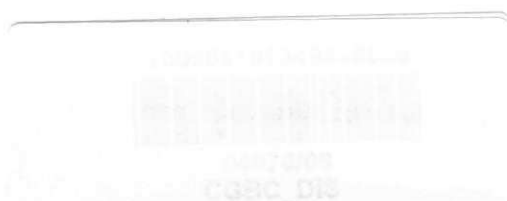




UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

**AVALIAÇÃO DE NOVAS CONFIGURAÇÕES DA
DESTILAÇÃO EXTRATIVA PARA OBTENÇÃO DE
ETANOL ANIDRO**

ELÁDIO ROUSSE MOURA ARAUJO





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

**AVALIAÇÃO DE NOVAS CONFIGURAÇÕES DA DESTILAÇÃO
EXTRATIVA PARA OBTENÇÃO DE ETANOL ANIDRO**

Orientador: Dr. Romildo Pereira Brito

ELÁDIO ROUSSE MOURA ARAUJO

ELÁDIO ROUSSE MOURA ARAUJO

**AVALIAÇÃO DE NOVAS CONFIGURAÇÕES DA DESTILAÇÃO
EXTRATIVA PARA OBTENÇÃO DE ETANOL ANIDRO**

**Dissertação apresentada ao curso de Mestrado
em Engenharia Química da Universidade
Federal de Campina Grande em cumprimento
às exigências para obtenção do grau de Mestre.**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: DESENVOLVIMENTO DE
PROCESSOS QUÍMICOS
ORIENTADOR: Prof. Dr. ROMILDO PEREIRA BRITO**

Campina Grande-Paraíba



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFPG

A586a

2007 Araujo, Eládio Rouse Moura.

Avaliação de novas configurações da destilação extrativa para obtenção de etanol anidro / Eládio Rouse Moura Araujo. — Campina Grande, 2007. 66f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciência e Tecnologia.

Referências.

Orientador: Dr. Romildo Pereira Brito.

1. Etanol. 2. Destilação Extrativa. I. Título.

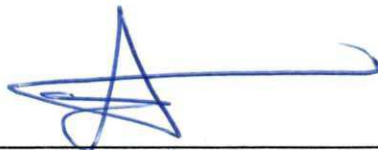
CDU – 661.722(043)

**AVALIAÇÃO DE NOVAS CONFIGURAÇÕES DA DESTILAÇÃO
EXTRATIVA PARA OBTENÇÃO DE ETANOL ANIDRO**

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 20/12/2007



Romildo Pereira Brito
ORIENTADOR



José Jailson Nicácio Alves
EXAMINADOR



Vimário Simões Silva
EXAMINADOR

Campina Grande, 20 de Dezembro de 2007

DEDICATÓRIA

A Deus
Aos meus pais: Damião e Maria Lúcia, pelo carinho, respeito e admiração.
Ao meu irmão Elvis e minha irmã Lamara
A todos meus companheiros e colegas que fizeram e ainda fazem parte da
minha vida acadêmica

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Romildo Brito , que demonstrou no nosso dia-a-dia o significado da palavra orientador. Obrigado pelo apoio nas horas em que os problemas pareciam ser maiores que minhas forças para superá-los. Obrigado pelo incentivo.

À UFCG e ao CNPQ , pelo apoio financeiro e pelo estímulo dados aos futuros mestres.

Ao auxiliar de pesquisa , André L. S. Vasconcelos , pela dedicação e amizade.

Aos amigos que encontrei na UFCG e que me mostraram uma nova visão do mundo. Obrigado.

Aos meus pais , Damião e Maria Lúcia , que me ensinaram que, com esforço e dedicação, tudo podemos conseguir. Estou tentando colocar em prática. Amo vocês .

RESUMO

A destilação extrativa é comumente usada para a separação de misturas químicas da forma azeotrópica ou com baixa volatilidade. Infelizmente, a destilação extrativa é considerada por um maior uso de energia. A separação do sistema etanol-água é o principal problema na produção do álcool na fermentação, pois a alimentação é diluída, necessitando de grande quantidade de energia para sua recuperação, até próximo da sua composição azeotrópica, por destilação convencional. O objetivo deste trabalho é a redução do consumo energético. O sistema convencional de destilação extrativa consta de três colunas para a separação etanol-água com etileno glicol como solvente. A primeira coluna concentra o etanol na diluída alimentação e produz uma água pura como produto na base. A segunda coluna adiciona solvente para "quebrar" o azeotrópo permitindo a produção de um etanol puro como destilado. A terceira coluna recupera o solvente para reciclo e produz água como destilado. Novos Fluxogramas para reduzir o uso de energia e "quebrar" o azeotrópo são desenvolvidos e discutidos nesse trabalho. Há uma característica definindo o processo padrão é quando alimenta vapor da coluna 1 para a coluna 2. Existe uma ótima concentração do destilado da coluna 1 em ambos fluxogramas. Aproximando da concentração azeotrópica na coluna 1 aumenta a entrada de energia e o capital de investimento, mas reduz a energia e custos de equipamentos requeridos para as colunas 2 e 3. Outro interessante processo de destilação extrativa combina as colunas 2 e 3. Este requer reciclo do destilado da coluna 3 para coluna 1. Para funcionar corretamente, temos $P_{\text{coluna 3}} > P_{\text{coluna 1}} > P_{\text{coluna 2}}$. Isto pode ser conveniente feito usando uma bomba na base da coluna 2.

ABSTRACT

Extractive distillation is commonly used for the separation of chemical mixtures that form azeotropes or have low relative volatilities. Unfortunately, extractive distillation is considered to be a major energy user. The separation of system ethanol-water is the main problem in the production of the alcohol for fermentation; because the feeding is diluted, needing great amount of energy for its recovery, until close of its azeotrope composition, for conventional distillation. The object of the present work to decrease the energy consumption. The conventional three-column extractive distillation system for ethanol water separation with ethylene glycol as the solvent. The first column concentrates the ethanol in the dilute feed and produces a pure water bottoms product. The second column adds solvent to make the azeotrope disappear allowing production of a pure ethanol distillate. The third column recovers solvent for recycle and produces a water distillate. New flow sheets to reduce the energy use in extractive distillation to break azeotropes were developed and discussed in this article. One defining feature of the standard process is that steam product is taken from the total condenser of column 1 to be fed into column 2. There is an optimum concentration of the distillate product from column 1 in both flow sheets. Approaching the azeotropic concentration in column 1 increases the energy input and the capital investment in column 1, but reduces the energy and equipment costs required for columns 2 and 3. Another interesting extractive distillation process combines columns 2 and 3. This requires recycle of the distillate from column 3 to column 1. To operate properly, the process in must have $P_{\text{column3}} > P_{\text{column1}} > P_{\text{column2}}$. This can be done conveniently by using a pump on the bottoms from column 2.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS.....	3
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	6
3.1. Destilação Extrativa.....	8
3.2. Otimização do Projeto de Colunas de Destilação.....	10
3.2.1. Modelo de Projeto para Colunas de Destilação.....	10
3.2.2. Critérios de Otimização para Colunas de destilação.....	11
3.2.3. Projeto Automatizado de Colunas de Destilação.....	12
4. MODELAGEM MATEMÁTICA DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO.....	14
4.1. Variáveis de Projeto.....	16
4.2. Matriz Tridiagonal.....	19
4.2.1. Cálculo das Composições.....	19
4.3. Algoritmo de Thomas.....	20
4.4. Métodos Computacionais de Resolução do Modelo Estacionário.....	22
4.5. Métodos de Otimização.....	26
4.5.1. Introdução.....	26
4.5.2. Procedimento para a Solução de Problemas de Otimização.....	27
4.5.3. Uma Visão sobre Métodos de Otimização.....	29
4.5.3.A Métodos Determinísticos.....	29
4.5.3.B Funções de uma Variável sem Restrição.....	30
4.5.3.C Funções Multivariáveis sem Restrição.....	31
4.5.3.D Funções Multivariáveis com Restrição.....	31
4.5.3.E Processos Discretos.....	33
4.5.3.F Divisão e Conquista.....	33
4.5.3.G Programação Dinâmica.....	34
4.5.3.H Métodos Gulosos.....	35
4.5.3.I Métodos Probabilísticos.....	35
4.5.3.J Recozimento Simulado.....	36
4.5.3.L Evolução Estocástica.....	38
4.5.3.M Computação Evolucionária.....	39
4.5.3.N Algoritmos Genéticos.....	40
4.5.3.O Programação Evolucionária.....	42
4.5.3.P Estratégias Evolucionárias.....	42
4.5.3.Q Taxonomia de Métodos de Otimização.....	42
5. SIMULAÇÃO.....	46
6. RESULTADOS.....	53
6.1. Variação da Carga do Destilado da Coluna 1 com a Fração do Etanol dos Sistemas 1 e 2 da alimentação da Coluna 2 e Fração Molar do Etanol no topo da coluna 2.....	53
6.2. Variação da Carga do Destilado-Estudo do consumo de Energia com a variação do Destilado.....	56
6.3. Variação do Destilado da coluna 1 com Variação da Razão de Refluxo.....	59
7. CONCLUSÕES.....	61
8. SUGESTÕES.....	62
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma que descreve o Processo de Projeto.....	2
Figura 2 - Modelo de Estágio de Equilíbrio.....	14
Figura 3 - Esquema de uma Cascata de Separação.....	16
Figura 4 - Esquema para uma coluna de Cinco Estágios.....	20
Figura 5 - Esquema iterativo do Método BP.....	24
Figura 6 - Esquema iterativo do Método SR.....	25
Figura 7 - Etapas da solução do Problema de Otimização.....	27
Figura 8 - Taxonomia Proposta por Hiller e Lieberman (1980)	43
Figura 9 - Taxonomia Proposta por Edgar e Himmelblau (1988)	43
Figura 10 - Taxonomia Proposta por Gill et all (1995)	44
Figura 11 - Taxonomia Proposta por Tanamaru (1995)	44
Figura 12 - Taxonomia Proposta por shang e Wah (1996)	45
Figura 13 - Sistema 1 de Destilação Extrativa.....	47
Figura 14 - Sistema 2 de Destilação Extrativa.....	48
Figura 15 - Sistema 3 de Destilação Extrativa.....	51
Figura 16 - Sistema 4 de Destilação Extrativa.....	52
Figura 17 - Fração Molar do Etanol na alimentação da coluna 2 para Sistema 1.....	54
Figura 18 - Fração Molar do Etanol na alimentação da coluna 2 para Sistema 2.....	55
Figura 19 - Fração Molar do Etanol no Destilado da coluna 2 para Sistema 1.....	56
Figura 20 - Fração Molar do Etanol no Destilado da coluna 2 para Sistema 2.....	56
Figura 21 - Consumo de Energia no Sistema 1.....	57
Figura 22 - Consumo de Energia no Sistema 2.....	57
Figura 23 - Consumo de Energia no Sistema 3.....	58
Figura 24 - Consumo de Energia no Sistema 4.....	58
Figura 25 - Comparação de Consumo de Energia entre os sistemas de Destilação extrativa.....	59
Figura 26 - Variação da Razão de Refluxo com D/F.....	59

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Relação de Restrições para a Cascata Contracorrente.....	15
Tabela 2 - Especificações para o Projeto de uma Cascata Contracorrente.....	18
Tabela 3 - Dados do Sistema 1.....	49
Tabela 4 - Dados do Sistema 2.....	50
Tabela 5 - Dados do Sistema 3.....	50
Tabela 6 - Dados do Sistema 4.....	51
Tabela 7 - Dados do Sistema de Destilação.....	54

SIMBOLOGIA

Símbolo	Definições
A_j	Coefficiente da Equação(4-13),definido pela Equação(4-14);
B_j	Coefficiente da Equação(4-13),definido pela Equação(4-15);
C	Número de Componentes;
C_j	Coefficiente da Equação(4-13),definido pela Equação(4-16);
D_j	Coefficiente da Equação(4-13),definido pela Equação(4-17);
$E_{i,j}$	Equação de equilíbrio para o componente i no estágio j;
F	Variância do sistema;
F_j	Fluxo molar de alimentação para o estágio j;
H_j	Equação do balanço de energia para o estágio j;
H_{Fj}	Entalpia molar da alimentação do estágio j;
H_{Lj}	Entalpia molar do liquido no estágio j;
H_{Vj}	Entalpia molar do vapor do estágio j;
$k_{i,j}$	Constante de equilíbrio do componente i no estágio j;
L_j	Fluxo molar da substancia de saída;
L_{j+1}	Fluxo molar da substancia de entrada;
M_{ij}	Equação de balanço de material;
N	Número total de estágios;
N_c^e	Relação de restrição para o estágio de equilíbrio;
N_i^e	Variáveis de projeto de um estágio de equilíbrio;
N_v^e	Numero total de variáveis do estágio de equilíbrio;
P_o	Ponto de orvalho;
PB	Ponto de Bolha;
Q	Carga térmica ou calor;
V_j	Fluxo molar do vapor no estagio j;
X_{ij}	composição molar do componente i no estagio j;
Y_{ij}	composição molar do componente i no estagio j;
W_j	Fluxo molar do vapor no estagio j;

1. INTRODUÇÃO

A Destilação é um dos mais antigos e importantes processos de separação utilizado na indústria química. A Literatura se refere à destilação como sendo “o processo de separação o qual todos os outros devem ser comparados” (Kister, 1997; Kunesh ET al. 1995). De acordo com Humphrey (1995), até 1995 somente nos Estados Unidos (EUA) existiam cerca de 40.000 colunas de destilação em operação, as quais correspondiam por mais de 90% dos processos de separação e investimentos na ordem de US\$ 8×10^9 . De acordo com Soave e Feliu (2002), a destilação chega a alcançar 5 a 8% do custo total de operação de uma planta e é responsável por cerca de 3% da energia total consumida nos EUA.

Na área de Engenharia Química, o termo simulação conforme Perry e Chilton (1973) referem-se à criação de um modelo abstrato para representar um processo químico. Esta descrição pode ser resultado de uma análise rigorosa de uma operação unitária (como a destilação) ou de um conjunto de equações empíricas.

Em nossa visão, o projeto de processo conduzido sob o enfoque da simulação envolve além da elaboração de um modelo abstrato para representar o sistema em estudo, uma descrição do modelo selecionado, ou seja, a especificação de um conjunto de entradas que permita testar o modelo e a atividade de análise das saídas obtidas a partir das entradas fornecidas. No caso de projeto de colunas de destilação, o modelo do sistema poderia representar o comportamento de uma coluna de pratos, enquanto uma descrição indicaria que a coluna separa uma mistura binária constituída por hexano e heptano para produzir um destilado contendo 99 mols % de hexano.

A destilação extrativa é um processo de purificação no qual se usa um solvente para melhorar a eficiência de separação, com o aumento da volatilidade relativa de um ou mais componentes. Em relação ao uso do solvente, é semelhante à destilação azeotrópica, mas na destilação extrativa não ocorre nenhuma formação de mistura ou misturas azeotrópicas.

O fluxograma apresentado na Figura 1 foi proposto por Calazans (1995) para descrever o processo de projeto de sistemas digitais. No entanto, o mesmo também pode ser usado para representar o modelo adotado pelas ferramentas de simulação disponíveis na área de Engenharia Química.

Na simulação, o projetista deve não somente compreender os modelos abstratos subjacentes ao projeto, mas também deve ser capaz de descrever os sistemas abstratos subjacentes ao projeto, assim como deve ser capaz de descrever um sistema que atenda aos requisitos de projeto (tipicamente, estes últimos correspondem a uma descrição mais abstrata) e de sugerir entradas relevantes para exercitar a descrição.

O presente trabalho está dividido em quatro sistemas, dois sistemas convencionais (parcial e total) e dois sistemas propostos de reciclo (parcial e total). Está sendo visada a construção de um sistema com menor consumo energético de desidratação do etanol.

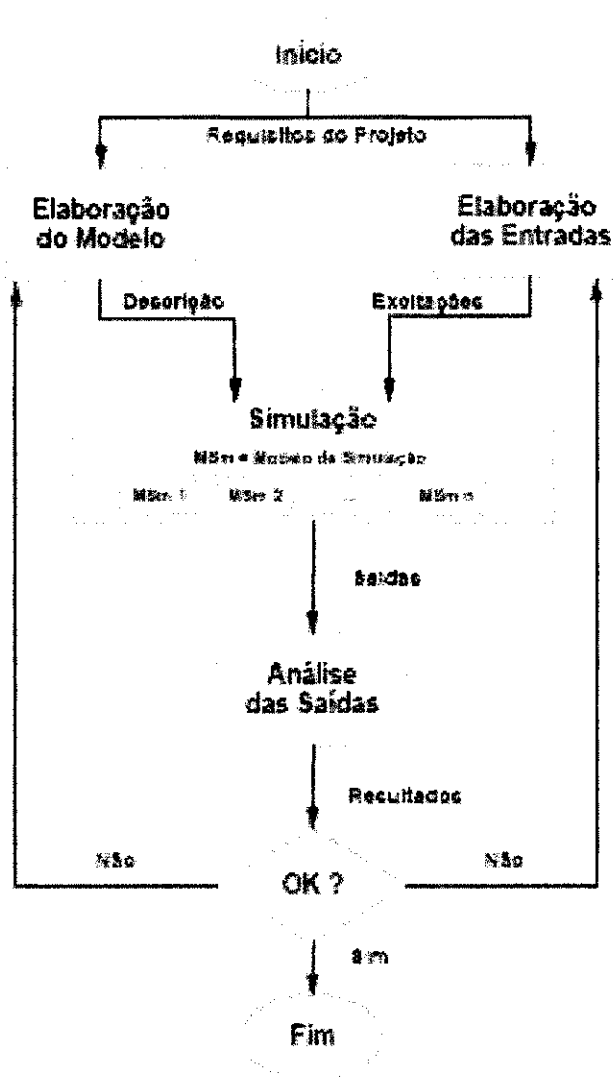


Figura 1. Fluxograma que descreve o Processo de Projeto

2. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

O processo de destilação extrativa tem tudo pra se tornar um marco histórico na desidratação do etanol. A destilação extrativa garante qualidade do álcool anidro. O Brasil é tido como um dos maiores produtores de álcool e de açúcar do mundo.

