

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

OBTENÇÃO DE ETANOL ANIDRO VIA DESTILAÇÃO EXTRATIVA
COM RETIRADA LATERAL

Wagner Brandão Ramos

Campina Grande – Paraíba

Agosto/2012

Wagner Brandão Ramos

**OBTENÇÃO DE ETANOL ANIDRO VIA DESTILAÇÃO EXTRATIVA
COM RETIRADA LATERAL**

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

Orientador: Prof. Dr. Romildo Pereira Brito

Campina Grande – Paraíba

Agosto/2012



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFSCG

R175o Ramos, Wagner Brandão.
Obtenção de etanol anidro via destilação extrativa com retirada lateral /
Wagner Brandão Ramos. -- 2012.
49 f. : il.

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

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

1. Destilação Extrativa. 2. Etanol. 3. Simulação.
I. Brito, Romildo Pereira. II. Título.

CDU 66.048.62(043)

**OBTENÇÃO DE ETANOL ANIDRO VIA DESTILAÇÃO EXTRATIVA
COM RETIRADA LATERAL**

Wagner Brandão Ramos

Dissertação aprovada em: 22 / Agosto / 2012

Banca Examinadora:



Prof. Romildo Pereira Brito

Orientador



Prof. Michel François Fossy

Examinador



Prof. Luís Gonzaga Sales Vasconcelos

Examinador

Campina Grande – Paraíba

Agosto/2012

AGRADECIMENTOS

Ao professor Romildo Pereira Brito pela orientação.

Aos professores Michel François Fossy e Luís Gonzaga Sales Vasconcelos pelas valiosas contribuições ao trabalho.

Aos demais professores e funcionários da UAEQ.

A todos do LARCA – Laboratório de Referência em Controle e Automação pela ajuda em diversos momentos.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro.

A minha família e amigos pelo grande apoio ao longo desses dois anos.

RESUMO

A destilação é um dos processos de separação mais antigos que existem e é também o mais utilizado nas indústrias químicas e petroquímicas em todo mundo. No caso de misturas azeotrópicas, a destilação simples é incapaz de realizar a separação dos componentes a uma certa composição, sendo estes separados via destilação azeotrópica. Este trabalho trata da destilação azeotrópica e tem como estudo de caso o processo de obtenção de etanol anidro. Tradicionalmente existem duas configurações diferentes para obtenção de etanol anidro através de destilação azeotrópica. Uma delas é a destilação azeotrópica heterogênea (destilação azeotrópica) e a outra é a destilação azeotrópica homogênea (destilação extrativa). Para ambas as configurações, é necessário a adição de um terceiro componente para promover a separação. Na destilação azeotrópica este terceiro componente é chamado de agente de arraste e na destilação extrativa o terceiro componente é chamado de solvente. Para estas duas configurações se faz necessário a utilização de duas colunas, a primeira para se obter de forma pura um dos componentes da mistura original em uma das extremidades da coluna, enquanto que a segunda coluna se faz necessária para proceder com a recuperação do agente de arraste ou solvente, os quais retornam à coluna azeotrópica. O objetivo geral deste trabalho é avaliar o desempenho de uma nova configuração do processo de destilação extrativa para produção de etanol anidro utilizando apenas uma coluna com uma corrente de retirada lateral. O solvente utilizado para promover a quebra do azeótropo foi o etileno glicol. Especificamente, objetivou-se determinar as condições ótimas de projeto e de processo da nova configuração e avaliar o comportamento transiente da coluna para as diferentes condições operacionais do regime estacionário. Através de simulações computacionais foram realizadas análises de sensibilidade para diferentes condições de processo e de projeto, otimização do processo visando redução do consumo energético e por fim uma avaliação preliminar do comportamento transiente da coluna. Em termos de composição de produto, assim como para a corrente de topo (onde o etanol anidro é recuperado), bastante atenção também deve ser dada para as correntes de retirada lateral e de base. Os resultados mostraram a grande influência das variáveis nas composições das três correntes de saída. Após a otimização foi possível uma redução de 8,6% na carga térmica do refeedor.

