(MJ/kmolK)	(MJ/kmolK)	(MJ/kmolK)	(kmol/h)	(kmol/h)	(kmol/h)	(kmol/h)
300	-242.07	-200.015	-242.92	-206.68	-0.269	-0.338	-0.298	-0.268	540	413.04	271.08	681.95
310	-240.97	-200.015	-242.92	-206.61	-0.266	-0.338	-0.298	-0.268	540	415.20	271.08	684.12
315	-240.41	-200.015	-242.92	-206.58	-0.264	-0.338	-0.298	-0.268	540	416.32	271.08	685.23
320	-239.84	-200.015	-242.92	-206.54	-0.262	-0.338	-0.298	-0.269	540	417.51	271.08	686.42
325	-239.25	-200.015	-242.92	-206.5	-0.260	-0.338	-0.298	-0.269	540	418.82	271.08	687.73
330	-238.653	-200.015	-242.92	-206.46	-0.259	-0.338	-0.298	-0.269	540	420.06	271.08	688.98



**Tabela 5.** Análise de sensibilidade no teor de solvente para o sistema acetona/metanol/água.

<b>Solvent</b>	$h^{AZE0}$	$h^{SOLV}$	$h^{TOP}$	$h^{BOT}$	$s^{AZE0}$	$s^{SOLV}$	$s^{TOP}$	$s^{BOT}$	$n^{AZE0}$	$n^{SOLV}$	$n^{TOP}$	$n^{BOT}$
<b>content</b>	(MJ/kmol)	(MJ/kmol)	(MJ/kmol)	(MJ/kmol)	(MJ/kmolK)	(MJ/kmolK)	(MJ/kmolK)	(MJ/kmolK)	(kmol/h)	(kmol/h)	(kmol/h)	(kmol/h)
0.5	-239.83	-284.15	-246.87	-270.91	-0.262	-0.157	-0.31	-0.161	540	1018.45	270.54	1287.88
0.55	-239.83	-284.15	-246.92	-270.07	-0.262	-0.157	-0.31	-0.163	540	912.44	270.54	1181.95
0.6	-239.83	-284.15	-246.98	-270.22	-0.262	-0.157	-0.31	-0.162	540	932.35	270.54	1201.85
0.65	-239.83	-284.15	-247.03	-271.1	-0.262	-0.157	-0.309	-0.161	540	1049.98	270.54	1319.48
0.7	-239.83	-284.15	-247.06	-272.49	-0.262	-0.157	-0.309	-0.158	540	1295.28	270.54	1564.8
0.75	-239.83	-284.15	-247.07	-274.07	-0.262	-0.157	-0.309	-0.155	540	1719.47	270.54	1988.97

**Tabela 6.** Análise de sensibilidade na temperatura de alimentação do azeótropo para o sistema acetona/metanol/água.

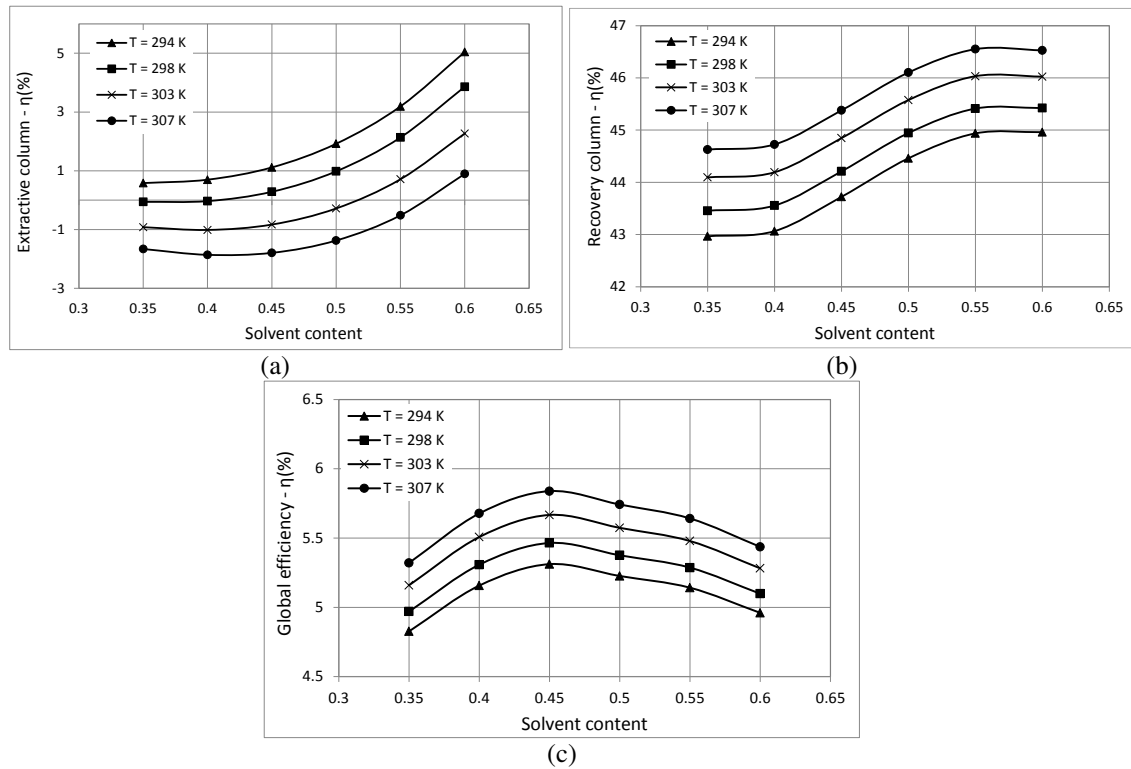
<b>Temp (K)</b>	$h^{AZE0}$	$h^{SOLV}$	$h^{TOP}$	$h^{BOT}$	$s^{AZE0}$	$s^{SOLV}$	$s^{TOP}$	$s^{BOT}$	$n^{AZE0}$	$n^{SOLV}$	$n^{TOP}$	$n^{BOT}$
	(MJ/kmol)	(MJ/kmol)	(MJ/kmol)	(MJ/kmol)	(MJ/kmolK)	(MJ/kmolK)	(MJ/kmolK)	(MJ/kmolK)	(kmol/h)	(kmol/h)	(kmol/h)	(kmol/h)
290	-243.13	-284.15	-242.92	-270.9	-0.273	-0.158	-0.297	-0.161	540	1016.90	270.54	1286.39
300	-242.07	-284.15	-242.92	-270.89	-0.269	-0.158	-0.297	-0.161	540	1016.23	270.54	1285.76
310	-240.97	-284.15	-242.92	-270.91	-0.266	-0.158	-0.297	-0.161	540	1018.52	270.54	1287.95
315	-240.41	-284.15	-242.92	-270.91	-0.264	-0.158	-0.297	-0.161	540	1018.44	270.54	1287.81
320	-239.84	-284.15	-242.92	-270.90	-0.262	-0.158	-0.297	-0.161	540	1018.01	270.54	1287.52
325	-239.25	-284.15	-242.92	-270.91	-0.260	-0.158	-0.297	-0.161	540	1018.42	270.54	1287.89