O etanol pode ser o substituto da gasolina com duplo objetivo de diminuir a dependência do petróleo e reduzir a emissão de gases que contribuem para o aquecimento global.

Cinco motivos que faz o Brasil sonhar ser atrativo no ponto de vista da destilação extrativa, precisamente para a produção de etanol, estão apresentados a seguir (Veja, 2007):

- ✓ O etanol representa 40% do combustível consumido pelos carros brasileiros.
- ✓ O Brasil é o segundo maior produtor mundial de álcool combustível, com 35% do total, atrás dos Estados Unidos, com 37%, e à frente da China, com 8%.
- ✓ As condições climáticas e o solo são ideais para o cultivo de cana-de-açúcar, o vegetal mais eficiente para a produção de etanol.
- ✓ O país dedica uma pequena parte de sua área agrícola ao plantio de cana-de-açúcar para etanol e pode facilmente multiplicar por dezesseis a área de cultivo.
- ✓ É possível produzir álcool combustível e ampliar a área de plantio sem prejudicar a colheita de milho, soja e outros grãos comestíveis. Os Estados Unidos já atingiram o limite da produção de milho, do qual faz seu etanol.

A ocorrência de azeótropos é um fato relativamente comum na indústria química. Como característica principal da destilação extrativa, é utilizado um solvente para “quebrar” o azeótropo etanol-água formado na segunda coluna, neste trabalho, o solvente utilizado foi o etileno-glicol.

A grande vantagem do uso do etileno-glicol em comparação com o do ciclo hexano, um hidrocarboneto saturado usado como solvente, produto volátil e altamente inflamável bastante utilizado atualmente, é que com o mesmo consumo total de vapor (fonte de energia utilizada) dá para produzir o dobro de álcool anidro. Além disso, o processo consome menos água do que os tradicionais.

Além da desidratação do etanol estudos foram feitos de modo a obter consumo energético do sistema de colunas de destilação extrativa, como falado anteriormente. Esta abordagem é apresentada aqui como uma alternativa ao emprego de ferramentas de simulação, tradicionalmente utilizadas na área de Engenharia Química. O processo de projeto, conduzido sob o enfoque de simulação envolve a descrição do modelo selecionado para descrever o sistema em estudo, através da especificação de um conjunto de entradas que permitam testá-lo, e a atividade de análise das saídas obtidas.

O sistema de destilação extrativa apresenta ainda, algumas outras características interessantes, entre os quais (Meirelles, 1992):

- ✓ O processo pode desidratar álcool com graduação alcoólica muito abaixo de 93° INPM, sem afetar o grau do álcool anidro. Tal característica, impensável nos outros processos pode trazer uma série de benefícios de ordem operacional e energética.

- ✓ É relativamente fácil de operar e aceita operação manual no caso de falhas na instrumentação.

- ✓ Aplicada a unidade existente, projetada inicialmente para benzeno e ciclo-hexano, o sistema de destilação extrativa pode levar a um incremento de capacidade na ordem de 50%.

Quanto aos custos, em unidades novas, o sistema de destilação extrativa custa entre 15 e 25% mais do que o sistema azeotrópico com ciclo-hexano e aproximadamente a metade de uma peneira molecular.

O custo de produção do anidro (R\$/m³ de álcool) com destilação extrativa é em média 35% mais baixo do que com o processo azeotrópico e 50% menor do que com a peneira molecular. É claro que, cada usina é um mundo a parte e cada caso, uma situação diferente que deve ser analisada separadamente e com critérios próprios.

O presente trabalho está dividido em duas partes. Dentro deste contexto, esse trabalho na primeira parte avaliou as novas configurações (fluxogramas) para o processo de destilação extrativa, com objetivo de reduzir o consumo energético.

É possível delinear os seguintes objetivos específicos deste trabalho:

- ✓ Reproduzir o comportamento estacionário do sistema de coluna de destilação em estudo, utilizando como ferramenta, o simulador Aspen Plus™.

- ✓ Avaliar o efeito da razão D/F (vazão molar do destilado sobre a vazão molar da alimentação) sobre o consumo energético no estado estacionário.
- ✓ Otimização do sistema de destilação extrativa, em termos energéticos.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A destilação é um dos mais antigos e importantes processos de separação utilizados na indústria química e petroquímica. Esta importância se deve à grande eficiência na separação das mais diferentes misturas. Por outro lado, é um processo em que o consumo energético representa o maior percentual do consumo global de energia de uma planta industrial. Aproveitando do alto consumo de energia apresentado pelas colunas de destilação, alguns pesquisadores chegaram a anunciar processos alternativos para substituir a destilação como processo de separação. No entanto, estes processos revolucionários não são tão convencionais e sua viabilidade para operação em grande escala ainda está sendo avaliada.

Devido a sua importância no campo da Engenharia Química, o número de publicações sobre colunas de destilação é cada vez maior. Os artigos abrangem desde a modelagem matemática até o estudo de processos específicos. Em se tratando de modelos matemáticos, o rigor que pode ser alcançado é grande, visto a possibilidade de resolução com auxílio de computadores de alta capacidade disponíveis nos dias de hoje. Com relação ao processo, diversas possibilidades surgem no dia-a-dia as quais vão desde o estudo de sistemas específicos até a modificação de configurações existentes.

Durante a etapa de desenvolvimento de um processo químico as atenções estão voltadas, para a qualidade do produto, a capacidade de produção e os custos de investimento e operação. Entretanto a cobrança cada vez maior sobre o consumo de combustível fóssil e a preocupação com o meio ambiente tem levado as indústrias de processos químicos e petroquímicos procurarem processos que sejam mais eficientes do ponto de vista energético. Para plantas existentes, a alternativa é buscar a otimização do processo (Zemp e Farias, 1994) e, neste contexto, a destilação é o mais visado dos processos.

Se por um lado está entre os maiores consumidores de energia das indústrias química e petroquímica, por outro, devido à simplicidade e eficiência na separação, é o processo de separação mais amplamente utilizado. Desta forma, a otimização energética da destilação apresenta um impacto significativo sobre o consumo de combustível, bem como sobre o meio ambiente (Zemp e Farias, 1994).

Os processos de separação atingem os seus objetivos mediante a criação de duas ou mais zonas coexistentes e que têm diferenças na temperatura, na pressão, na

composição ou no estado da fase. Cada espécie molecular pertencente à mistura que se quer separar reagirá de maneira singular às diferentes vizinhanças oferecidas por estas zonas. Por isso, quando o sistema evolui para o equilíbrio, cada espécie terá uma concentração diferente em cada zona, e isto leva a uma separação entre elas.

A destilação adota como zonas coexistentes, as fases vapor e líquido em temperatura e pressão essencialmente iguais. Diversas espécies de dispositivos, denominados pratos, bandejas ou diferentes tipos de recheio, são usadas para provocar o contato íntimo entre as duas fases. Nas colunas que operam com bandejas as mesmas são empilhadas em seqüência e encerradas num casco cilíndrico, formando uma coluna.

Os componentes contidos na vazão de alimentação – que devem ser separado em frações – entra por um ou mais pontos ao longo do casco da coluna. Em virtude da diferença de densidade entre o vapor e o líquido, este desce pela coluna, cascadeando de bandeja para bandeja, enquanto o vapor sobe na coluna, entrando em contato com o líquido. Ao chegar ao fundo da coluna, o líquido é parcialmente vaporizado num refeedor, gerando o vapor do refeedor que retorna à coluna. O restante do líquido no da coluna é drenado como produto de base. O vapor que atinge o topo da coluna é resfriado e condensado à líquido num condensador. Parte do líquido retorna à coluna como refluxo, para formar a contracorrente líquida. O restante do vapor do topo é recolhido como produto ou destilado de topo. Este modelo do fluxo global na coluna de destilação indica a existência de correntes e contracorrentes de vapor e de líquido que entram em contato em todas as bandejas ao longo da coluna. As fases vapor e líquido, em um dado prato, se aproximam do equilíbrio térmico, de pressão e de composição na medida em que o contato entre ambas é eficiente.

Os componentes leves (mais voláteis, com ebulição mais baixa) tendem a se concentrar na fase vapor, enquanto os mais pesados (menos voláteis, com ebulição mais alta) tendem para a fase líquida. O resultado destas tendências é uma fase vapor que se torna mais rica nos componentes leves à medida que esta corrente sobe na coluna e uma fase líquida que se torna mais rica nos componentes pesados em consonância com a sua descida pelas bandejas. A separação global que se consegue entre o produto de topo e o produto de base depende principalmente das volatilidades relativas dos componentes, do número de pratos na coluna e da razão entre as taxas de líquido e as taxas de vapor. Quando a alimentação é introduzida num ponto mediano da coluna, esta fica dividida numa seção superior, que é freqüentemente denominada a seção de retificação, e uma seção inferior chamada também de seção de esgotamento. Os termos ficam bastante

imprecisos nas colunas de alimentação múltipla ou em colunas em que há retirada de um produto intermediário mediante uma corrente lateral, além da retirada pelas duas correntes dos extremos.

Alguns dos métodos de destilação empregados para resolver problemas de volatilidade, Perry et al.(1999):

✓ Destilação azeotrópica e destilação por balanço de pressão – são métodos que causam, ou usam a formação do azeótropo ou comportamento azeotrópico para alterar as características do ponto de ebulição dos componentes e as condições de separação da mistura;

✓ Destilação extrativa e destilação com emprego de sais – são métodos que, primariamente, modificam o comportamento da fase líquida para alterar a volatilidade relativa dos componentes da mistura, utiliza grandes quantidades de solvente com alto ponto de ebulição, em relação aos componentes da mistura. o Solvente altera os coeficientes de atividades da fase líquida da mistura, tornando a volatilidade relativa dos componentes de interesse Mais favoráveis.

✓ Destilação reativa – são métodos que usam a reação química para modificar a composição da mistura ou, alternativamente, usam a existência das diferenças das fases vapor e líquido entre os produtos da reação e os reagentes, para melhorar o desempenho da reação.

3.1. Destilação Extrativa

A técnica da utilização da destilação extrativa na desidratação do etanol não é nova. Já em meados da década de 1920, o engenheiro francês Charles Mariller, desenvolveu e aplicou um processo que desidratava o etanol de forma contínua, utilizando a glicerina (ou Glicerol) como solvente, que era depois regenerada e

reutilizada. O processo de Mariller foi um sucesso que perdurou na Europa até os anos 60, quando caiu em desuso devido a diversos problemas de ordem técnica e econômica tais como, polimerização e degradação da glicerina em acroleína, equipamentos e processo de tecnologia ultrapassada e principalmente, o custo e a escassez da mesma. No Brasil, ele foi utilizado com sucesso por algumas das nossas usinas mais tradicionais até os meados dos anos 70, quando então, foi também abandonado em detrimento dos processos denominados primeira e quarta técnicas das usinas de Méfle, que utilizavam como desidratante o perigoso e antieconômico benzeno (ou benzol), em um sistema conhecido como destilação azeotrópica. Tal sistema desde então, tem sido utilizado em praticamente todas as nossas usinas e destilarias.

No começo da década de 1990, uma portaria do Ministério do Trabalho, veio a coibir o uso do benzeno como desidratante e na qual, todas as usinas e destilarias, deveriam substituí-lo em prazo pré-determinado. Foi uma corrida frenética, quase doentia, em busca de alguma coisa que viesse a substituí-lo, quando surgiu o ciclohexano, já conhecido e utilizado na Europa desde os anos 50. Foi durante este frenesi pela procura do sistema ideal, que surgiu dos Estados Unidos a última palavra em desidratação, denominada de peneiras moleculares. Parecia ser a solução ideal, pois o sistema, além de prometer consumos energéticos modestos e álcool de melhor qualidade, utilizava como desidratante um material sintético denominado de zeólita, de grande poder de absorção de água, durável, inerte e inofensivo para a saúde humana. Foram instaladas unidades de produção em algumas das mais tradicionais usinas brasileiras. O tempo, porém, encarregou-se de desmistificar alguns dos seus postulados; em primeiro lugar, a zeólita é um material cuja tecnologia de fabricação, está nas mãos de pouquíssimas empresas a nível mundial e cujo custo pesa sobremaneira nos custos de fabricação do álcool anidro e eleva potencialmente os custos de implantação de uma nova unidade; em segundo lugar, a forma com que o sistema foi concebido para o Brasil está muito longe de ser a ideal, pois não cumpre o consumo energético prometido e a qualidade do álcool anidro tem muito a desejar.

Vários trabalhos sobre a obtenção de etanol anidro via destilação extrativa ou azeotrópica têm sido publicados. As conclusões são as mais variadas possíveis. Muitos trabalhos disponíveis na literatura têm abordado aspectos em relação ao projeto, otimização e integração energética, todos eles no sentido de reforçar a destilação extrativa como uma alternativa viável para obtenção do etanol anidro, frente à destilação azeotrópica.

3.2 Otimização do Projeto de Colunas de Destilação

Os processos de separação são uma fase importante na maioria dos processos industriais. As separações são necessárias porque as espécies químicas de uma corrente devem ser enviadas para múltiplos destinos com concentrações específicas.

Para alcançar a separação desejada, deve-se determinar o melhor tipo e seqüência de separadores a ser usado, avaliar as diferenças de propriedades físico-químicas, determinar o número de fases em cada separador e estabelecer as condições de operação para todo o processo. A otimização é necessária tanto na fase de projeto do equipamento, quanto na determinação das condições ótimas de operação.

Para que seja possível simular e otimizar uma coluna de destilação, é necessário elaborar um modelo que descreva o problema de projeto de tal equipamento. Neste capítulo é apresentado um modelo de projeto de colunas de destilação, aplicado à separação de sistemas constituídos por dois componentes (sistemas binários).

3.2.1 Modelos de Projeto para Colunas de Destilação

A razão entre a quantidade de líquido retornada como refluxo e a quantidade retirada como destilado é denominada razão de refluxo, R . A razão de refluxo é inversamente proporcional ao número de pratos necessários à separação. Assim, a operação com uma razão de refluxo mínima implicaria em um número infinito de pratos, enquanto a operação com refluxo total (mas sem retirada de produtos) corresponderia ao número mínimo de pratos. Além disso, uma alteração no valor da razão de refluxo determina alterações nas taxas de calor trocadas no condensador e refeedor, implicando em maior ou menor consumo de água de refrigeração, no condensador, e vapor de aquecimento, no refeedor (Carneiro, 1996).

As colunas de destilação são modeladas em função do tipo de contato promovido entre as fases líquido e vapor: contato contínuo ou contato descontínuo.

No contato contínuo, as fases, líquido e vapor, escoam em contracorrente ao longo da coluna e permanecem em contato durante toda sua extensão. Este é o caso das colunas recheadas, cujo recheio é selecionado de forma a promover maior área e tempo de contato entre as fases. Já no contato descontínuo, o modelo de projeto baseia-se no conceito de estágio, onde as fases, líquido e vapor, entram em contato, transferem massa entre si e são separadas. Este é o caso das colunas de pratos, que podem ser perfurados, valvulados ou com borbulhadores (Henley e Seader, 1981).

Os modelos de projeto para colunas de contato contínuo baseiam-se na diferença da taxa de transferência de massa dos constituintes da mistura, enquanto que no contato descontínuo fundamentam-se na diferença de composição das fases em equilíbrio (Foust et al., 1982).

Os modelos de projeto denominados rigorosos envolvem as equações de balanço material e entálpico, além das relações de equilíbrio. Já os modelos simplificados, estabelecem algumas hipóteses simplificadoras, para reduzir o número de equações envolvidas e, fornecem resultados menos precisos, no entanto, mais rapidamente obtidos (Foust, 1982; Henley e Seader, 1987, Gomide, 1988).

3.2.2 Critérios de Otimização para Colunas de Destilação

Várias são as propostas de algoritmos encontrados na literatura para a otimização de projeto de colunas de destilação (Logsdon et al, 1990; Salcedo et al, 1990; Skovborg e Michelsen, 1992; Srygley e Holland, 1965; Waller e Gustafsson, 1978). Como critério de otimalidade, os diversos autores consultados indicam essencialmente critérios econômicos para constituir a função objetivo.

Waller e Gustafsson (1978) afirmam que a exigência de máxima separação por prato não poderia ser usada como critério de otimalidade, pois implicaria numa razão de refluxo infinita. Estes autores indicam, como função a otimizar, o critério de minimização da soma dos custos devido a perda do componente mais volátil no fundo, custos com a perda do componente mais pesado na corrente de topo e custos da geração de vapor no refeedor.