ABSTRACT

Distillation is one of the oldest and most used separation processes that exist in chemical and petrochemical industries worldwide. In cases of azeotropic mixtures, simple distillation is unable to perform the separation at a certain composition, so they are separated via azeotropic distillation. This paper deals with azeotropic distillation and the process of obtaining anhydrous ethanol was chosen as a case study. Traditionally, there are two different configurations used to produce ethanol anhydrous by azeotropic distillation. One of them is the heterogeneous azeotropic distillation (azeotropic distillation) and the other one is the homogeneous azeotropic distillation (extractive distillation). In both configurations, it is necessary to add a third component to promote separation. In azeotropic distillation, the third component is called Material Separation Agent and in extractive distillation, the third component is called solvent. For both configurations it is necessary to use two distillation columns. The first column recovers pure component from the original mixture at the top of the column while the second column recovers the Material Separation Agent or the solvent, which returns to the azeotropic column. The overall purpose of this study is to evaluate the performance of a new configuration of extractive distillation process for producing anhydrous ethanol using only one column with a side stream withdrawal. The solvent used to break the azeotrope was ethylene glycol. The specific purposes are to determine the design and process optimized conditions and to evaluate the transient behavior of the column for different operating conditions at the steady state. Sensitivity analyzes for different design and process conditions, process optimization to reduce energy consumption and a preliminary evaluation of the transient behavior of the column were performed using computer simulations. In terms of product composition, as well as for the overhead stream (where anhydrous ethanol is recovered), close attention should also be given to the sidestream withdrawal and bottom stream. The results showed the strong influence of the variables in the compositions of the three product streams. After optimization, it was possible to achieve a reduction of 8.6% in the reboiler heat duty.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. Objetivo geral	4
2.2. Objetivos específicos.....	4
3. DESCRIÇÃO DO PROBLEMA.....	5
3.1. Métodos usados para obtenção de etanol anidro	6
3.2. Destilação Azeotrópica e Destilação Extrativa: Estado da Arte.....	10
4. MODELAGEM MATEMÁTICA E MÉTODOS NUMÉRICOS	12
4.1. Modelagem Matemática	12
4.2. Método de resolução das equações MESH – Inside-out	15
5. SIMULAÇÃO NO REGIME ESTACIONÁRIO	18
6. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE	22
6.1. Variação da localização dos pratos de alimentação.....	22
6.2. Variação na localização do prato de retirada lateral.....	24
6.3. Variação na razão de refluxo	25
6.4. Variação na vazão de alimentação de solvente	27
6.5. Variação na vazão de corrente lateral.....	28
6.6. Variação na vazão do destilado	30
7. OTIMIZAÇÃO.....	32
8. SIMULAÇÃO NO REGIME TRANSIENTE	35
8.1. Distúrbio na Vazão de Solvente	36
8.2. Distúrbio na Vazão de Refluxo	38
8.3. Distúrbio na Vazão de Retirada Lateral	39
8.4. Distúrbio na Vazão de Destilado.....	41
8.5. Distúrbio na Composição de Alimentação Azeotrópica.....	43
9. CONCLUSÕES.....	45
10. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	46
11. BIBLIOGRAFIA.....	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Curva de equilíbrio Líquido-Vapor com presença de azeótropo.....	1
Figura 2 - Destilação azeotrópica homogênea.....	2
Figura 3 - Curva de Equilíbrio Líquido-Vapor para o sistema etanol-água (1 atm).	5
Figura 4 - Curva de Equilíbrio Líquido Vapor em base livre de solvente para o sistema etanol(1)-água(2)-etileno glicol(3) (1 atm).....	6
Figura 5 - Fluxograma tradicional para a destilação azeotrópica.....	7
Figura 6 - Fluxograma tradicional para a destilação extrativa.	8
Figura 7 - Perfis típicos de composição, fase líquida (a) e fase vapor (b), para a coluna de destilação extrativa do fluxograma da Figura 6.....	9
Figura 8 - Fluxograma não convencional para a destilação extrativa.	9
Figura 9 - Representação de um estágio utilizado na modelagem matemática.	13
Figura 10 - Representação de uma cascata de separação com N estágios.....	15
Figura 11 - Loops interativos do método inside-out.	16
Figura 12 - Coluna de destilação extrativa isolada.....	18
Figura 13 - Perfis de composição na fase líquida (a) e vapor (b) e perfil de temperatura (c) ao longo da coluna extrativa com retirada lateral.....	20
Figura 14 - Efeito das posições da alimentação do solvente e azeótropo sobre a 22	22
Figura 15 - Efeito das posições da alimentação do solvente e azeótropo sobre a fração molar de etanol (a), fração molar de água (b) e fração molar de etileno glicol (c) nas correntes de saída.....	23
Figura 16 - Efeito da posição da corrente de retirada lateral sobre a carga térmica.....	24
Figura 17 - Efeito da posição da corrente de retirada lateral sobre as frações molares de etanol, água e etileno glicol nas correntes de saída.....	25
Figura 18 - Efeito da variação da razão de refluxo sobre a carga térmica do refeedor.....	26
Figura 19 - Efeito da variação da razão de refluxo sobre as frações molares de etanol, água e etileno glicol nas correntes de saída.	26
Figura 20 - Efeito da variação da vazão de solvente sobre a carga térmica do refeedor.	27
Figura 21 - Efeito da variação da vazão de solvente sobre as frações molares de etanol, água e etileno glicol nas correntes de saída.	28
Figura 22 - Efeito da variação da vazão de retirada lateral sobre a carga térmica do refeedor.	29