Uma vez observados os comportamentos de entalpia, entropia e fluxo, o termo que pode influenciar a eficiência, e que ainda não foi discutido, é a temperatura de referência,  $T_0$ . Essa temperatura representa a maior fonte de refrigerante associada ao processo sob investigação. Na Equação 3, o termo  $(1 - \frac{T_0}{T_s})$  caracteriza a eficiência reversível do ciclo térmico do motor de Carnot, e representa a quantidade máxima de calor que pode ser convertido em trabalho se a temperatura for levada a um estado de referência, mostrando que o calor não pode ser transformado integralmente em trabalho, desde que esse calor esteja disponível a uma temperatura infinita. Logo, é de se esperar que com o aumento da temperatura de referência a eficiência do processo aumente, pois se torna mais próxima da temperatura de destilação.

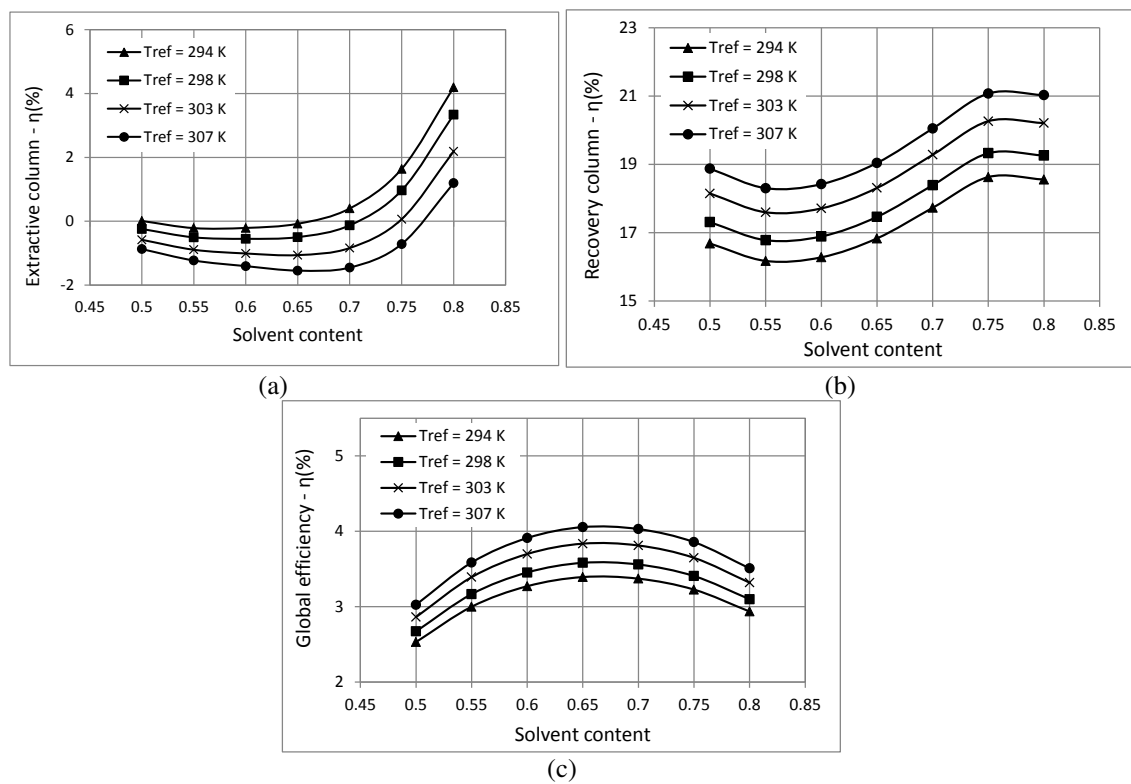
A Figura 5 apresenta o comportamento da eficiência para diferentes teores de solvente DMSO. Esse comportamento foi observado considerando diferentes temperaturas de referência. Como previsto, o aumento da temperatura de referência fez com que a eficiência da coluna de recuperação (b) também aumentasse; este comportamento também ocorreu para a eficiência global (c). Por outro lado, a coluna extrativa (a) apresentou um resultado inesperado: maiores temperaturas de referência resultaram em menores eficiências termodinâmicas.