Moura (1981) afirma que, traçando uma curva de custo anual total (soma do custo das utilidades (água, vapor de aquecimento, investimento, etc.) contra a razão de

refluxo, se pode constatar que ela passa por um mínimo para razão de refluxo de 1,1 a 1,25 vezes o refluxo mínimo, a partir da análise de 70 destilações de hidrocarbonetos. No caso de refluxos acima deste "ótimo", King (1980) recomenda o projeto considerando uma razão de refluxo 20 a 30 % superior ao mínimo, já que o custo total é de apenas 2 a 6 % acima do custo ótimo. Estas recomendações são baseadas em experiências prévias dos autores, mas não podem servir como regra para a determinação da razão de refluxo mais adequada a uma determinada separação.

Douglas (1988) propõe a minimização do custo anual, expresso em função do custo de capital (custo da coluna, refeedor e condensador, número de pratos) e custo das utilidades (geração de vapor de aquecimento), enquanto Logsdon et al (1990) baseiam-se no critério proposto por Douglas, relacionando o custo anual com a quantidade de destilado produzido e custo da alimentação.

Pelo exposto, é possível inferir que não existe um consenso entre os autores consultados, quanto à função objetivo mais adequada para otimizar o projeto de colunas de destilação. Além disso, alguns autores mencionam a existência de um conjunto de heurísticas de projeto, derivadas de dados empíricos, indicando que a complexidade do problema não permite o estabelecimento de uma única estratégia de solução.

3.2.3 Projeto Automatizado de Colunas de Destilação

Vários são os métodos de otimização disponíveis e aplicáveis ao projeto de colunas de destilação e a seleção do método mais adequado deve passar pela análise cuidadosa do tipo de problema a ser resolvido (operação ou projeto) e o modelo selecionado para descrever a coluna de destilação (Carneiro, 1996).

Edgar e Himmelblau(1988) classificam os problemas de otimização de colunas de destilação segundo as seguintes categorias:

- ✓ Determinação das condições ótimas para uma coluna já existente alcançar um desempenho específico com custo mínimo de energia: problema que pode ser resolvido por um método de programação não-linear;
- ✓ Determinação das condições de operação e o número (mínimo) de estágios (pratos da coluna) requeridos para a separação: problema de programação não

linear mista. Neste tipo de problema, os custos incluem tanto os custos de capital, quanto os de operação;

✓ Determinação do número de estágios e a localização ótima da alimentação e retirada (s) lateral (ais): Neste caso, os problemas exigem, para sua solução, não somente reunir um conjunto de equações que descreva o problema (modelo), mas também o auxílio da experiência prática. A literatura fornece algumas heurísticas, originárias da experiência industrial.

4. MODELAGEM MATEMÁTICA DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO

O desenvolvimento do modelo resultante para uma coluna de destilação é realizado assumindo que as fases, líquida e vapor, estão em equilíbrio termodinâmico. O esquema de um prato, utilizado no desenvolvimento do modelo, é mostrado na Figura 2. A alimentação entrando no estágio j pode ser um líquido, um vapor ou uma mistura de líquido mais vapor. O sinal da carga térmica Q será negativo se o calor estiver sendo retirado do prato e positivo caso contrário.

As expressões que descrevem o modelo matemático para uma coluna de destilação forma um conjunto de equações básica: balanços de massa (M), as relações de equilíbrio (E), somatório das frações molares (S) e balanços de energia (H). Estas equações são normalmente designadas por equações MESH. Com base na Figura 2, as equações de balanço são:

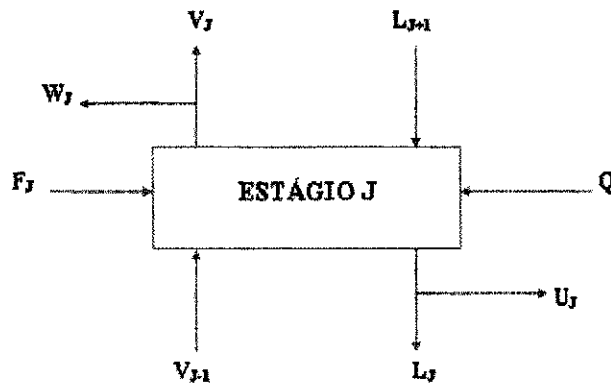


Figura 2. Modelo de Estágio de Equilíbrio.

Equação M – Balanço material para cada componente (C equações para cada estágio)

$$M_{i,j} = L_{j-1}X_{i,j-1} + V_{j+1}Y_{i,j} + F_j Z_{i,j} - (L_j + U_j)X_{i,j} - (W_j + V_j)Y_{i,j} = 0 \quad (4-1)$$

Equação E – Relações de Equilíbrio de fases (C equações para cada estágio)

$$E_{i,j} = y_{i,j} - k_{i,j}x_{i,j} = 0 \quad (4-2)$$

Equação S – Somatório das frações molares (Uma para cada estágio)

$$(Sy)_j = \sum_{i=1}^C y_{i,j} - 1 = 0 \quad (4-3)$$

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

Equação H – Balanço de energia no prato j (1 equação por estágio)

$$H_j = L_{j-1} \cdot H_{L,j-1} + V_{j+1} \cdot H_{V,j+1} + F_j \cdot H_{F,j} - (L_j + U_j) \cdot H_{L,j} - (V_j + W_j) \cdot H_{V,j} - Q_j = 0 \quad (4-5)$$

A equação de balanço material total pode ser usada no lugar de (4-3) ou (4-4). Então, escrevendo o balanço global do estágio 1 até j:

$$L_j = V_{j+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - U_m - W_m) - V_1 \quad (4-6)$$

A determinação do número de graus de liberdade do sistema em questão é realizada considerando-se o esquema apresentado na Figura 3. Nessa Figura, a vazão de destilado é representada pela retirada lateral do estágio 1 (U_1), enquanto a vazão de refluxo pela variável L_1 . A vazão de refluxo é dada pela vazão L_1 / U_1 . A vazão de vapor V_1 indicará se o condensador é total ($V_1 = 0.0$). A carga térmica do condensador é Q_1 e Q_N representa a carga térmica do refeedor. A vazão do produto de base é dada pela corrente L_N .

Para um único estágio de equilíbrio pode-se escrever (2C+3) equações MESH. Portanto a cascata com N estágios de equilíbrio (Figura 3) é representado por N(2C+3) equações MESH. Analisando a cascata apresentada na Figura 2 temos as seguintes variáveis: $x_{i,j}, y_{i,j}, L_j, V_j$ e T_j além das cargas térmicas do refeedor e condensador. Temos assim, N(2C+3) + 2 variáveis e o sistema, dessa forma, está indeterminado. O número de graus de liberdade do sistema é, portanto, igual a dois, de modo que teremos de especificar duas variáveis ou arranjar duas equações para tornar o sistema determinado. Vale salientar que no procedimento acima se admite que as cargas térmicas nos demais pratos sejam conhecidas, bem como as vazões de retirada lateral (Henley e Seader, 1981).

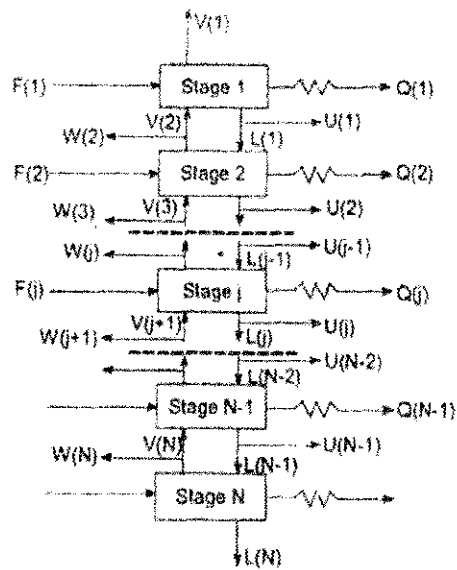


Figura 3. Esquema de uma Cascata de Separação por Estágios

4.1 Variáveis de projeto

Segundo Perry e Green (1985), o número total de variáveis de projeto para a cascata contracorrente na Figura 3 é dado por:

$$N_V^U = N_R + \sum N_i^e \quad (4-7)$$

onde N_V^U é o número total de variáveis de projeto da unidade, N_R é o grau de liberdade que o engenheiro de projeto utiliza quando especifica o número de vezes que um elemento particular será repetido em uma unidade, por exemplo, uma cascata contracorrente possui uma única ($N_R=1$), enquanto que uma coluna de destilação possui duas seções: retificação e

esgotamento ($N_R=2$); $\sum N_i^e$ é o somatório das variáveis de projeto dos estágios de equilíbrio com correntes laterais.

As variáveis de projeto para um estágio de equilíbrio são dadas por:

$$N_i^e = N_V^e - N_C^e \quad (4-8)$$

onde N_i^e são as variáveis de projeto de um estágio de equilíbrio; N_V^e é o número total de variáveis do estágio; N_C^e são as relações de restrição para o estágio de equilíbrio (equações independentes).

A Figura 2 mostra as correntes de massa e de energia que são utilizadas para contagem do número total de variáveis de projeto. Logo, conclui-se que o elemento possui sete correntes homogêneas de massa cada um contribuindo com $(C+2)$ variáveis, e uma corrente térmica que contribui com uma variável. Então:

$$N_V^e = 7.(C+2)+1=7C+15 \quad (4-9)$$

As relações de restrições são mostradas na Tabela 1:

Tabela 1. Relações de Restrições para a Cascata Contracorrente.

Intrínsecas	
Identidade de T e P entre V_j e W_j	2
Identidade de T e P entre L_j e U_j	2
Identidade de Concentração entre V_j e W_j	C-1
Identidade de Concentração entre U_j e L_j	C-1
As correntes V_j e L_j estão em equilíbrio, $T^V = T^L$ e $P^V = P^L$	2
Balanço Material	C
Balanço de Energia	1
Distribuição entre fases	C
	4C+5

Fonte: Perry e Green(1985).

o número de variáveis de projeto do elemento é obtido da Equação (4-8):

$$N_v^e = (7.C+15)-(4.C+5)=3.C+10 \quad (4-10)$$

como a cascata contracorrente possui N estágios,o número total de variáveis de projeto  dado por,

$$\sum N_i^e = N.(3.C+10) \quad (4-11)$$

Substituindo a Equao (4-11) na Equao (4-7), tem-se o número total de variáveis para a cascata contracorrente:

$$N_v^u = 1 + N.(3.C+10) \quad (4-12)$$

O modelo  representado por $N.(2.C+3)$ Equaes MESH em $[N.(3.C+10)+1]$ variáveis. A diferença entre o número total de variáveis e o número de equaes MESH fornece a quantidade de variáveis que devem ser especificadas para a soluço do projeto:

$$\text{Especificaes} = [N.(3.C+10)+1]-[N.(2.C+3)]$$

Rearranjando,

$$\text{Especificaes} = [N.C+7.N+1]$$

Então, se N e todos $F_j, Z_{ij}, T_{Fj}, P_{Fj}, P_j, U_j, W_j,$ e Q_j são especificados,o modelo  representado por $N.(2.C+3)$ equaes algébricas simultâneas em $N.(2.C+3)$ variáveis desconhecidas (Costa,1993). Estas especificaes estão resumidas na Tabela 2:

Tabela 2. Especificaes para o Projeto de uma Cascata em Contracorrente.

Entrada	Entrada	Saída	Saída
Variáveis	Quantidade	Variáveis	Quantidades
N	1	x_{ij}	N.C
F_j	N	y_{ij}	N.C
Z_{ij}	NC	L_j	N
P_{Fj}	N	V_j	N

P_j	N	T_j	N
T_{Fj}	N		
U_j	N		
W_j	N		
Q_j	N		
	$N.C+7.N+1$		$2.N.C+3.N=N.(2.C+3)$

Fonte:Costa(1993).

4.2 Matriz Tridiagonal

4.2.1 Cálculo das composições

As composições são obtidas modificando a Equação tipo M, substituindo as equações (4.2) e (4.6) na Equação (4.1) para eliminar y e L (Costa, 1993). Os resultados para cada componente em cada estágio são os seguintes (ver apêndice A-1):

$$A_j \cdot x_{i,j-1} + B_j \cdot x_{i,j} + C_j \cdot x_{i,j+1} = D_j \quad (4-13)$$

onde:

$$A_j = V_j + \sum_{m=1}^{j-1} (F_m - U_m - W_m) - V1 \quad 2 \leq j \leq N \quad (4-14)$$

$$B_j = -[V_{j+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - U_m - W_m) - V1 + U_j + (V_j + W_j) \cdot k_{i,j}] \quad 1 \leq j \leq N \quad (4-15)$$

$$C_j = V_{j+1} \cdot k_{i,j+1} \quad 1 \leq j \leq N \quad (4-16)$$

$$D_j = -F_j \cdot z_{i,j} \quad 1 \leq j \leq N \quad (4-17)$$

As constantes B_j e C_j para cada componente em cada estágio dependem da temperatura (T_j), vazão de vapor (V_j) e da constante de equilíbrio ($k_{i,j}$). A constante de equilíbrio ($k_{i,j}$), depende da temperatura, pressão e das composições das fases. Assim, com as especificações do

projeto e partindo dos perfis iniciais de temperatura e vazão de vapor ao longo da coluna e ainda adotando como primeira estimativa valores ideais da constante de equilíbrio, todas as constantes da Equação (4-13) são determinadas.

As equações do tipo M modificadas (Equação 4-13) podem ser agrupadas por componente, ser separadas e escritas como uma série C de matrizes diagonais, onde as variáveis de saída para cada matriz são os x_i sobre todos os N estágios da cascata contracorrente. A Figura 4 mostra o esquema para uma coluna de 5 estágios (Perry e Green, 1985).

$$\begin{pmatrix} B_1 & C_1 & 0 & 0 & 0 \\ A_2 & B_2 & C_2 & 0 & 0 \\ 0 & A_3 & B_3 & C_3 & 0 \\ 0 & 0 & A_4 & B_4 & C_4 \\ 0 & 0 & 0 & A_5 & B_5 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_{i,1} \\ x_{i,2} \\ x_{i,3} \\ x_{i,4} \\ x_{i,5} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \\ D_4 \\ D_5 \end{pmatrix}$$

Figura 4. Esquema para uma Coluna de Cinco Estágios (Costa, 1993).

4.3 Algoritmo de Thomas

O algoritmo de Thomas para a solução da Equação linearizada (4.13) é uma eliminação gaussiana começando de estágio 1 até o estágio N para eliminar $x_{i,N}$. Os outros valores são computados recursivamente a partir do valor de $x_{i,N}$ (Costa, 1993). As equações usadas no algoritmo de Thomas estão expostas a seguir.

Para o estágio 1 a Equação (4-13) fornece:

$$A_1 \cdot x_{i,0} + B_1 \cdot x_{i,1} + C_1 \cdot x_{i,2} = D_1 \rightarrow B_1 \cdot x_{i,1} + C_1 \cdot x_{i,2} = D_1$$

de acordo com a Figura (4-7), $x_{i,0} = 0$. Então, a equação acima pode ser resolvida para $x_{i,1}$ em termos de $x_{i,2}$:

$$x_{i,1} = \frac{D_1 - C_1 \cdot x_{i,2}}{B_1} \quad (4-18)$$

Fazendo, $p_1 = \frac{C_1}{B_1}$ e $q_1 = \frac{D_1}{B_1}$. Então:

$$x_{i,1} = q_1 - p_1 \cdot x_{i,2} \quad (4-19)$$

Para o estágio 2,

$$A_2 \cdot x_{i,1} + B_2 \cdot x_{i,2} + C_2 \cdot x_{i,3} = D_2 \quad (4-20)$$

Substituindo $x_{i,1}$ da Equação (4-19) na Equação (4-20),

$$A_2 \cdot (q_1 - p_1 \cdot x_{i,2}) + B_2 \cdot x_{i,2} + C_2 \cdot x_{i,3} = D_2 \rightarrow x_{i,2} \cdot (B_2 - A_2 \cdot p_1) = D_2 - A_2 \cdot q_1 - C_2 \cdot x_{i,3}$$

rearranjando,

$$x_{i,2} = \frac{D_2 - A_2 \cdot q_1}{B_2 - A_2 \cdot p_1} - \frac{C_2 \cdot x_{i,3}}{B_2 - A_2 \cdot p_1} \quad (4-21)$$

fazendo, $q_2 = \frac{D_2 - A_2 \cdot q_1}{B_2 - A_2 \cdot p_1}$ e $p_2 = \frac{C_2}{B_2 - A_2 \cdot p_1}$. Então:

$$x_{i,2} = q_2 - p_2 \cdot x_{i,3} \quad (4-22)$$

Para o estágio 3,

$$A_3 \cdot x_{i,2} + B_3 \cdot x_{i,3} + C_3 \cdot x_{i,4} = D_3 \quad (4-23)$$

Rearranjando,

$$x_{i,3} = \frac{D_3 - A_3 \cdot q_2}{B_3 - A_3 \cdot p_2} - \frac{C_3 \cdot x_{i,4}}{B_3 - A_3 \cdot p_2} \quad (4-24)$$

fazendo, $q_3 = \frac{D_3 - A_3 \cdot q_2}{B_3 - A_3 \cdot p_2}$ e $p_3 = \frac{C_3 \cdot x_{i,4}}{B_3 - A_3 \cdot p_2}$. Então tem-se:

$$x_{i,3} = q_3 - p_3 \cdot x_{i,4} \quad (4-25)$$

Por indução, pode-se definir:

$$q_j = \frac{D_j - A_j \cdot q_{j-1}}{B_j - A_j \cdot p_{j-1}} \quad \text{e} \quad p_j = \frac{C_j}{B_j - A_j \cdot p_{j-1}} \quad (4-26)$$

Tem-se ainda que,

$$x_{i,j} = q_j - p_j \cdot x_{i,j+1} \quad (4-27)$$

Para o estágio N, a Equação (4.27) pode ser escrita como,

$$x_{i,N} = q_N \quad (4-28)$$

pois $x_{i,N-1} = 0$, conforme a Figura 4.3. Obtendo-se o valor de $x_{i,N}$, os outros valores de $x_{i,j}$, podem ser calculadas sucessivamente através da Equação (4-27) escrita para cada estágio j.

$$x_{i,j-1} = q_{j-1} + x_{i,j} \quad (4-29)$$

A Equação (4-29) corresponde aos coeficientes da matriz tridiagonal.

4.4 Métodos Computacionais de Resolução do Modelo Estacionário

Embora o estudo de um método de resolução de problemas de equilíbrio líquido-vapor em múltiplos estágios tenha sido iniciado há mais de 70 anos por Lewis e Matherson (1932), só na década de 70 apareceram métodos numéricos eficientes para a solução geral do problema. Entretanto, a variedade dos problemas de equilíbrio líquido-vapor em múltiplos estágios é tão

grande que ainda não existe nenhum programa de computador capaz de resolver todos os problemas. As variedades decorrem dos seguintes fatores:

1. Tipos de componentes na carga: hidrocarbonetos, gases associados, frações de petróleo, substâncias polares e soluções iônicas;
2. Tipo de equilíbrio: líquido-vapor, líquido-líquido, vapor e dois líquidos, reações químicas na fase líquida, associação na fase vapor;
3. Faixas de pressão e temperatura;
4. Número de estágios e componentes;
5. Eficiência em sistemas multicomponentes;
6. Colunas com pratos ou recheadas;
7. Faixa de ebulição da carga.

Os fatores 1, 2 e 3 criam uma multiplicidade de correlações para cálculo de equilíbrio, nenhuma delas geral. O problema de correlacionar com confiança a eficiência de componentes em misturas multicomponentes parece não ter uma solução geral. Finalmente, o fato de a coluna funcionar de forma discreta (pratos) ou contínua (recheio) conduz a um tratamento matemático completamente diverso. E a consequência dessa imensa variedade de problemas é a existência de um grande número de programas aplicáveis cada um à solução de alguns tipos de problema. Os métodos numéricos mais eficientes simulam colunas existentes, nas quais o número de estágios, as cargas, os estágios de carga, as vazões de produtos e estágios de retiradas de produtos são conhecidos. Portanto, o uso destes programas baseados nestes métodos tem de ser feito iterativamente quando aplicados em projetos de novas colunas ou quando o objetivo é otimizar uma coluna existente (Moura, 1981).

Os métodos em que o número de estágios é fixo podem ser classificados em:

- ✓ Método do Ponto de Bolha (BP);
- ✓ Método da Soma das Taxas (SR);
- ✓ Método da Correção Simultânea (SC);

É uma característica dos métodos nos quais o número de estágios é constante a fixação dos perfis de temperatura e vazão de vapor seguida de um cálculo balanço de material. O balanço material é escrito para todos os estágios e relaciona a fração molar de cada

componente num estágio com a sua fração molar nos 2 estágios adjacentes. O sistema de N equações resultante é bastante simples porque a matriz dos coeficientes é tridiagonal o que possibilita a utilização do algoritmo de Thomas para resolvê-la. Até este ponto os métodos BP e SR são idênticos, ou quando muito, diferem em pequenos detalhes. A Figura 5 ilustra o esquema iterativo do método BP:

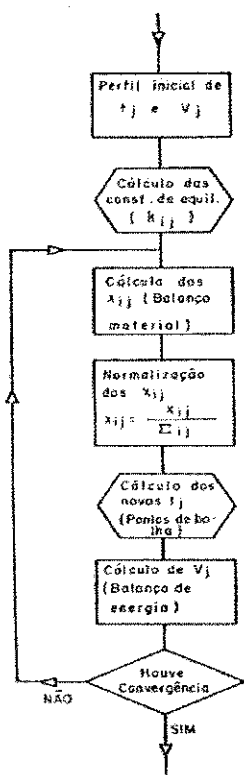


Figura 5. Esquema iterativo dos Métodos BP (Moura, 1974).

Como podemos ver na Figura 5, após resolver as equações de balanço material componente por componente, as composições de cada estágio são normalizadas. Obtêm-se então as novas temperaturas, através do cálculo de ponto de bolha do líquido de todos os estágios, daí o nome do método. Com estas temperaturas e as composições das fases, calculam-se as entalpias e faz-se um balanço de energia, determinando-se as novas vazões de vapor. Verifica-se a convergência e repete-se o procedimento, caso a mesma não tenha sido obtida. O critério de convergência, sugerido por Wang-Henke (1966) (em Henley e Seader, 1981) é:

$$\tau = \sum_{j=1}^N [T_j^{(k)} - T_j^{(k-1)}] \leq 0.01 * N \quad (4-30)$$

Friday e Smith (1964) (em Moura, 1981) mostraram que o métodos do BP é adequado para cargas com faixa de ebulição estreita. A faixa de ebulição é definida por:

$$\Delta_{DB} = PO - PB \quad (4-31)$$

onde PO e PB são os pontos de orvalho e de bolha, na pressão da coluna da carga combinada (soma das cargas) da coluna. Segundo eles os métodos BP tornam-se instáveis quando $\Delta_{DB} > 150^{\circ}\text{F}$ ($65,5^{\circ}\text{C}$).

No método SR, após o balanço material, calculam-se as novas vazões, por meio das relações estequiométricas. Daí determina-se as novas temperaturas, para que os balanços de energia sejam verificados.

O método SR é aplicável a cargas com faixa de volatilidade grande ($\Delta_{DB} > 400^{\circ}\text{F}$ (204°C)) e são ideais para torres de absorção. Quando aplicados são mais rápidos do que os métodos BP, porque em cada iteração as constantes de equilíbrio são calculadas apenas uma vez, ao passo que nos métodos PB, o cálculo de um ponto de bolha exige, pelo menos, uns 3 cálculos de constante de equilíbrio. O método SR é mais comumente utilizado no projeto de colunas de absorção gasosa.

Uma descrição detalhada e o esquema iterativo do método SR podem ser encontrados no livro de Henley e Seader (1981) ou em Perry's Chemical Engineer's Handbook (1999). A Figura 6 ilustra o esquema iterativo do método SR:



Figura 6. Esquema iterativo do Método SR (Moura, 1974).

4.5. MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO

4.5.1 Introdução

Os métodos clássicos de otimização geram uma seqüência pré-determinada de possíveis soluções, baseados nas variações provocadas na função custo e selecionam a solução ótima (valor máximo ou mínimo da função custo). Em muitos casos, dependendo das características desta função, estes métodos podem gerar seqüências de soluções que convergem assintoticamente para soluções ótimas locais.

Os métodos denominados probabilísticos ou estocásticos propõem a determinação da solução ótima através da pesquisa em um espaço de estados possíveis, baseando-se na idéia de busca probabilística, onde cada decisão é função somente das decisões anteriores e a aceitação de um novo estado é determinada a partir de uma função de probabilidade.

Os problemas típicos de projeto ou operação de processos químicos geralmente possuem inúmeras soluções e a otimização apresenta-se como uma ferramenta efetiva na seleção da solução mais adequada, através da aplicação de métodos quantitativos eficientes.

Conforme Edgar e Himmelblau (1988), não existe método ou algoritmo de otimização que possa ser aplicado a todos os problemas. A escolha do método de otimização para qualquer caso particular dependerá fundamentalmente das características da função objetivo e se ela é conhecida explicitamente, da natureza das restrições e do número de variáveis independentes e dependentes.

Para auxiliar na escolha de um método de otimização adequado ao nosso estudo, será analisado o procedimento proposto por Edgar e Himmelblau (1988) para a solução de problemas de otimização, na seção 4.5.3.A A seção 4.5.3.E apresenta as características dos principais métodos de otimização descritos na literatura, enquanto a seção 4.5.3.Q apresenta uma proposta de taxonomia para os métodos estudados.

4.5.2 Procedimento para a Solução de Problemas de Otimização

Uma proposta de seqüência de etapas para análise e solução de problemas de otimização é mostrada no fluxograma apresentado na Figura 7, baseado na seqüência de etapas para a análise e solução de problemas de otimização, proposta por Edgar e Hemmelblau (1988).

A primeira etapa envolve a análise do problema de maneira a definir as variáveis de processo e as características específicas de interesse, isto é, determinação de todas as variáveis envolvidas. A etapa seguinte (modelagem dos critérios de otimização) propõe a determinação de um critério para a otimização e especificação da função objetivo em termos das variáveis identificadas na primeira etapa, proporcionando um modelo de desempenho, algumas vezes denominado de modelo econômico.

A modelagem do problema envolve o desenvolvimento, através de expressões matemáticas, de uma representação para o equipamento ou processo. Tal modelo deve relacionar as variáveis de entrada (dados do problema) e saída (valores gerados). Devem também ser incluídas as restrições, através do uso dos princípios físicos bem conhecidos (balanços de massa e energia), relações empíricas, conceitos implícitos e restrições externas.

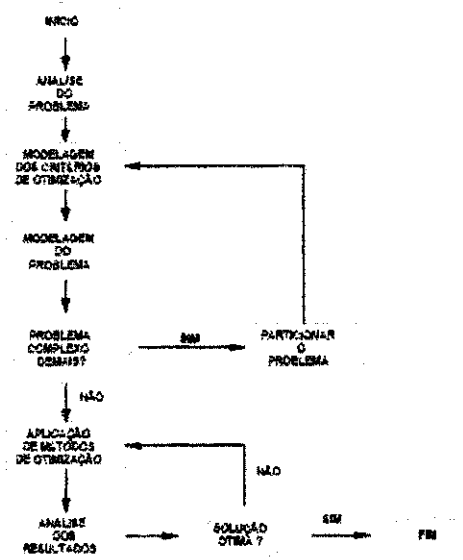


Figura 7. Etapas da Solução de Problema de Otimização.

Se a formulação do problema é muito ampla para o escopo, há a necessidade de particioná-lo, dividi-lo em partes manejáveis e/ou simplificar a função objetivo e o modelo. Esta etapa sugere que a descrição matemática do problema seja simplificada tanto quanto possível sem perda das características essenciais do mesmo. No caso de particionamento do problema, o algoritmo de solução proposto por Edgar e Himmelblau (1988) não indica alternativas para a reunião das soluções dos subproblemas para a obtenção da solução do problema original.

Finalmente, a fase de resolução e análise da solução envolve a aplicação de um método de otimização adequado à representação formal estabelecida para o problema, análise dos resultados e exame da sensibilidade do resultado a alterações nos coeficientes, no problema e nas hipóteses.

Virtualmente, todo método de otimização envolve iteração e a efetividade de uma dada técnica depende, em geral, de uma boa estimativa inicial dos valores das variáveis para alcançar a solução ótima. A etapa de análise envolve a avaliação da solução candidata para determinar se ela já é ótima. Em alguns problemas, é possível verificar se as condições suficientes para uma solução ótima foram satisfeitas. Muito freqüentemente existe uma solução ótima, embora não seja possível demonstrar que as condições suficientes para obtê-la tenham sido satisfeitas. Tudo o que possível mostrar, neste último caso, por cálculos numéricos repetitivos, é que o valor da função objetivo, para uma suposta solução ótima, é superior (ou inferior) a todas as alternativas conhecidas.

O algoritmo apresentado contempla as etapas fundamentais para a solução de um problema de otimização. Sugere-se que, através da análise do problema, sejam identificadas as variáveis de projeto, permitindo a caracterização do espaço de soluções do problema de otimização. A etapa de modelagem dos critérios de otimização envolve a caracterização da função custo (c). A etapa de modelagem do problema estabelece as demais condições: a determinação do modelo matemático do processo ou equipamento (e respectiva descrição) e inclusão das restrições sobre as variáveis de projeto. A aplicação de um método de otimização, adequado ao problema em estudo, propicia a determinação da solução candidata que possui custo mínimo, de acordo com o problema de otimização.

4.5.3 Uma Visão sobre Métodos de Otimização

De um modo geral, pode-se classificar os métodos de otimização em determinísticos e probabilísticos. Os métodos ditos determinísticos são aqueles que, em sua formulação, levam em consideração os processos físicos que relacionam as entradas e saídas. A estrutura dos métodos probabilísticos não apresenta relação com o fenômeno físico em si, obtendo os valores das variáveis de saída a partir da ocorrência em tempos anteriores da própria variável ou de outra que possa com ela, estar relacionada.

4.5.3.A Métodos Determinísticos

Law e Kelton (1991) definem um modelo determinístico como aquele que não contém nenhum componente probabilístico. Nestes modelos, a saída é determinada uma vez que o conjunto de entradas e relações do modelo tenha sido especificado. Esta definição pode ser estendida para os métodos de otimização também denominados determinísticos. A característica fundamental destes métodos é que sua aplicação independe dos valores das funções envolvidas (Gill et al, 1993).

A aplicação de métodos determinísticos sobre o conjunto de variáveis do problema determina uma solução cujo custo é mínimo. No entanto, não há garantias de que a solução encontrada corresponda a um mínimo global da função. Nas seções 4.5.3.1.1 a 4.5.3.1.4 serão descritas as características básicas de alguns métodos que podem ser classificados como determinísticos.

4.5.3.B Funções de uma Variável sem Restrição

Os métodos que recaem nesta categoria foram denominados por Tanomaru (1995) de métodos enumerativos de otimização. Eles examinam cada ponto do espaço de estados em busca do valor mínimo para a função custo (função objetivo), adotando procedimentos específicos para determinar a direção de busca, ou seja, qual o próximo valor a ser examinado.

Muitas vezes, no caso de problemas mais complexos, pode ser conveniente estabelecer critérios de forma que o método não alcance a melhor solução, mas que quase sempre encontre uma solução muito boa, baseando-se na idéia de busca heurística. O propósito de uma função heurística é guiar o processo de busca na direção mais promissora, sugerindo que caminho seguir primeiro, quando houver mais de um disponível (Rich e Knight, 1994).

Os métodos que envolvem a busca heurística podem ser descritos independentemente de qualquer domínio de problemas, mas, quando aplicados a um tipo de problema em particular, tornam-se altamente dependentes do modo como eles exploram o conhecimento de cada domínio da aplicação. Quando forem utilizados como métodos complementares em algoritmos de otimização mais complexos, tornam-se também dependentes da forma como exploram o conhecimento de cada domínio da aplicação (Rich e Knight, 1994).

Alguns dos métodos que recaem nesta categoria são os Procedimentos de Busca e limite (*“scanning and bracketing procedures”*), Método de Newton, Método de Aproximação por Diferenças Finitas (Método quasi-Newton), Método da Secante, Método de Limitação da Região de Busca, Métodos de Aproximação Polinomial e os Métodos de Busca Heurística, como Busca em Profundidade, Busca em Amplitude, Gerar-e-testar, Subida de Encosta e a Busca pela Melhor Escolha, entre outros. (Boas, 1963; Edgar e Himmelblau, 1988; Himmelblau, 1963; Rich e Knight, 1994). Estes métodos diferenciam-se basicamente pelos procedimentos recomendados para determinação do melhor caminho a seguir na busca da solução.

4.5.3.C Funções Multivariáveis sem Restrição

O problema de otimização de funções multivariáveis envolve a determinação da solução candidata, que minimiza a função custo, c . Como no caso anterior, não existem restrições aos valores das variáveis pertencentes ao espaço de soluções.

A direção de busca é determinada a partir de um ponto inicial e a função custo é minimizada naquela direção. A busca é interrompida segundo algum critério e, então, uma nova direção é determinada, até ser detectada a limitação de uma região de mínimo. Neste ponto a busca pode ser concluída e, utilizado um método mais sofisticado, para que seja alcançado um grau de precisão maior (Carneiro, 1996).

Os métodos adotados para otimização de funções multivariáveis sem restrição são denominados por Edgar e Himmelblau (1988) de métodos de programação não linear. Os métodos, que recaem nesta categoria, basicamente diferem entre si na forma como são geradas as direções de busca.

Os métodos de otimização multivariáveis denominados diretos são métodos que não requerem o uso de derivadas para determinar a direção de busca da solução.

Alguns destes métodos são a Busca Randômica, Busca baseada em Quadrante ("*grid search*") e Busca Invariante. Edgar e Himmelblau (1988) indicam, além dos citados acima, os métodos Simplex (Spendley et al, 1962; Edgar e Himmelblau, 1988), a busca com direções conjugadas e o método de Powell (Powell, 1970).

Já os métodos indiretos utilizam-se de derivadas para determinar a direção de busca para otimização. Reclamem nesta categoria o método do gradiente, gradiente conjugado, método de Newton, método da secante, entre outros (Edgar e Himmelblau, 1989).

4.5.3.D Funções Multivariáveis com Restrições

A programação linear (PL) é um dos métodos mais amplamente usados e um dos mais efetivos. O termo programação linear foi proposto por George Dantzig, em 1947, com

o objetivo de nomear o procedimento de otimização de problemas em que tanto a função objetivo quanto as restrições são lineares (Himmelblau e Edgar, 1988).

Segundo Hillier e Lieberman (1980), a programação linear trata de problemas de alocação otimizada de recursos limitados entre atividades que competem. O termo "programação", segundo estes autores, é sinônimo de "planejamento". Assim, a PL envolve o planejamento de atividades para obter um resultado ótimo, isto é, o melhor resultado que atinge o objetivo especificado entre todas as possíveis alternativas.