Os mesmos resultados foram encontrados para o sistema acetona/metanol/água, conforme apresenta a Figura 6. Para a coluna extrativa, o trabalho equivalente diminuiu com o aumento de  $T_0$ , o que é esperado e justificado pelo termo  $(1 - \frac{T_0}{T_s})$ , sendo um indicativo de que a eficiência desta coluna deveria aumentar, visto que, este é inversamente proporcional a eficiência. Mas o que acontece de diferente em relação aos outros resultados é que o trabalho mínimo, para a coluna extrativa, diminuiu com o aumento de  $T_0$  indicando que este tem mais influência no cálculo desta eficiência ( $\eta = \frac{W_{min}}{W_{eq}}$ ), uma vez que o mesmo é diretamente proporcional.

Com essas análises é possível perceber que, matematicamente, os valores para eficiência de acordo com a 2ª lei, podem sim, assumir valores negativos. Por outro lado, é relevante entender como esses valores podem ser utilizados quando savings de energia são considerados, em outras palavras, qual a relação destas eficiências (e dos termos associado à ela) com a carga térmica do reboiler. Os resultados para o sistema acetona/metanol/água são mostrados nas Figuras 7 e 8.



**Figura 5.** Eficiência termodinâmica x Teor de solvente para o sistema acetona/metanol/DMSO: (a) Coluna extrativa, (b) Coluna de recuperação, (c) Eficiência global.

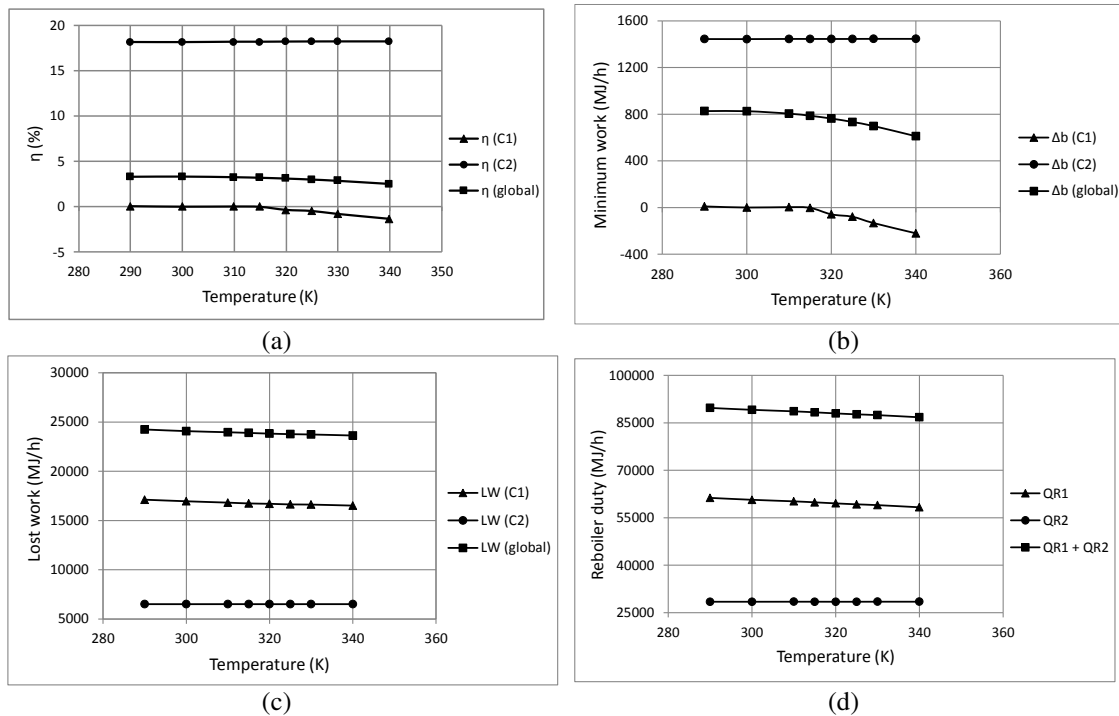


**Figura 6.** Eficiência termodinâmica x Teor de solvente para o sistema acetona/metanol/água: (a) Coluna extrativa, (b) Coluna de recuperação, (c) Eficiência global.