Um programa linear está em uma forma padrão se é:

- ✓ Um problema de maximização (ou minimização);
- ✓ Contém restrições de igualdade;
- ✓ Todas as variáveis pertencem ao conjunto dos números naturais.

Logo, a definição do problema envolve uma limitação ao conjunto de valores possíveis das variáveis pertencentes ao conjunto V de variáveis de projeto. Além disso, as restrições impostas sobre estas variáveis restringem-se a relações de igualdade.

Em muitos problemas práticos, as variáveis de decisão somente têm sentido se assumirem valores inteiros, restrição esta de difícil solução matemática. Entretanto, alguns progressos têm sido feitos (Hillier e Lieberman, 1980) no desenvolvimento de procedimentos de solução para o caso dos problemas de programação linear, sujeitos a esta restrição adicional de que as variáveis devem assumir valores inteiros.

Embora a hipótese básica da Programação Linear seja satisfeita em numerosos problemas práticos, algumas vezes é necessário reformulá-la para atender os casos onde as restrições são do tipo não-linear. A programação quadrática recai entre estes casos e refere-se ao problema de maximizar (ou minimizar) uma função objetivo quadrática sujeita a restrições lineares. Já o problema de programação convexa (Hillier e Lieberman, 1980) refere-se ao caso especial de programação não linear onde a função objetivo é uma função côncava e todas as restrições são funções convexas.

4.5.3.E Processos Discretos

Muitas plantas de processos e partes de equipamentos são representadas como processos multiestágios, mesmo se o conjunto sob análise não é constituído por unidades separadas. A determinação das condições ótimas de operação ou projeto em tais processos é complicada, porque os próprios estágios são quantidades discretas e as condições a serem estabelecidas para cada estágio estão inter-relacionadas. Os métodos discutidos a seguir abordam este tipo de problema.

4.5.3.F Divisão e Conquista

Historicamente, o termo "divisão e conquista" foi criado pelos generais napoleônicos (1800-1814) (Terada, 1991), que aplicavam uma estratégia de dividir o exército inimigo em vários sub-exércitos separados, para poder vencer cada uma das partes mais facilmente. O método de desenvolvimento de algoritmos por divisão e conquista reflete esta estratégia.

A Divisão e Conquista, segundo Toscani e Veloso (1990), é um método que consiste em, dado um problema, decompô-lo em subproblemas menores independentes, resolver estes problemas recursivamente e então combinar as soluções.

É um método recursivo descendente ("*top-down*") e útil no caso de problemas que podem ser resolvidos por decomposição em problemas menores, mas do mesmo tipo.

4.5.3.G Programação Dinâmica

A essência do método de Programação Dinâmica recai na decomposição de um problema de otimização com múltiplas variáveis interconectadas em uma seqüência de subproblemas que podem ser solucionados em série.

Segundo Toscani e Veloso (1990), a Programação Dinâmica “recebe uma seqüência de problemas de tamanho mínimo, soluciona esses problemas, guarda os resultados, combina subproblemas menores e seus resultados, para obter e resolver problemas maiores, até recompor e resolver o problema original. O problema neste método é decomposto uma única vez, de forma que os subproblemas menores são gerados antes dos subproblemas maiores (é um método ascendente ou “*bottom-up*”).

Os resultados parciais são armazenados em uma tabela para serem usados numa outra iteração. Uma vantagem do método está no fato de, uma vez resolvido um subproblema, a solução será guardada para consulta e não mais calculada a cada aparecimento (Cormen et al, 1990; Hillier e Lieberman, 1980; Wagner, 1985). Segundo Wagner (1985), “a característica comum de todos os modelos de programação dinâmica é expressar o problema de decisão por meio de uma formulação recursiva”.

A Programação Dinâmica é aplicável, quando, ao contrário dos problemas tratáveis com Divisão e Conquista, existem subproblemas compartilhados no particionamento inicial em subproblemas.

O desenvolvimento de um algoritmo de programação dinâmica pode ser dividido em uma seqüência de quatro etapas (Cormen et al, 1990):

1. Caracterizar a estrutura de uma solução ótima;
2. Definir recursivamente o valor de uma solução ótima;
3. Calcular o valor de uma solução ótima de maneira “ascendente”;
4. Construir uma solução ótima a partir da informação computada.

As etapas 1 a 3 formam a base da solução de um problema por programação dinâmica. A etapa 4 pode ser omitida somente se o valor de uma solução ótima é requerido.

Quando se desenvolve a etapa 4, algumas vezes acrescenta-se informações adicionais durante o cálculo da etapa 3 para facilitar a construção de uma solução ótima.

4.5.3.H Métodos Gulosos

Para muitos problemas de otimização, o uso da programação dinâmica para determinar as melhores escolhas implica mais esforço do que seria necessário, indicando a possibilidade de outros algoritmos mais simples realizarem estas escolhas.

Um algoritmo guloso sempre faz a escolha que parece ser a melhor no momento, ou seja, em qualquer estágio individual, um algoritmo guloso seleciona a opção que corresponde a um "ótimo local", sob algum ponto de vista.

A diferença essencial entre este método e a programação dinâmica é que no método guloso apenas uma seqüência de decisões é gerada, enquanto que na programação dinâmica, várias seqüências de decisões podem ser geradas.

4.5.3.I Métodos Probabilísticos

Os métodos determinísticos descritos anteriormente pressupõem que todos os dados necessários para descrição do modelo sejam conhecidos. Mas, na vida real, dificilmente se conhece todos estes valores com absoluta certeza e necessitamos avaliar situações em que alguns valores das variáveis, pertencentes ao espaço do problema, assumem valores aleatórios.

Duas são as abordagens a serem adotadas (Wagner, 1985) para lidar com a falta de conhecimento dos valores de algumas variáveis que constituem uma solução candidata: testar a sensibilidade da solução em modelos determinísticos e construir modelos que contenham elementos probabilísticos. Em ambas, as variáveis desconhecidas são vistas como predições imperfeitas a serem caracterizadas por distribuições de probabilidades para

os diferentes eventos possíveis. Frequentemente, os modelos resultantes são meras versões mais complicadas de modelos determinísticos e podem ser resolvidos pelos mesmos métodos numéricos (através da programação dinâmica, por exemplo). Em outras ocasiões, para obter as soluções, teremos de estabelecer heurísticas ou alguma forma arbitrária de escolha entre as soluções para determinar a solução ótima.

Em qualquer dos casos, segundo Hillier e Lieberman (1980), os modelos probabilísticos são inerentemente mais difíceis de usar que as versões determinísticas. Primeiro, porque há novas dificuldades conceituais, tais como a interpretação de probabilidades propriamente ditas e o significado da otimalidade. Segundo, porque há novas dificuldades técnicas relacionadas à matemática da otimização. Por exemplo, mesmo quando um modelo estocástico for uma generalização direta de uma versão determinística, a carga computacional aumenta, uma vez que se deve considerar cada evento possível, em vez de somente uma única estimativa. Além disso, em modelos estocásticos, as funções objetivo são tipicamente não-lineares, tornando a tarefa de otimização mais complexa. E, além disso, são necessários mais dados para a especificação das distribuições de probabilidade.

No entanto, os métodos probabilísticos permitem uma melhor exploração do espaço de soluções, aumentando a possibilidade de determinação do extremo global da função objetivo pesquisada.

4.5.3.3 Recozimento Simulado

Metropolis et al (1983) propuseram, no início dos anos 50, um algoritmo simples que pode ser usado, por exemplo, para simular o comportamento de uma coleção de átomos em equilíbrio a uma dada temperatura. Em cada etapa deste algoritmo é realizado um pequeno deslocamento aleatório de um átomo e calculada a variação resultante da energia do sistema, ΔE . Se $\Delta E \leq 0$, o deslocamento é aceito e a configuração com o átomo deslocado é usada como ponto de partida para o próximo passo. O caso de $\Delta E > 0$ é tratado probabilisticamente: a probabilidade que a configuração seja aceita é:

$$P(\text{de aceitar um aumento de energia } \Delta E) = \exp(-\Delta E / k_B T)$$

Nesta relação, T é a temperatura e k_B é um parâmetro que determina o cronograma de têmpera, isto é, como a probabilidade varia com a temperatura T .

Os números aleatórios uniformemente distribuídos no intervalo $(0,1)$ constituem um meio conveniente para implementar a parte aleatória do algoritmo. Um destes números é selecionado e comparado com $P(\Delta E)$. Se ele é menor do que $P(\Delta E)$, a nova configuração é retida; caso contrário, a configuração original é usada no próximo passo. Repetindo estes passos básicos diversas vezes, é possível simular a movimentação térmica de átomos, em contato com um banho térmico à temperatura T . A escolha de $P(\Delta E)$ tem como consequência a evolução do sistema de acordo com a distribuição de Boltzmann.

Kirkpatrick et al (1983) observaram que a determinação de qual arranjo de átomos tem a menor energia era semelhante a encontrar quais os valores das variáveis de um problema de otimização que minimizariam a função objetivo.

Para encontrar o valor mínimo da função objetivo, o processo inicia a uma alta temperatura e aplica o algoritmo até ser alcançado o estado estacionário, quando não ocorrem mais alterações no sistema. Quando o valor da função objetivo não decresce sistematicamente, mas somente varia aleatoriamente de uma iteração para a seguinte, inicia-se a lenta redução da temperatura e são realizadas mais algumas iterações. Eventualmente um novo estado de equilíbrio é alcançado com um valor menor que o anterior. O processo continua até que a temperatura seja reduzida a zero, proporcionando uma configuração final com um valor muito baixo da função objetivo, talvez até o valor ótimo. Este processo é denominado de Recozimento Simulado ou Têmpera Simulada ("*simulated annealing*") devido às semelhanças ao processo físico de têmpera que Metropolis et al (1983) originalmente simularam.

O Recozimento Simulado é uma variação da Subida de Encosta, método de Busca que envolve uma função heurística, a qual fornece uma estimativa da proximidade de uma determinada solução em relação à solução ótima (Rich e Knight, 1994). A partir do valor desta função, o método decide sobre como continuar a exploração do espaço de soluções. No caso do Recozimento Simulado, no início do processo, podem ser feitos alguns movimentos descendentes, ou seja, o método aceita possíveis soluções de maior custo (no

caso do problema de minimização), na expectativa de escapar de um possível mínimo local. A idéia é explorar suficientemente todo o espaço do problema logo no início, para que a solução final seja relativamente independente do estado inicial. Como, em geral, o objetivo é minimizar a função objetivo, na realidade não há uma subida de encosta, mas sim uma descida de vale.

Quatro ingredientes são necessários, segundo Kirkpatrick et al (1983), para implementação do algoritmo de Recozimento Simulado:

- ✓ Uma descrição concisa de uma configuração do sistema;
- ✓ Um gerador aleatório de "movimentos" ou rearranjos dos elementos em uma configuração;
- ✓ Uma função objetivo quantitativa contendo os compromissos a serem assumidos e;
- ✓ Um cronograma de t \acute{e} mpera das temperaturas e intervalos de tempo para os quais o sistema evoluirá.

4.5.3.L Evolução Estocástica

A Evolução Estocástica é uma técnica dedicada à otimização combinatorial proposta por Saab e Rao (1991). O método é similar ao Recozimento Simulado, tendo como principal diferença o fato da Evolução Estocástica aceitar inicialmente somente ganhos positivos fazendo com que a Subida de Encosta (Rich e Knight,1994) inicie somente quando for alcançado um mínimo local. Segundo os autores, esta abordagem permite que a Evolução Estocástica apresente convergência mais rápida que o Recozimento Simulado, com resultados similares ou até melhores.

O algoritmo caracteriza-se por estratégias de movimento que determinam a geração de novos valores para as variáveis na próxima iteração. Segundo Saab e Rao (1991), dada uma estratégia de movimento, a solução candidata s' é uma solução vizinha de uma solução

candidata s se s' pode ser gerada a partir de s por um número máximo de movimentos, que podem ser simples ou compostos.

O ganho de um movimento é resultado da comparação entre o custo c da solução candidata inicial s e o custo c' da nova solução s' , após a ocorrência do movimento.

Cada movimento é aceito se o ganho for maior que um número aleatório, gerado no intervalo $(0, -p)$, onde p é o parâmetro que permite ganhos negativos de forma a realizar a subida de encosta. Um parâmetro r controla o número de iterações, correspondendo a uma estimativa do tempo necessário para melhorar a solução corrente. Cada vez que é encontrada uma solução melhor, o contador é decrementado de R unidades, proporcionando mais etapas para o algoritmo de Evolução Estocástica.

A técnica de Evolução Estocástica, segundo seus autores (Saab e Rao, 1991) pretende superar as dificuldades inerentes ao Recozimento Simulado, tais como a necessidade de um acerto cuidadoso dos parâmetros de controle e uso de excessivo tempo de computação, através de uma modelagem apropriada das soluções candidatas do problema; a noção de movimento associada aos elementos "móveis" (variáveis) das soluções candidatas; um valor inicial para o parâmetro de controle e um método para atualizá-lo e um valor para o parâmetro do critério de parada.

Segundo os autores, esta técnica tem proporcionado bons resultados associada a uma execução rápida, quando comparados com os resultados obtidos através do Recozimento Simulado.

4.5.3.M Computação Evolucionária

Segundo Fogel (1994), a evolução Darwiniana é um mecanismo efetivo de busca e otimização. A evolução dos seres vivos (biota) demonstra um comportamento otimizado a cada nível: a célula, o órgão, o indivíduo e a população. Este processo de evolução pode ser aplicado a problemas onde soluções heurísticas não fornecem resultados satisfatórios.

As teorias evolucionárias mais amplamente aceitas baseiam-se no paradigma neo-Darwiniano (Fogel, 1994). Estas teorias atestam que a história da vida pode ser

completamente descrita por processos físicos (reprodução, mutação, competição e seleção) que operam sobre ou entre populações e espécies. Os indivíduos e as espécies podem ser vistos como uma combinação de sua programação genética (genótipo) e a expressão de seu comportamento, determinado pelas condições ambientais (fenótipo), sobre os quais estes processos físicos agem. A evolução é vista como um processo de otimização, pois a seleção produz fenótipos tão próximos do ótimo quanto possível, a partir da especificação de um estado inicial e das restrições ambientais.

Segundo Tanomaru (1995), a Computação Evolucionária encara a teoria de evolução Darwiniana como um processo adaptativo de otimização, sugerindo um modelo em que populações evoluem (buscam um estado melhor) de modo a melhorar o desempenho geral da população (medido através de uma função objetivo) com respeito a um dado problema.

Atualmente, a Computação Evolucionária envolve um crescente número de paradigmas e métodos, dos quais os mais importantes são os Algoritmos Genéticos, a Programação Evolucionária e as Estratégias Evolucionárias, entre outros (Tanomaru, 1995).

4.5.3.N Algoritmos Genéticos

Os Algoritmos Genéticos (AGs) constituem as técnicas mais estudadas e difundidas de Computação Evolucionária, pela sua flexibilidade, relativa simplicidade de implementação e eficácia em realizar busca global em ambientes adversos.

Vista de forma global, a evolução natural implementa mecanismos adaptativos de otimização que, embora estejam longe de serem uma forma de busca aleatória, com certeza envolvem aleatoriedade. É este tipo de busca inteligente, mas não determinística, que os algoritmos genéticos tentam imitar (Tanomaru, 1995).

Estes algoritmos pertencem à classe dos métodos probabilísticos de busca e otimização, embora não envolvam variáveis aleatórias. Apesar do uso do conceito de probabilidade, os algoritmos genéticos tentam dirigir a busca para regiões do espaço de soluções onde é “provável” a localização de pontos ótimos.

Tanomaru propõe a seguinte definição para os algoritmos genéticos:

“Métodos computacionais de busca baseados nos mecanismos de evolução natural e na genética. Em AGs, uma população de possíveis soluções para o problema em questão evolui de acordo com operadores probabilísticos concebidos a partir de metáforas biológicas, de modo que há uma tendência que, na média, os indivíduos representem soluções cada vez melhores à medida que o processo evolutivo continua”.

De um modo geral, os algoritmos genéticos diferenciam-se por operarem sobre uma população de pontos e não partir de um ponto isolado e em um espaço de soluções codificadas e não diretamente no espaço de busca. Estes algoritmos necessitam somente de informação sobre o valor da função objetivo para cada membro da população e usam transições probabilísticas e não regras determinísticas.

Já o Recozimento Simulado e na Evolução Estocástica, métodos que também se utilizam de transições probabilísticas, operam sobre pontos isolados (soluções candidatas) e analisam diretamente o espaço de busca, calculando, a cada decisão, o valor da função objetivo para a solução sob análise.

Conforme Tanomaru (1995), os Sistemas Classificadores e a Programação Genética podem ser vistos como aplicações especiais de Algoritmos Genéticos.

O campo da Programação Genética aplica as idéias de algoritmos genéticos a estruturas muito mais complexas que seqüências binárias. Cada cromossomo representa uma árvore computacional de tamanho variável, em contraste com os cromossomos de tamanho fixo da grande maioria dos algoritmos genéticos. Assim, a Programação Genética realiza a geração automática de programas de computador para resolver um dado problema.

Os Sistemas Classificadores, por sua vez, são basicamente sistemas de produção (regras) adaptativos, em que regras do tipo “se-então” evoluem de acordo com um algoritmo genético. Cada regra é denominada um classificador e é representada por uma seqüência gerada a partir de um alfabeto (Tanomaru, 1995).

4.5.3.O Programação Evolucionária

Os métodos de Programação Evolucionária foram originalmente desenvolvidos por Fogel (1994). Tipicamente, na Programação Evolucionária há uma população de N indivíduos que são copiados na totalidade numa população temporária e sofrem mutações variáveis. Um torneio estocástico é realizado para extrair a população seguinte desse grupo de $2N$ indivíduos. Não há nenhuma restrição que implique em um tamanho de população constante e não há recombinação entre os indivíduos (Tanomaru, 1995).

4.5.3.P Estratégias Evolucionárias

As Estratégias Evolucionárias surgiram na Alemanha, com Rechenberg e Schwefel (Tanomaru, 1995) na busca do desenvolvimento de um método eficiente de otimização de funções reais multimodais e não-diferenciáveis.

No esquema mais simples de Estratégia Evolucionária, um indivíduo-pai gera um só filho através de aplicação de mutações de distribuição Gaussiana, média zero e variância variável, de modo que pequenas mutações ocorram mais frequentemente que mutações mais radicais. Sempre que um filho “melhor” que o pai é gerado, o pai é substituído e o processo é reiniciado (Tanomaru, 1995).

4.5.3.Q Taxonomia de métodos de otimização

Na Ciência da Computação, na Engenharia Elétrica e Química e na Matemática, encontram-se propostas de diversos métodos, que poderiam ser classificados segundo variados critérios, tais como natureza matemática do problema (natureza matemática da função objetivo e restrições), procedimentos de busca da solução ótima, etc. Hillier e

Lieberman (1980) propõem uma taxonomia para os métodos de otimização, classificando-os segundo duas grandes categorias: programação matemática e modelos probabilísticos (Figura 8).

Já Edgar e Himmelblau (1988) classificam os métodos de acordo com as características do problema: funções sem restrição, programação matemática e processos discretos (Figura 9), enquanto Gill et al (1993) propõem uma classificação baseada na natureza da função objetivo (Figura 10).

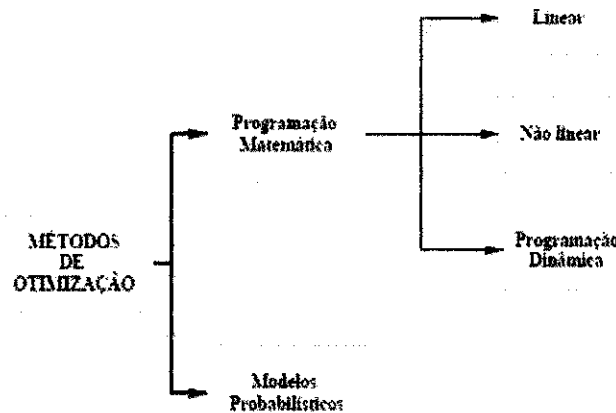


Figura 8. Taxonomia proposta por Hillier e Lieberman (1980).

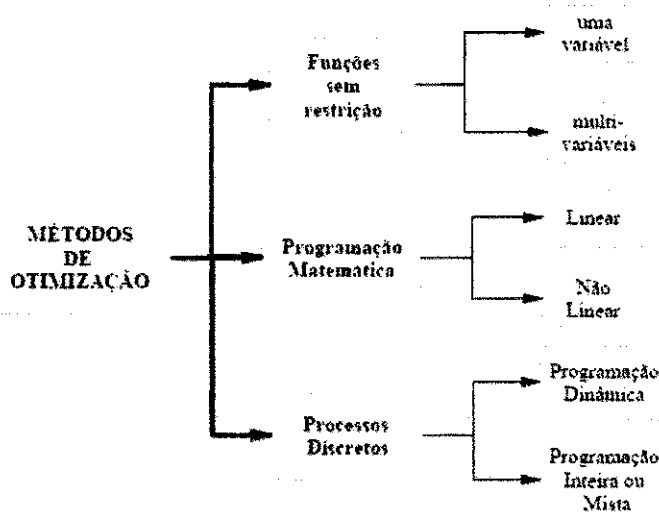


Figura 9. Taxonomia proposta por Edgar e Himmelblau (1988).

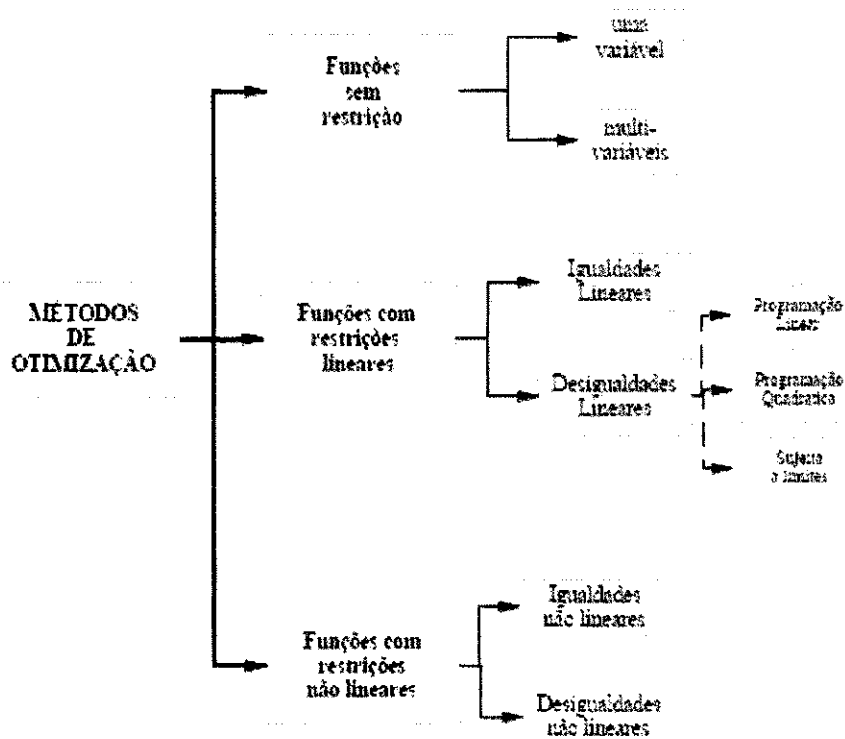


Figura 10-Taxonomia proposta por Gill et all(1993)

Tanomaru (1995) afirma que existem três correntes fundamentais de métodos gerais de otimização: métodos probabilísticos, numéricos e enumerativos, além de um grande número de métodos híbridos. A Figura 11 apresenta esquematicamente esta proposta de classificação.

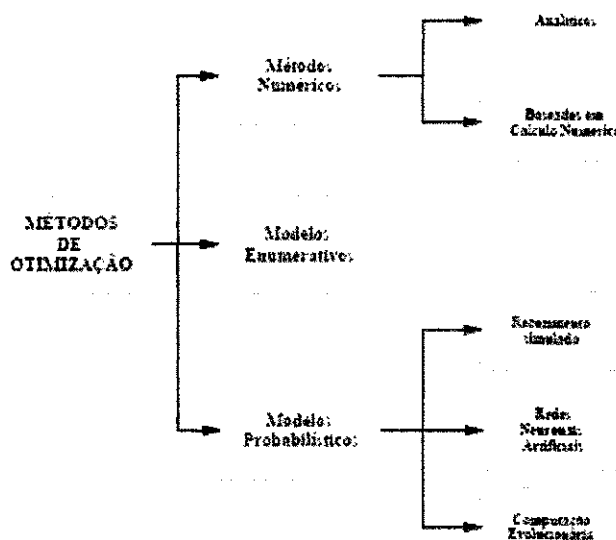


Figura 11. Taxonomia proposta por Tanomaru (1995).

Shang e Wah (1996) classificam os métodos de otimização em métodos de minimização local e de minimização global (Figura 12). Métodos de minimização local são aqueles que convergem para um mínimo local, e, segundo estes autores, encontram este mínimo local de maneira eficiente, sendo adequados a problemas unimodais. Os métodos de minimização global, ao contrário, empregam estratégias heurísticas para procurar o mínimo global e não interrompem o procedimento de busca ao encontrar um mínimo local. No entanto, esta classificação refere-se somente aos métodos de minimização de problemas não lineares e sem restrições, limitando o escopo da aplicação.

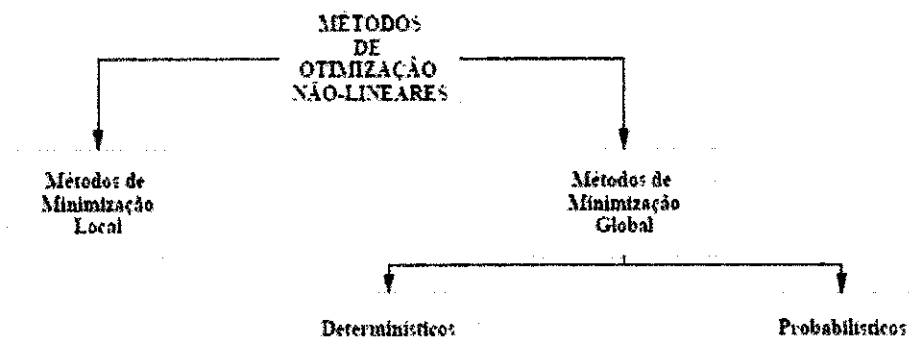


Figura 12. Taxonomia proposta por Shang e Wah (1996).

5. SIMULAÇÃO DO PROCESSO

Utilizou-se o simulador de processo Aspen Plus™. O Aspen Plus™ utiliza uma seqüência de módulos para o projeto, exigindo a especificação completa de cada equipamento. Para o presente trabalho foram utilizados os dados das tabelas 1 e 2. Observando que as simulações foram realizadas no estado estacionário.

O processo de projeto, conduzido com auxílio de ferramentas de projeto desenvolvidas sob o enfoque de simulação, permite a otimização de equipamentos através da alteração manual e sucessiva dos valores das variáveis de projeto. A seguir, a análise dos resultados obtidos na simulação da coluna com os valores alterados são utilizados como fonte de novas iterações. O processo de projeto via simulação consiste, portanto, em exercitar uma descrição gerada a partir de um modelo abstrato do sistema em estudo até o projetista obter informações suficientes para considerar o projeto válido, ou na maioria das vezes, analisar as conseqüências da alteração de algumas variáveis de projeto sobre a operação de um equipamento existente.

Na Engenharia Química, o projeto de uma planta industrial, constituída por um conjunto de equipamentos, envolve a transformação de uma descrição inicial que inclui, entre outros dados, a especificação da matéria-prima disponível e do produto desejado, em uma descrição final do sistema em estudo, denominado de projeto básico. O projeto básico envolve a especificação dos equipamentos envolvidos, a sua distribuição na planta (seqüência de operações) e suas dimensões fundamentais (altura, diâmetro, volume, etc.). O termo projeto final ou detalhado, em Engenharia Química, pressupõe a participação de outros profissionais, como o engenheiro mecânico para especificação estrutural e mecânica dos equipamentos e seus acessórios internos, do engenheiro civil para determinação das fundações para seus acessórios internos, do engenheiro eletrônico para instrumentação, etc., atividades que estão fora do escopo de nosso trabalho.

No caso do simulador de processos químicos Aspen Plus™, por exemplo, o processo de projeto tem início quando o projetista seleciona um modelo termodinâmico que descreve o comportamento físico-químico dos componentes químicos que serão introduzidos no equipamento a ser simulado. Diversos são os modelos termodinâmicos disponíveis para estimativa de propriedades físico – químicas dos componentes a serem separados e a seleção do modelo mais adequado depende diretamente do conhecimento do projetista sobre a aplicabilidade destes modelos. Após esta seleção, o simulador solicita a identificação destes componentes químicos e, somente após estas informações, o projetista pode selecionar o

equipamento a ser projetado, ou seja, o modelo de simulação que o descreve. A indicação de equipamento específico deve ser complementada com uma descrição estrutural (condições de temperatura e pressão de operação, fluxo, etc.).

Neste trabalho utilizou-se, o modelo NRTL ("non-random two liquids"). O modelo NRTL (Renon e Prausnitz, 1968) é aplicável a sistemas multicomponentes, líquido-vapor, líquido-líquido, e líquido-líquido-vapor. O modelo NRTL pode ser aplicado a sistema ternário ou a ordens superiores, sistemas diluídos e misturas álcool – hidrocarboneto.

Em função das características da coluna, utilizou-se a rotina Rad Frac™, pelo fato de apresentar um modelo rigoroso de simulação para o sistema estabelecido. As operações que o modelo apresenta poder de simulação são: Destilação ordinária; Absorção; Absorção com refeedor; Destilação extrativa e azeotrópica. Tal rotina também é apropriada para sistemas bifásicos, sistemas trifásicos, sistemas com pontos de ebulição próximos, sistemas que exibem fase líquida fortemente não ideal, etc.

O Processo de Destilação Extrativa Convencional consta de três colunas para a separação da Água do etanol com etileno glicol como solvente. O processo é mostrado na Figura 13, sistema convencional com condensação total (sistema 1) e, na Figura 14, sistema convencional com condensação parcial (sistema 2). A primeira coluna concentra o etanol na alimentação e produz água na base.

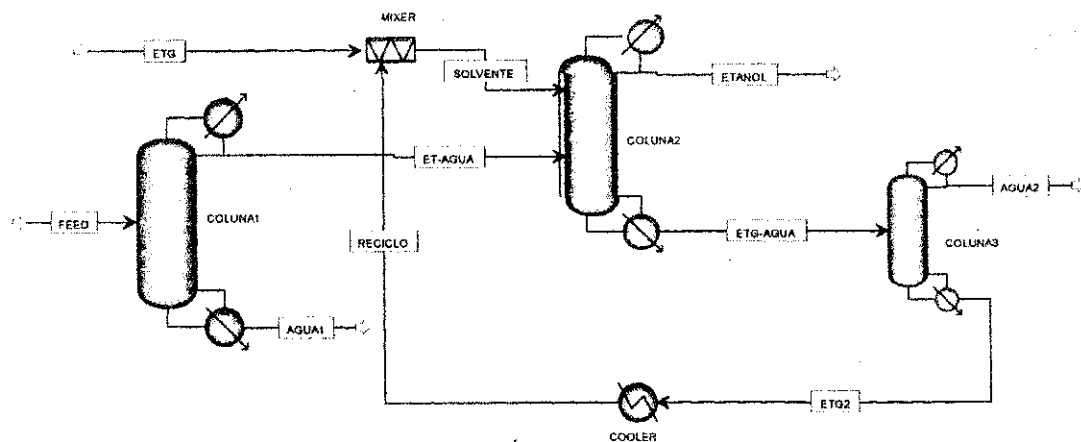


Figura 13. Sistema 1 de Destilação Extrativa.

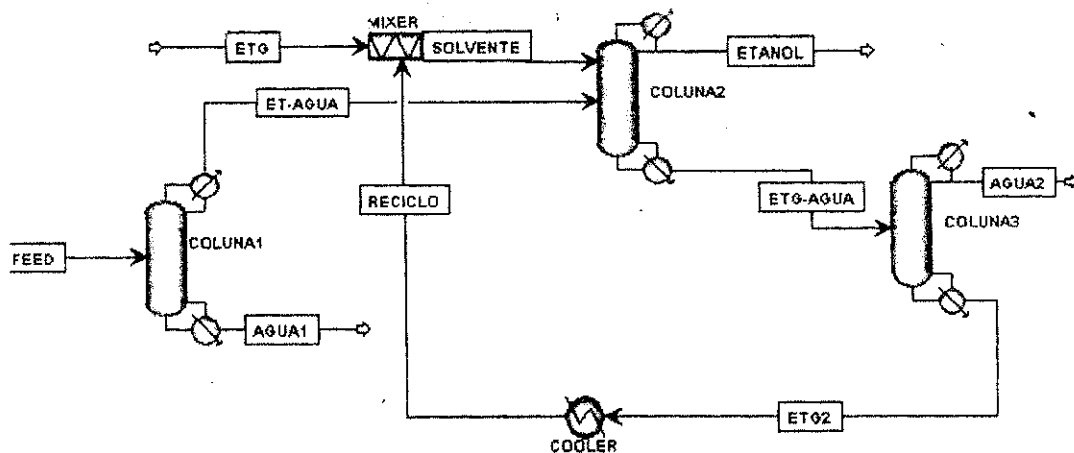


Figura 14. Sistema 2 de Destilação Extrativa

As propriedades dos componentes e parâmetros binários foram obtidas através do banco de dados da Aspen Technology, INC. Os componentes escolhidos para participarem das simulações foram: etanol, água e o solvente etileno-glicol. O etileno glicol entra no processo sendo utilizado para como um dos componentes que irão alimentar a segunda coluna.

O etanol é o principal componente a ser obtido no topo da segunda coluna. A água também deve ser considerada um dos principais componentes do processo, já que é desejada a baixa concentração na segunda coluna, o sistema etanol/água que dá origem às características azeotrópicas ao processo.

A segunda coluna recebe o álcool hidratado (etanol+água) e o solvente (etileno glicol) em contra corrente com (etanol+água). No topo da coluna, o álcool anidro (etanol) é condensado e sai do processo como produto principal. Na região entre a alimentação de etileno glicol e alimentação de (etanol +água), a água é absorvida por etileno glicol, descendo para a base da segunda coluna, praticamente esgotada de álcool (etanol). A corrente de fundo da segunda coluna, constituída praticamente de (água+solvente), alimenta a coluna seguinte (a terceira), que tem por objetivo recuperar o solvente (etileno glicol). Nessa coluna, o produto que é a água, mais volátil, sai pelo seu topo; é condensada e eliminada como resíduo, enquanto que o solvente (etileno glicol) desce esgotado de água para a sua base, de onde retorna para a segunda coluna, para realizar uma nova desidratação.