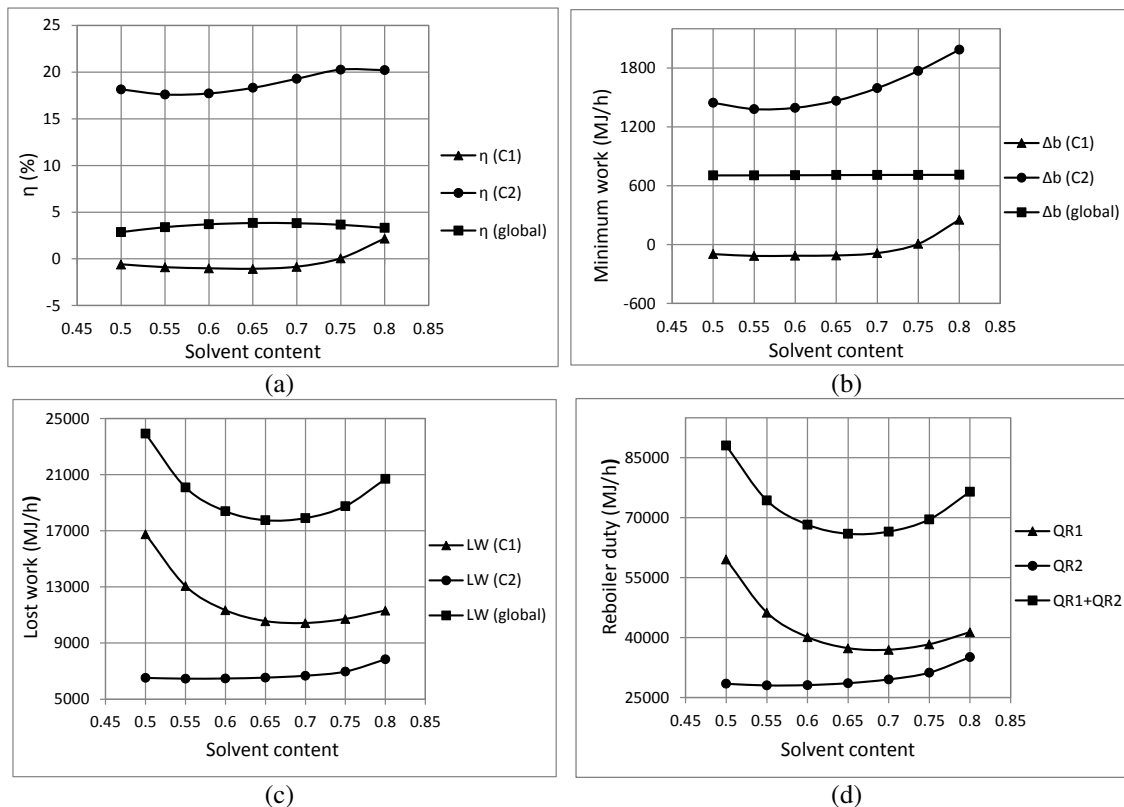
As Figuras 7a, 7c e 7d indicam que a pouca influência da temperatura do azeótropo é irrelevante na eficiência, no trabalho perdido e carga térmica do refeedor. A Figura 7b indica que o trabalho mínimo decresce com o aumento da temperatura do azeótropo, o que é esperado, tendo em vista que quanto maior a temperatura de alimentação, menos energia será necessária para realizar a separação, o que diminui o trabalho mínimo necessário para conduzi-la.

No geral o que é nítido nas Figuras 7 e 8, diz respeito ao perfil obtido para o trabalho perdido ser expressivamente semelhante ao da carga térmica, indicando que no processo quanto menos trabalho for perdido, menor será o consumo de energia. Em contrapartida, era esperado que os perfis do trabalho perdido e da eficiência fossem contrários, uma vez que quanto menos trabalho é perdido em um processo, mais eficiente este se torna, mas essa ocorrência foi vista apenas na análise global para a variação do teor de solvente (Figura 8a). Tendo em vista que os valores de eficiência devem predizer a qualidade da energia que está sendo consumida e demonstrar a fração de exergia total de entrada que não é perdida, esse deveria ser um fator relevante na análise de economia de energia. Entretanto, quando o mesmo é comparado ao consumo de energia requerido pela carga térmica do refeedor, os dois fatores não são compatíveis. Esperava-se que em todos os casos a maior eficiência encontrada coincidissem com a menor carga térmica necessária, o que não ocorreu. Esse resultado indica que, em termos de consumo de energia, os valores de eficiência termodinâmica não são tão conclusivos quanto os resultados de trabalho perdido. Essa conclusão pode ser estendida para as situações onde  $\eta > 0$ .

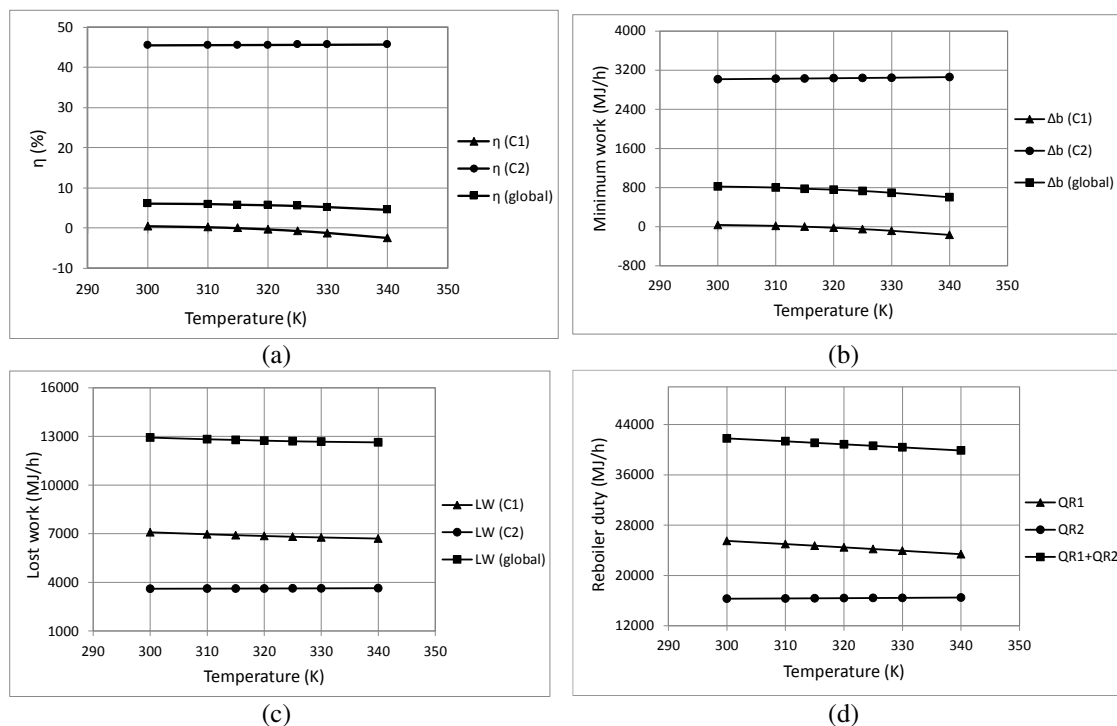
Para o sistema acetona/metanol/DMSO, os resultados encontrados foram semelhantes ao do sistema acetona/metanol/água, no que diz respeito a paridade de perfil entre o trabalho perdido e a carga térmica. Nesse sistema também foi possível verificar a semelhança entre os perfis de eficiência termodinâmica e o trabalho mínimo, possivelmente porque a variação do trabalho perdido foi baixa (e também a variação de fluxo de solvente), fazendo com que esse termo tenha menos influência no cálculo da eficiência. Esses resultados são apresentados nas Figuras 9 e 10.



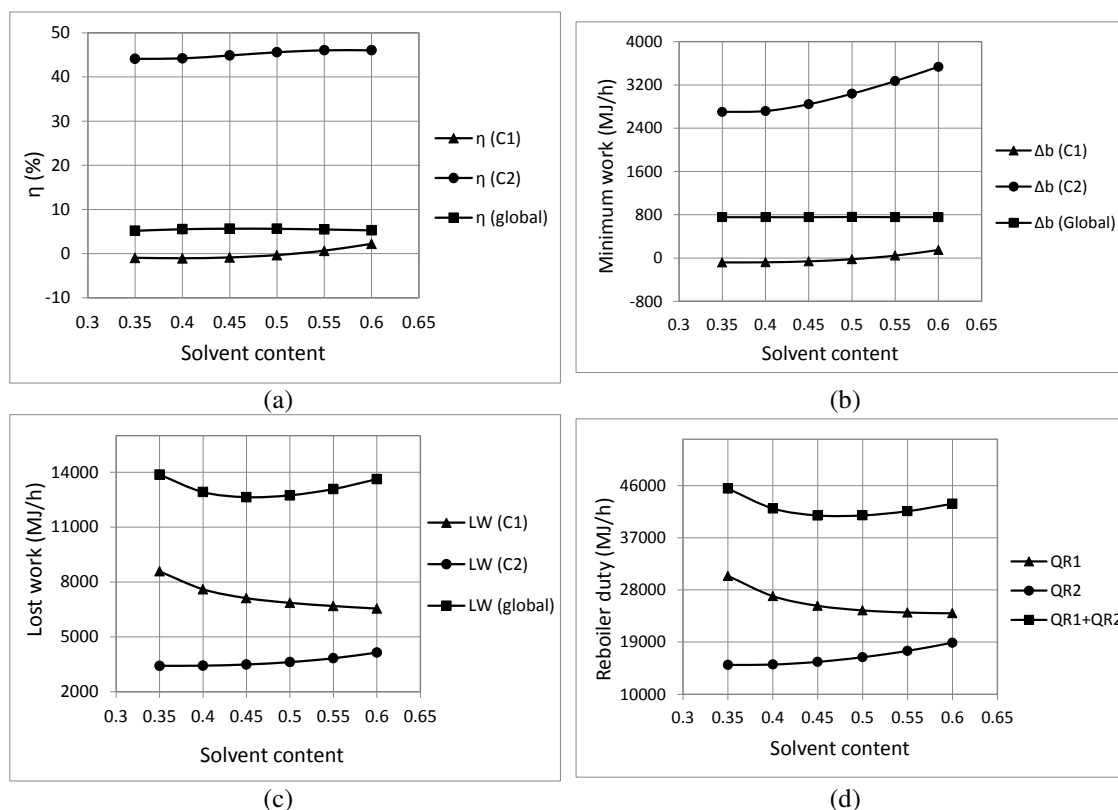
**Figura 7.** Análise de sensibilidade na temperatura de alimentação para o sistema Acetona/Metanol/Água: (a) Eficiência termodinâmica, (b) Trabalho mínimo, (c) Trabalho perdido, (d) Carga térmica do refeedor.