A adição do solvente (etileno-glicol) na segunda coluna quebra o azeótropo modifica as suas volatilidades relativas e facilita a separação do etanol/água, por destilação simples. Enquanto que na destilação azeotrópica a adição do ciclo-hexano forma outro azeótropo heterogêneo (etanol + água + ciclo hexano), elimina o anidro como produto de fundo da coluna

desidratadora: na destilação extrativa, a adição do glicol quebra o azeótropo (ou quase azeótropo) etanol/água existente, eliminando o álcool anidro pelo seu topo. A terceira coluna recupera o solvente (etileno glicol) que será reciclado ao processo. A função do Solvente etileno glicol é 'quebrar' o azeotropo etanol-água, como falado anteriormente, por este motivo, o mesmo alimenta a segunda coluna.

Existe uma forma promissora de economizar energia é uma alimentação no estado vapor para a segunda coluna. Há, entretanto, uma concentração do destilado adequado em termos de economia de energia, temos que aproximando a concentração azeotrópica na coluna 1 aumenta os gastos de energia de coluna, mas, economia de energia e de menos custos de equipamentos nas colunas 2 e 3.

Foram desenvolvidos o sistema de destilação convencional total (sistema 1) e o sistema de destilação convencional parcial (sistema 2), mostrados anteriormente. As comparações entre o sistema 1 e sistema 2 para a separação do etanol-água, mostraram que o sistema 2 requereu menos energia. As especificações para alimentação, colunas são mostrados nas tabelas 3, 4, 5 e 6.

Outro processo de destilação extrativa interessante combina as colunas 2 e 3, mostrados nas Figura 15 e 16, respectivamente sistema proposto com condensação total (sistema 3) e sistema proposto com condensação parcial (sistema 4). O etanol puro é o produto do destilado. O etileno-glicol puro é o produto da base da coluna 3. Aproximadamente 99% mol da água da porcentagem, 1% mol de etileno glicol são retirados como o produto lateral.

Tabela 3. Dados do Sistema 1.

	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Total
Estágios	23	40	20	
Estágio de Alimentação	12	35	10	
Estágio de alimentação do solvente		4		
Carga do reboiler (Kcal/h)	380000,00	76000,00	80000,00	536000,00
Carga Total (Kcal/h)				1150000,00
D/F	0,12	0,77	0,05	
Refluxo (L/D)	6,00	0,82	0,15	
Pressão (atm)	1,60	1,20	1,21	

Tabela 4. Dados do Sistema 2

	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Total
Estágios	23	40	20	
Estágio de Alimentação	12	35	10	
Estágio de alimentação do solvente		4		
Carga do reboiler (Kcal/h)	290000,00	80000,00	120000,00	490000,00
Carga Total(Kcal/h)				962686,00
D/F	0,12	0,1	0,05	
Refluxo (L/D)	6	0,88	0,15	
Pressão (atm)	1,6	1,2	1,21	

Tabela 5. Dados do Sistema 3.

	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Total
Estágios	25	43	17	
Estágio de Alimentação	12	39	9	
Estágio de alimentação do solvente		4		
Carga do reboiler (Kcal/h)	460000,00	140000,00	130000,00	730000,00
Carga Total (Kcal/h)				1110000,00
D/F	0,12	0,30	0,25	
Refluxo (L/D)	6,00	2,00	5,00	
Pressão (atm)	1,60	1,55	1,62	

Tabela 6. Dados do Sistema 4.

	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Total
Estágios	25	43	17	
Estágio de Alimentação	12	39	9	
Estágio de alimentação do solvente		4		
Carga do Reboiler (Kcal/h)	450000,00	170000,00	20000,00	640000,00
Carga Total (Kcal/h)				1370000,00
D/F	0,12	0,77	0,15	
Refluxo (L/D)	6,00	8,25	5,00	
Pressão (atm)	1,60	1,55	1,62	

No novo processo ou sistema proposto, chamado de sistema de reciclo, mostrado nas figuras 15 e 16, mais uma vez, o solvente etileno glicol, é utilizado na alimentação da coluna 2, para então depois ser reciclado. Entretanto, baseado nos dados binários do equilíbrio etanol-água, a separação destes componentes é fácil em concentrações baixas do Etanol. Assim, o solvente pode ser removido mais cedo na corrente de fluxo. O Novo sistema de reciclo tem como produto na base da coluna, água.

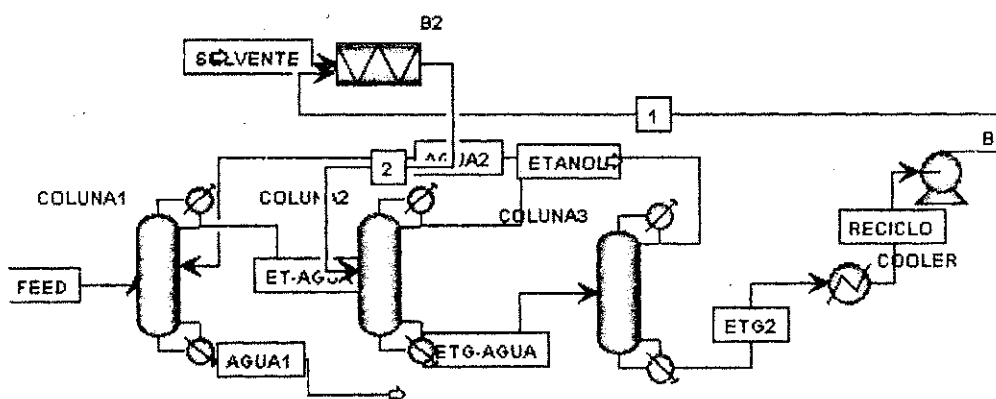


Figura 15. Sistema 3 de Destilação Extrativa.

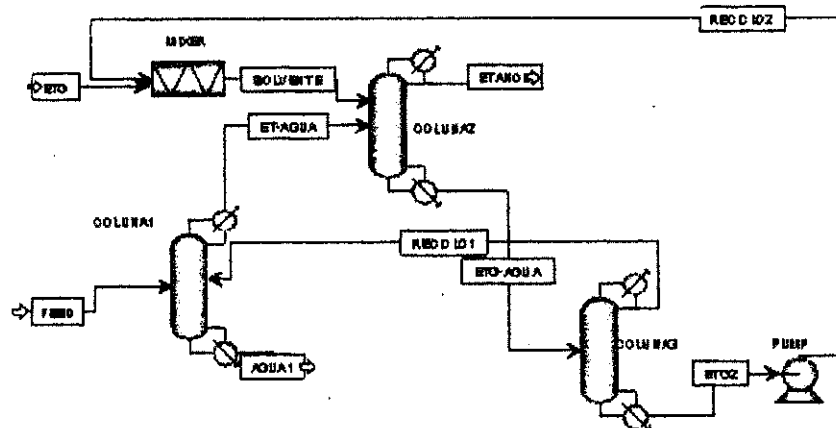


Figura 16. Sistema 4 de Destilação Extrativa.

Este sistema requer reciclo do destilado da coluna 3 para a coluna 2. As respectivas correntes de Reciclo têm certa quantidade de etanol. O Etileno Glicol é recuperado na corrente de reciclo 2. No novo processo é utilizada uma bomba para ajudar na pressão.

Os resultados foram obtidos através de uma análise de sensibilidade, foi realizada a modificação da vazão do destilado na coluna 1, e verificado o consumo energético no processo. E também foi feita a análise da vazão do destilado, modificando esta, e observando o efeito sobre a fração do etanol nas colunas 1 e 2.

6. RESULTADOS

De acordo com Skogestad (1997), a base para entender a dinâmica e controlar as especificações de uma coluna de destilação é ter conhecimento detalhado do seu comportamento no estado estacionário. Realizou-se uma análise através do comando Optimization para verificar a influência da vazão do destilado sobre vazão da alimentação ou D/F (Coluna 1) no aquecimento total do sistema (QR) (somatório de energia de cada coluna do Reboiler) e no resfriamento total do sistema (QC) (somatório de energia de cada coluna do Condensador) em cada situação (sistema de destilação convencional e o proposto). A função objetiva em estudo foi: $QR1+QR2+QR3$ (somatório de energia de cada coluna, dos respectivos Reboiler). Usando o comando minimizar a função e foram feitas as seguintes restrições:

- ✓ Fração molar do etanol na base da coluna 1 igual a 1 ppm
- ✓ Fração molar do etanol no topo da coluna 2, variando de 99% a 99,999%
- ✓ Fração molar do etanol na base da coluna 3 igual a 1 ppm

Observado que na segunda coluna (coluna 2) é obtido etanol no topo, fração molar 99,9 %, ou seja etanol podemos dizer isento de água, que é uma preocupação constante da unidade de produção.

No estudo do estado estacionário foi feita análise através do comando Optimization foi feita modificando a vazão do destilado na coluna 1 no sistema de condensador parcial e no sistema de condensador total, ambos sistemas convencional e proposto. Durante as simulações (Optimization), apenas uma das variáveis foi modificada. Há uma característica definindo o processo (sistema) convencional, é feito o exame da razão D/F da coluna 1 e fração do etanol na segunda coluna.

6.1. Variação da Carga do Destilado da Coluna 1 com a Fração de Etanol dos Sistemas 1 e 2 da Alimentação da Coluna 2 e Fração Molar do Etanol no Topo da Coluna 2

Para esta análise, a corrente de alimentação do processo (corrente FEED) foi mantida constante em 100 kmol/h (fração do etanol 10 mol% e fração de água 90 mol%) para o sistema convencional de condensador total e para o sistema convencional de condensador parcial, com também para o sistema proposto. Utilizou-se os dados da Tabela 7, para construir os respectivos sistemas.

Tabela 7. Dados do Sistema de Destilação.

	Pureza	Condições	Taxa
FEED (Alimentação)	10% (mol) etanol	Líquido saturado	100 kmol/h
Etanol Produto	> 99.7% (mol) etanol	Líquido saturado	-
Bottoms	< 1E-4% (mol) etanol	Líquido saturado	-
Reciclo- Solvente em todos os casos	100% (mol) etileno glicol	78,2°C, antes da alimentação da coluna 2	5 kmol/h

A razão D/F foi variada de 0,01 a 0,3 (kmol/kmol). Também foi verificado o efeito de D/F sob a fração molar do Etanol na saída da segunda coluna (topo).

Para tais simulações os resultados gerados possibilitam traçar os gráficos da Figuras 8, 9, 10 e 11, mostradas a seguir:

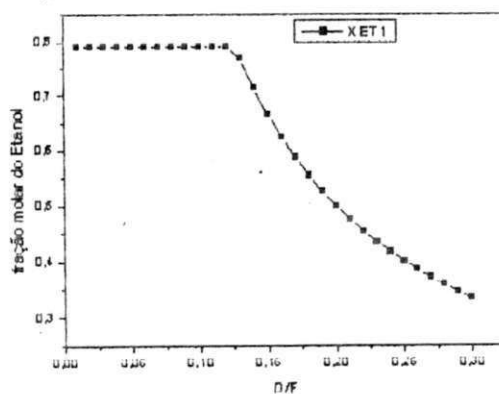


Figura 17. Fração Molar do Etanol na alimentação da coluna 2 para Sistema 1

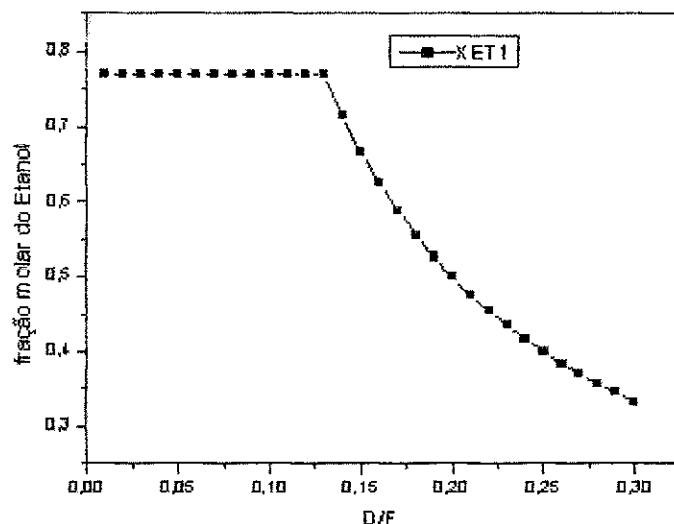


Figura 18. Fração Molar do Etanol na alimentação da coluna 2 para Sistema 2.

Na Figura 18, foi observado que a medida que aumenta D/F, temos comportamentos distintos, a fração molar do etanol permanece constante em 0,77 até $D/F = 0,12$. A partir desse ponto começa a cair a fração molar do etanol na coluna 1.

Com auxílio da Figura 17, nota-se comportamento semelhante ao da Figura 8, a fração molar do etanol permanece constante em 0,79 e $D/F = 0,12$, para então decair a fração molar do etanol na coluna 1.

Nas simulações seguintes, Figuras 19 e 20, temos comportamento muito semelhante às simulações anteriores. Na Figura 19, observamos que a fração molar do etanol na coluna 2, se mantém constante em 0,99 em até $D/F = 0,12$, para então queda brusca da fração molar do etanol.

Entre o sistema de destilação convencional parcial e total, o melhor sistema que melhor se adéqua em termos econômico é o sistema convencional parcial, onde a alimentação da segunda coluna está próximo de 0,77, a maior fração alcançada, que representa um certo gasto para a coluna 1, e mais economia para as colunas 2 e 3. E acontece pra D/F igual a 0,12. Para o $D/F=0,12$ o sistema 1 apresenta $QR=536000,00$ Kcal/h(energia com os Reboiler) e $QT=1150000,00$ kcal/h(energia total).

Já o sistema 2 apresentou $QR=490000,00$ Kcal/h e $QT=962686,00$ kcal/h.

A queda brusca da fração do etanol pode ser justificada pelo fato de que ai ter uma vazão de alimentação constante e aplicando um balanço material, observa-se que aumentando a vazão do destilado, ocorre um aumento dos demais componentes, e conseqüentemente, uma diminuição da fração do etanol.

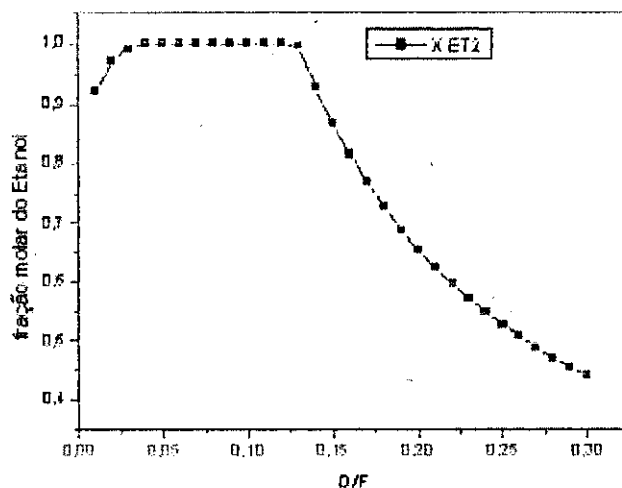


Figura 19. Fração Molar do Etanol no Destilado da coluna 2 para Sistema 1.

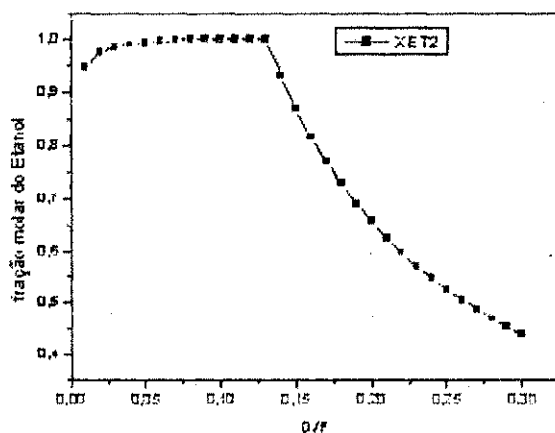


Figura 20. Fração molar do Etanol no Destilado na coluna 2 para o Sistema 2

6.2 Variação da Carga do Destilado – Estudo do Consumo de Energia com a Variação do Destilado da Coluna 1

Foi realizado análise com o comando Design Spec para verificar a influência D/F na coluna 1, no aquecimento e resfriamento Total, sob os sistemas convencionais parcial e total. Foi variado a vazão do destilado de 0,01 a 0,2 (kmol/kmol) e verificado o consumo de energia total. Foram mantidas as demais condições de operações do processo. A análise dos gráficos das Figuras 12 e 13, permite concluir que a medida que aumenta a razão D/F aumenta o consumo de Energia na coluna. esse fato deve ser explicado pelo fato da alimentação da

coluna 1, estar líquido e portanto necessário de mais calor para condensar (no Topo) e também para evaporar (na Base). Temos que levar em consideração também a razão de refluxo (R) que também é aumentada, então há mais gastos com energia nos respectivos reboiler.

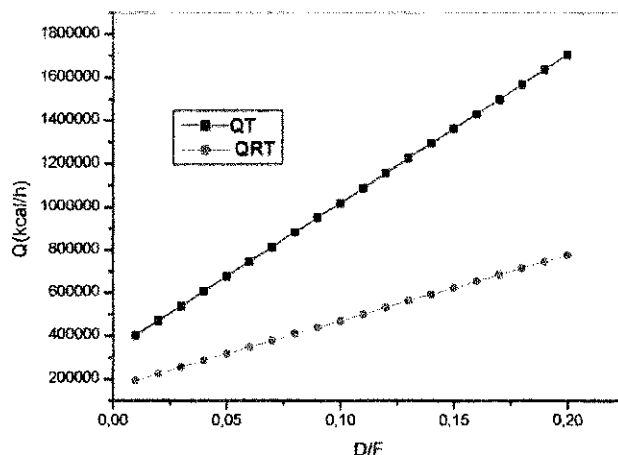


Figura 21-Consumo de Energia no Sistema 1.