**Figura 8.** Análise de sensibilidade no teor de solvente para o sistema Acetona/Metanol/Água: (a) Eficiência termodinâmica, (b) Trabalho mínimo, (c) Trabalho perdido, (d) Carga térmica do refeedor.



**Figura 9.** Análise de sensibilidade na temperatura de alimentação para o sistema Acetona/Metanol/DMSO: (a) Eficiência termodinâmica, (b) Trabalho mínimo, (c) Trabalho perdido, (d) Carga térmica do refeedor.

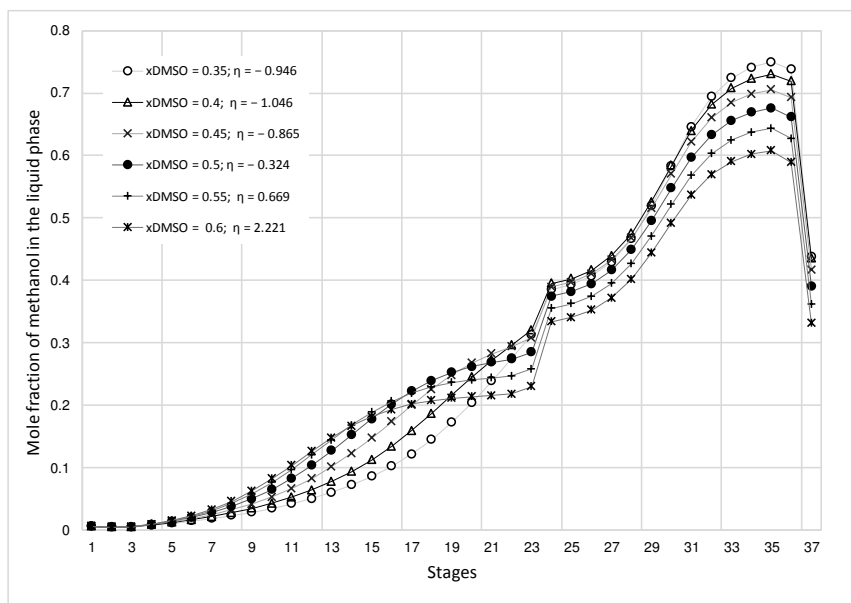


**Figura 10.** Análise de sensibilidade no teor de solvente para o sistema Acetona/Metanol/DMSO: (a) Eficiência termodinâmica, (b) Trabalho mínimo, (c) Trabalho perdido, (d) Carga térmica do refeedor.

Por fim, o trabalho perdido foi comparado ao efeito *remixing*, visto que este critério também é um indicativo de ineficiências no processo, por ser fonte de irreversibilidades. Dessa forma, os gráficos exibindo a fração em mol do componente de volatilidade intermediária (metanol) em função da variação do teor de solvente estão sendo mostrados nas Figuras 11 e 12. Essas curvas são comparados à variação do trabalho perdido da coluna extrativa, uma vez que espera-se o ótimo onde o menor trabalho perdido seja equivalente ao menor efeito *remixing*.

Em um primeiro momento, para a variação no teor de solvente do sistema Acetona/Metanol/DMSO existe uma equivalência quando a condição de menor efeito *remixing* coincide com o menor valor de trabalho perdido, ambos acontecem para um valor de teor de DMSO em 0.6. Mas quando observa-se a Figura 12, a qual mostra os resultados para o sistema Acetona/Metanol/Água a condição de menor efeito *remixing* ocorre para um teor de solvente de 0.8, já a condição que indica a menor perda de trabalho é para um teor de solvente de 0.7, onde valores acima desta quantidade de solvente voltam a ter um aumento da quantidade de trabalho perdido – resultando em aumento do consumo de energia. Isto pode ser explicado através do fluxo de solvente para cada sistema. Como comentado anteriormente, a quantidade de água necessária para alcançar a mesma separação é muito maior do que o necessário de DMSO. Para elevados teores de solvente, o aumento na quantidade de água é ainda mais significativo (mais que o dobro) do que o aumento na quantidade de DMSO. O aumento da vazão de solvente, inicialmente, provoca uma redução no trabalho perdido. Este resultado ocorre até certo ponto, pois, para elevados teores de solvente, o trabalho perdido volta a crescer. Neste caso, tem-se um comportamento não-monotônico entre trabalho perdido e vazão de solvente.

Portanto, não pode ser generalizado a paridade entre o efeito *remixing* e a eficiência termodinâmica; em alguns casos ocorre a paridade, em outros não (elevados fluxos de solvente). Além disso, percebe-se que o trabalho perdido ainda é mais efetivo do que o efeito *remixing*.

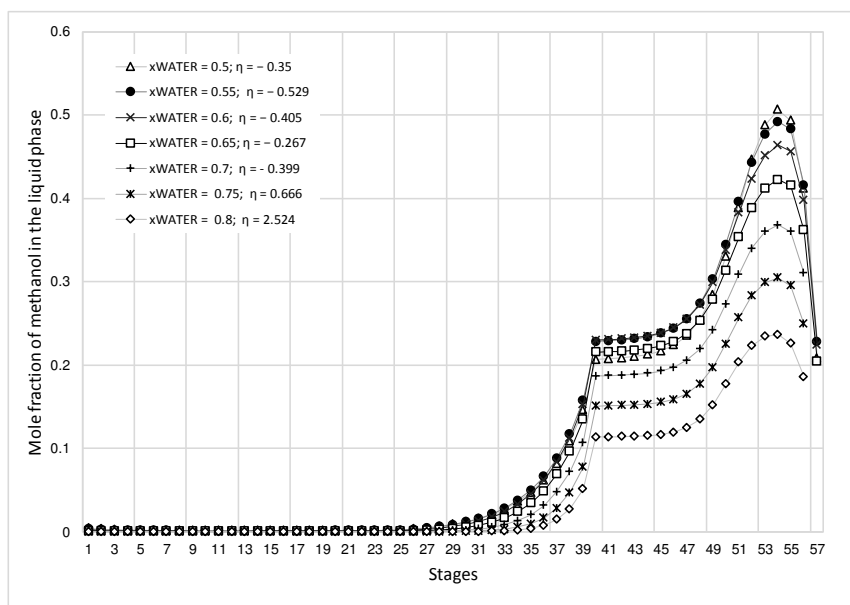


Solvent content	LW-C1
0.35	8580
0.4	7603
0.45	7118
0.5	6859
0.55	6687
0.6	6547

(a)

(b)

**Figura 11.** (a) Efeito *remixing* e (b) Trabalho perdido x Teor de solvente para o sistema Acetona/Metanol/DMSO.



Solvent content	LW-C1
0.5	16697
0.55	13003
0.6	11261
0.65	10468
0.7	10372
0.75	10646
0.8	11271

(a)

(b)

**Figura 12.** (a) Efeito *remixing* e (b) Trabalho perdido x Teor de solvente para o sistema Acetona/Metanol/Água.

## 5. CONCLUSION

A análise termodinâmica, de acordo com a segunda lei, foi realizada e investigada para o processo de destilação extrativa. A utilização da mudança de teor de solvente como estratégia de estudo mostrou o quanto o aumento do fluxo de solvente contribui para o aumento nas irreversibilidades no processo, já a temperatura de alimentação não mostrou ser um parâmetro que altere significativamente termodinamicamente. E apesar do efeito



*remixing* mostrar uma forte relação com a carga térmica, isso só aconteceu até certo ponto, para elevados fluxos de solvente a ocorrência não continuou sendo a mesma. Também foi possível compreender que, matematicamente, quando a eficiência da Segunda Lei é calculada de acordo com a metodologia proposta por Seader e Henley (2011), para a coluna extrativa pode resultar em valores negativos. Além disso, a conclusão mais interessante deste trabalho está no indicativo de que o consumo de energia está relacionado ao trabalho perdido, e não à eficiência termodinâmica da Segunda Lei.