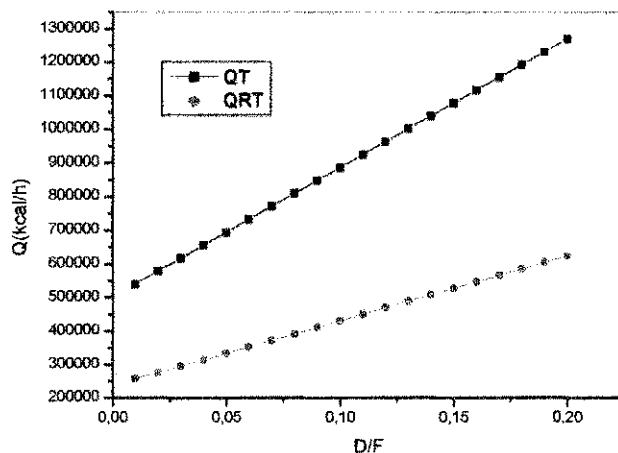


Figura 22. Consumo de Energia no Sistema 2.

Também se realizou uma análise com o Design Spec para verificar a influência D/F na coluna 1, no aquecimento e resfriamento Total, sob os sistemas de reciclo parcial e total. Foi variado a razão do destilado de 0,01 a 0,15 (kmol/kmol) e verificado o consumo de energia total. Foi acrescentada, aos novos sistemas, uma bomba para ajudar no processo de reciclo. A análise dos gráficos das Figuras 23 e 24, permite concluir que à medida que aumenta a razão D/F aumenta o consumo de energia na coluna 1. Esse fato deve ser explicado pelo fato da alimentação da coluna 1, estar líquido e portanto necessário de mais calor para condensar (no topo) e também com evaporar (na base). E na Figura 24, foi comparado o consumo de energia dos sistemas de reciclo total e parcial, onde foi verificado que o custo com consumo de energia do sistema de reciclo parcial é menor que o sistema de reciclo total. A condensação parcial reduz o

resfriamento e o aquecimento. Para operação no processo, é necessário ter pressão da coluna 3 < pressão da coluna 1 < pressão da coluna 2. Pode ser usado convenientemente uma bomba no sistema de reciclo, a bomba é instalada nos fundos da coluna 3 e interconectado com a coluna 2. O processo de Reciclo introduz duas variáveis chaves: a concentração do Reciclo e taxa do destilado da coluna 1.

Com os dados e Comando Optimization (comando de Otimização), estudo do consumo de energia, comparou-se os sistemas proposto (reciclo) e convencional, através da Figura 25, foi observado que para uma variação de D/F de 0,01 á 0,20 ,tem-se que analisando esse aspecto, o sistema que se apresenta mais econômico, é o sistema convencional parcial.

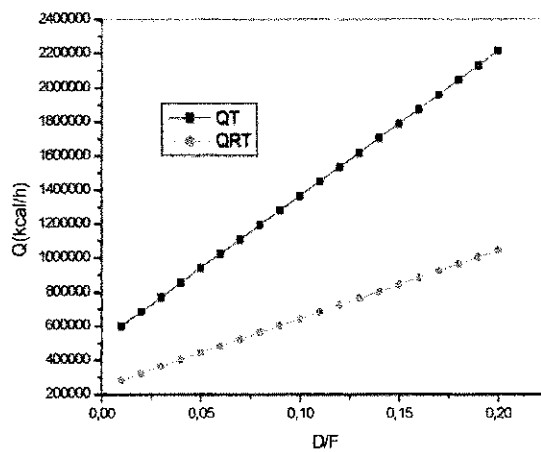


Figura 23. Consumo de Energia do Sistema 3

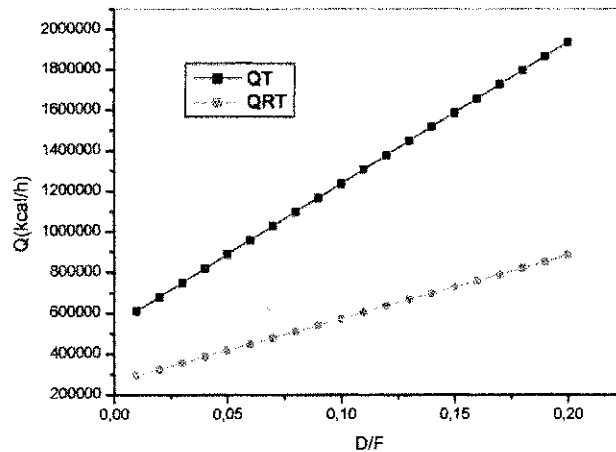


Figura 24-Consumo de Energia Sistema 4.

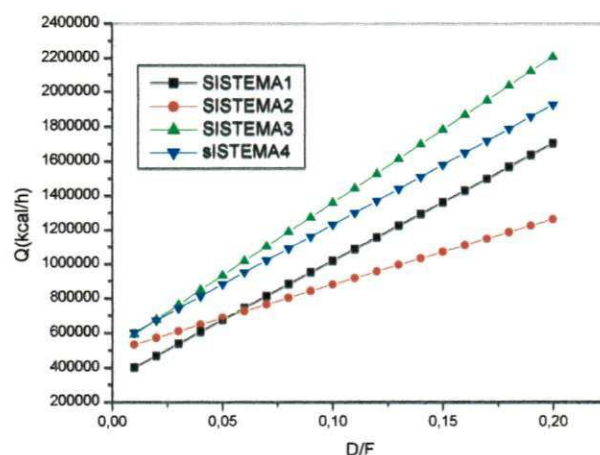


Figura 25. Comparação de Consumo de Energia entre os sistemas de Destilação extrativa

6.3 Variação do Destilado da Coluna 1 com Variação da Razão de Refluxo

Foi feita a análise da Variação do Destilado da Coluna 1 com a Razão de Refluxo (R). Partiu-se da idéia que a razão de Refluxo está ligada ao consumo de energia. A Figura 26 ilustra o comportamento dos quatro sistemas de destilação extrativa.

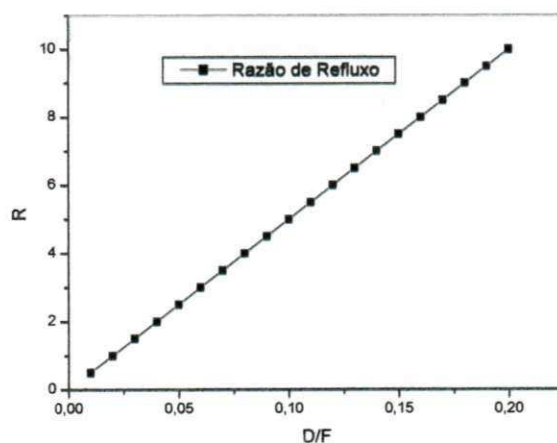


Figura 26.variação da Razão de Refluxo com D/F.

Analisando a Figura 26 observa-se que à medida que aumenta D/F há aumento da Razão de Refluxo (R). A explicação para tal fato é que o aumento de D/F, aumenta o consumo de vapor, conseqüentemente aumento do consumo de energia no Reboiler, e também condensador, assim como em toda coluna.

7. CONCLUSÕES

Como esperado o sistema etanol-água se apresenta como azeótropo de mínimo, já que nos sistemas em estudo obtêm-se o etanol no topo da coluna, mais precisamente na coluna 2 dos sistemas.

Verificou-se que o comportamento dos sistemas neste trabalho apresenta características de sistemas de destilação extrativa, pois, após adição de determinada quantidade de solvente na coluna 2, obtêm-se o produto desejado (etanol) com fração molar superior a 97,1% em massa.

O melhor resultado apresentado para a razão D/F para a coluna 1 foi $D/F = 0,12$, para ambos sistemas de destilação convencional (sistemas 1 e 2), entretanto, no modelo de condensador parcial (sistema 2), foi apresentada significativa economia de energia para o sistema de condensador parcial ou seja menos custos. Para $D/F = 0,12$ economia de energia para o aquecimento total de 26,507 % e para o resfriamento total economia de 33,547% do sistema de destilação condensador parcial (sistema 2) em relação ao sistema condensador total (sistema 1). Visto que o melhor em termos de consumo de energia poupada e de projeto de separação foi encontrado $D/F = 0,12$ na coluna 1, onde a alimentação para a coluna 2 é próxima de 80 mol %.

O sistema de destilação proposto (reciclo) parcial (sistema 4) mostrou-se mais econômico que o sistema de destilação proposto (reciclo) total (Sistema 3), e para valor $D/F = 0,07$, mostrou-se mais econômico de que os quatros sistemas em estudo. Entretanto, a partir desse valor, temos que o sistema de destilação convencional parcial com $D/F = 0,12$, mostra-se como o sistema mais viável.

8. SUGESTÕES

1. Avaliar o Sistema no Estado Dinâmico
2. Realizar os cálculos relativos a hidrodinâmica da coluna, em termos de diâmetro, espaçamento entre pratos, eficiências, etc.
3. Avaliar a viabilidade econômica analisando o investimento inicial e taxa de retorno obtida com os sistemas de destilação extrativa.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Boas, Arnold.(1963) How search methods locate optimum in univariable problems.Chemical Engineering February 4.

Brito R.P., Maciel, M.R.W. and Meirelles(1997) A.. New Extractive Distillation Configuration for Separating Binary Azeotropic Mixtures. First European Congress on Chemical Engineering, Florença, Italy, May 04-07.

Calazans, N.(1995) Métodos e Ferramentas para o Projeto de Sistemas Digitais. In: Escola Regional de Informática. Caxias do Sul, 10-13 .Anais Sociedade Brasileira de Computação. p.34-53.

Carneiro,M.L.F(1996).Síntese Automatizada de Colunas de Destilação:Uma abordagem alternativa ao Processo de Projeto.107 f.Dissertação(Mestrado em Informática)- Instituto de Informática- Pontificia Universidade Católica do Rio Grande do Sul,Porto Alegre.

Chang, H. Computer aids short-cut distillation design. Hydrocarbon Processing.August, 1980. p.79-82.

Cormen, T., Leiserson,C. e Rivest, R.(1990) Introduction to Algorithms.Cambridge, MIT Press.

Corrêa, R.G. and Jorgensen, S.B.(1992). Understanding the Dynamic Characteristics of Heterogeneous Azeotropic Distillation Columns for Effective Operations and Control. Paper presented at European Symposium on Computer Applications in Process Engineering (ESCAPE), Elsinore, Denmark.

Costa,N.A.(1993).Simulação do Processo de Destilação com Recompressão Mecânica.69 f. Dissertação(Mestrado em Engenharia Química)-Curso de Engenharia Química ,Universidade Federal de Campina Grande,Campina Grande.

Douglas, J.M. (1988)Conceptual design of chemical processes. New York, McGraw-Hill, 1988.

Edgar, T.F e Himmelblau, D.M.(1988) Optimization of chemical processes. New York, McGraw-Hill.

Fogel, D.(1994) An introduction to Simulated Evolutionary Optimization. IEEE Transactions on Neural Networks. New York, 5 (1):3-14, Jan. 1994.

Foust, A.;Wenzel, L.;Clump,C.;Maus,L. e Andersen,L.(1982) Princípios das Operações Unitárias. Rio de Janeiro, Guanabara Dois.

Gill, P., Murray,W. e Wright, M.(1993) Practical Optimization. San Diego, academic Press.

Gomide, R.(1988), Operações Unitárias. São Paulo, Ed. do Autor, v.4.

Henley,E. e Seader, J.D.(1981) Equilibrium-Stage Separation Operations In chemical Engineering. New York, John Wiley.

Hillier, F.S. e Lieberman, G.J. (1980)Introduction to Operations Research. Oakland,California, Holden-Day.

Himmelblau, D.M.(1963) Process optimization by search techniques. I&EC Process Design and Development. 2 (4): 296-300, October 1963.

Holland, C.D. Fundamentals and Modeling of Separation Processes. New Jersey,Prentice-Hall, 1975.

Holland, C.D. Multicomponent distillation. New Jersey, Prentice-Hall, 1963

King, C.J.(1980) Separation Processes. New York, McGraw-Hill.

Kirkpatrick, S.; Gellat, C.D. e Vecchi, M.P.(1983) Optimization by simulate dannealing. Science. 220 (4598):671-680, 13 May 1983.

Law, A. e Kelton, D.(1991) Simulation modeling and analysis. New York, McGraw-Hill,1991.

Lee, F.M. and Pahl, R.H.(1985). Solvent Screening Study and Conceptual Extractive Distillation Process to Produce Anhydrous Ethanol from Fermentation Broth. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 24.

Lewis, W. K.,and Matheson,G. L.(1932) Ind.Eng.Chem.,24,494.

Logsdon, J.S.; Diwekar, U.M. e Biegler, R. L.(1990) On the simultaneous optimal design and operation of batch distillation columns. Trans IChemE. 68 , partA:434-444, September, 1990.

Luyben, W.L.(1987). The Impact of Process Diversity on Distillation Column Control. Ind. Eng. Chem. Res., 28.

Lynn, S. and Hanson, D.N.(1986). Multieffect Extractive Distillation for Separation Aqueous Azeotropes, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 24.

Maciel, M.R.W. and Brito, R.P.(1995b), "Evaluation of the Dynamic Behaviour of an Extractive Distillation Column for Dehydration of Aqueous Ethanol Mixtures", Computers & Chem. Engng, vol 19.

Maciel, M.R.W. e Martins, L.Z.O. (1996). Simulação e Otimização do Processo Completo de Extração Líquido-Líquido Utilizando Simulador Comercial de Processos, 11º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, R.J., setembro.

Meirelles, A., Weiss, S. & Herfurth, H.(1992). Ethanol Dehydration by Extractive Distillation. J. Chem Tech Biotechnol, 53, 268.

Moura, C.A.D.(1981) Uso eficiente de programas de computador na simulação de colunas de destilação. Boletim técnico PETROBRAS. 24 (3):195-200, jul/set.

Perry, R.H. and Chilton, C.H.(1980), Manual de Engenharia Química, Editora Guanabara Dois, quinta edição, Rio de Janeiro.

Perry, R.H. , Green, D.W. e Maloney, J.O.(1999). Perry's Chemical Engineer's Handbook. MacGraw-Hill, sétima edição, New York.

Rich, E. e Knight, K.(1994) Inteligência artificial. São Paulo, Makron.

Ryan, P.J. and Doherty, M.F.(1989).. Design/Optimisation of Ternary Heterogeneous Azeotropic Distillation Sequences. AIChE Journal, 35, 10.

Saab, Y.G. e Rao, V.B.(1991) Combinatorial Optimization by stochastic evolution. IEEE Transactions on computer-aided design. vol. 10, no 4, April 1991.

Salcedo, R.; Gonçalves, M.J. e Foyo de Azevedo, S.(1990) An improved random-search algorithm for non-linear optimization.Computer Chem. Engng. 14 (10):1111-1126.

Shang, Y. e Wah, B.(1996) Global Optimization for neural network training. Computer.29(3):45-54, March 1996.

Silva,A.A.R(2002).Aspectos Estacionário e Dinâmico de uma Destilação Azeotrópica Não Convencional- Dissertação(Mestrado em Engenharia Química)-Curso de Engenharia Química ,Universidade Federal de Campina Grande,Campina Grande.

Skogestad,S.(1997).Dynamics and Control of Distillation Columns.A tutorial introduction.Trans.Ichem E,75,Part A.

Skovborg, P. e Michelsen, M.L.A(1992) flexible algorithm for simulation and optimization of continuous distillation. In: Proceedings of European Symposium on Computer Aided Process Engineering - ESCAPE-1 . Denmark, 24-28 May,1992. p. S255-S262.

Tanomaru, J. (1995) Motivação, fundamentos e Aplicações de Algoritmos Genéticos. In: II Congresso Brasileiro de Redes Neurais, Curitiba, 29/out a 01/nov 1995. Anais, p.373-403.

Terada, R.(1991) Desenvolvimento de Algoritmo e Estrutura de Dados. Rio de Janeiro,Makron, 1991.

Toscani, L.V. e Veloso, P.A. (1990)A programação dinâmica: um caso particular da Divisão e Conquista. Revista de Informática teórica e aplicada. 1(2), maio 1990.

Wagner, H. (1985)Pesquisa Operacional . Rio de Janeiro, Prentice-Hall.

Zemp,R.J. e Farias,S.H.B(1995).,Improving Thermal Efficiency of Distillation Columns Using Exergy Analysis,Iberian Latin Conference on Computacional Methods for Engeneering,1662-1671.

Wankat,P.C. e Kessler,D.P.(1993),Two-Feed Distillation:Same Composition Feeds with Different Enthalpies,Ind.Eng.Chem.Res,3,8,3061-3072.

Widagdo, S. and Seider, W.(1996). Azeotropic Distillation - Jounal Review. AIChE J., 42, 1.

Vasconcelos, C.J. e Maciel, M.R.W.(1997) .Comparação de Desempenho entre a Destilação Azeotrópica e Extrativa para a Separação do Sistema Etanol-Agua. Relatório Interno, Lab. Des. Proc. de Separação (LDPS).