## FUNDING

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

## LISTA DE SÍMBOLOS

Symbol	Description	Units
$n$	Molar flow	kmol/h
$h$	Molar enthalpy	MJ/kmol
$Q$	Flow of heat	MJ/h
$Ws$	Shaft work	MJ/h
$s$	Molar entropy	MJ/kmol-K
$T_s$	Absolute temperature	K
$\Delta S_{irr}$	Production of entropy	MJ/h-K
$LW$	Lost work	MJ/h
$b$	Availability function (or exergy)	MJ/h
$T_0$	Reference temperature	K
$W_{min}$	Minimum work	MJ/h
$W_{eq}$	Equivalent work	MJ/h
$\eta$	Second-law efficiency	-
Abbreviations	Description	
C1	Extractive column	
C2	Recovery column	
H	Heat exchange	
DMSO	Dimethyl sulfoxide	
AZEO	Azeotrope	
SOLV	Solvent	
TOP	Top	
BOT	Bottom	

## REFERENCES

- Abdollahi-Demneh, F., Moosavian, M.A. Omidkhah, M.R. Bahmanyar, H. (2011). Calculating exergy in flowsheeting simulators: A HYSYS implementation. *Energy*, 36, 5320-5327.
- Anozie, A. N., Osuolale, F. N., and Osunleke, A. S. (2009). Exergy analysis of binary plate distillation column operations, *Int. J. Exergy*, 6, 715–728.
- Araújo, A.B., Brito, R.P., Vasconcelos, L.S. (2007). Exergetic analysis of distillation processes – A case study. *Energy*, 32, 1185-1193.
- Bandyopadhyay, S. (2002). Effect of feed on optimal thermodynamic performance of a distillation column. *Chemical Engineering Journal*, 88, 175–186.
- Benyounes, H., Shen, W., Gerbaud, V. (2014). Entropy flow and energy efficiency analysis of extractive distillation with a heavy entrainer. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 4778–4791.
- Dam, K., Mulder, M.M., Mattos, J. T., Westerhoff, H.V. (1988). Physiological Models in Microbiology. *Thermodynamic View of Bacterial Growth*, 1.
- Delvenne, J.C., Sandberg, H. (2014). Finite-time thermodynamics of port-Hamiltonian systems. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 267, 123-132.
- Denbigh, K.G. (1956). The second-law efficiency of chemical processes. *Chem. Eng. Sci.*, 6(1).
- Feyzi, V., Beheshti, M. (2017). Exergy analysis and optimization of reactive distillation column in acetic acid production process. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 120, 161-172.
- Figueirêdo, M.F., Brito, K.D., Ramos, W.B., Vasconcelos, L.G.S., Brito, R.P. (2015a). Effect of solvent content on the separation and energy consumption of extractive distillation columns. *Chemical Engineering Communications*, 202, 1191–1199.
- Figueirêdo, M.F., Brito, K.D., Ramos, W.B., Vasconcelos, L.G.S., Brito, R.P. (2015b). Optimization of the Design and Operation of Extractive Distillation Processes. *Separation Science and Technology*, 50(14), 2238-2247.
- Gil, I. D., Botta, D. C., Ortiz, P., Sanchez, O.F. (2009). Extractive Distillation of Acetone/Methanol Mixture Using Water as Entrainer. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 4858–4865.

Gómez-Castro, F.I., Segovia-Hernández, J.G., Hernández, S., Gutiérrez-Antonio, C., Briones-Ramírez, A. (2008). Dividing Wall Distillation Columns: Optimization and Control Properties. *Chem. Eng. Technol.*, 31(9), 1246-1260.

Gutiérrez-Guerra, R., Segovia-Hernández, J.G., Hernández, S. (2009). Reducing energy consumption and CO<sub>2</sub> emissions in extractive distillation. *Chemical engineering research and design*, 87, 145-152.

Hernández, S., Segovia-Hernández, J.G., Rico-Ramírez, V. (2006). Thermodynamically equivalent distillation schemes to the Petlyuk column for ternary mixtures. *Energy*, 31, 2176–2183.

Jacob, K.T., Jain, S. (2005). Fuel cell efficiency redefined: Carnot limit reassessed. Proceedings of The Electrochemical Society, Ninth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-IX).

Jaynes, E. T. (1988). *Maximum Entropy and Bayesian Methods*. Cambridge, UK: Cambridge University Press.

Koeijer, G., and Rivero, R. (2003). Entropy production and exergy loss in experimental distillation columns, *Chem. Eng. Sci.*, 58, 1587–1597.

Kotas T.J. (1995). *The exergy method of thermal plant analysis*. FL: Krieger Publishing Company.

Lee, E. J., Kim, Y. H. (2018). Energy saving in acetic acid process using an azeotropic distillation column with a side stripper. *Chemical Engineering Communications*, 205(10), 1311-1322.

Luyben, W.L. (2008). Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for acetone–methanol separation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 2696-2707.

Luyben, W.L. (2008). Effect of solvent on controllability in extractive distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 4425–4439.

Nguyen, T.V., Voldsund, M., Elmegaard, B., Ertesvag, I.S., Kjelstrup, S. (2014). On the definition of exergy efficiencies for petroleum systems: Application to offshore oil and gas processing. *Energy*, 73, 264-281.

Panwar, N. L., Kaushik, S. C., Kotharim, S. (2012). Experimental investigation of energy and exergy efficiencies of domestic size parabolic dish solar cooker. *J. Renewable Sustainable Energy*, 4.

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

Souto, R. M. L. O., Farias Neto, G. W., Araújo, F. S, Figueiredo, M. F., Ramos, W. B., Brito, K. D., Brito, R. P. (2018). Rigorous thermodynamic evaluation of the extractive distillation process. *Chemical Engineering Research and Design*, 133, 195–203.