Figura 23 - Efeito da variação da vazão de retirada lateral sobre as frações molares de etanol, água e etileno glicol nas correntes de saída.	29
Figura 24 - Efeito da variação da vazão de destilado sobre a carga térmica do refeedor.	30
Figura 25 - Efeito da variação da vazão de destilado sobre as frações molares de etanol, água e etileno glicol nas correntes de saída.	31
Figura 26 - Coluna extrativa implementada no Aspen Dynamics TM	35
Figura 27 - Efeito da vazão de solvente na temperatura e fração molar no topo (a e b), na corrente lateral (c e d) e na base (e e f).....	37
Figura 28 - Efeito da vazão de refluxo na temperatura e fração molar no topo (a e b), na corrente lateral (c e d) e na base (e e f).....	38
Figura 29 - Efeito da vazão de retirada lateral na temperatura e fração molar no topo (a e b), na corrente lateral (c e d) e na base (e e f).....	40
Figura 30 - Efeito da vazão de destilado na temperatura e fração molar no topo (a e b), na corrente lateral (c e d) e na base (e e f).....	42
Figura 31 - Efeito da composição de alimentação azeotrópica na temperatura e fração molar no topo (a e b), na corrente lateral (c e d) e na base (e e f).....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados de entrada das correntes de alimentação.....	19
Tabela 2 - Dados de especificação da coluna extrativa.....	19
Tabela 3 - Resultado completo da simulação em estado estacionário.....	20
Tabela 4 - Resultado da otimização.....	33
Tabela 5 - Resultado final da otimização.....	34

NOMENCLATURA

- C – número de componentes
- D – vazão de destilado (kmol/hr)
- E – relação de equilíbrio
- F – vazão de alimentação (kmol/hr)
- H – balanço de energia (kmol/hr)
- h – entalpia (kcal/hr)
- J – função objetivo
- K – constante de equilíbrio
- L – vazão de líquido (kmol/hr)
- M – balanço de massa (kmol/hr)
- N – número de estágios
- P – pressão (atm)
- Q – carga térmica (kcal/hr)
- Q_1 – carga térmica do condensador (kcal/hr)
- Q_N – carga térmica do refeedor (kcal/hr)
- Q_r – carga térmica do refeedor (KW)
- R – razão de refluxo
- S – somatório das frações molares
- T – temperatura($^{\circ}$ C)
- U – vazão de retirada lateral de líquido (kmol/hr)
- V – vazão de vapor (kmol/hr)
- W – vazão de retirada lateral de vapor (kmol/hr)
- x – fração de líquido
- y – fração de vapor
- z – composição global

Subscritos

j – estágio j (1,2,...,N)

i – componente i (1,2,...,C)

L – fase líquida

V – fase vapor

i,j – componente i no estágio j

F_j – vazão de líquido no estágio j

V_j – vazão de vapor no estágio j

Siglas e definições

MESH – equações que representam os balanços de massa (M), relações de equilíbrio (E), somatório das frações molares (S) e balanços de energia (H)

SRK - Soave-Redlich-Kwong (modelo termodinâmico)

NRTL - Non-RandomTwoLiquid (modelo para cálculo do coeficiente de atividade)

UNIQUAC - Universal Quasi-Chemical (modelo para cálculo do coeficiente de atividade)

BP – Bubble-point (método numérico)

SR – Sum-rates (método numérico)

PPM – Partes por milhão

SQP – SequentialQuadraticProgramming (método de otimização)

etoh – etanol

eg – etileno glicol

wt-água

VS – vazão de entrada de solvente

SS – vazão da corrente lateral

EAS – estágio de alimentação do solvente

EAA – estágio de alimentação do azeótropo

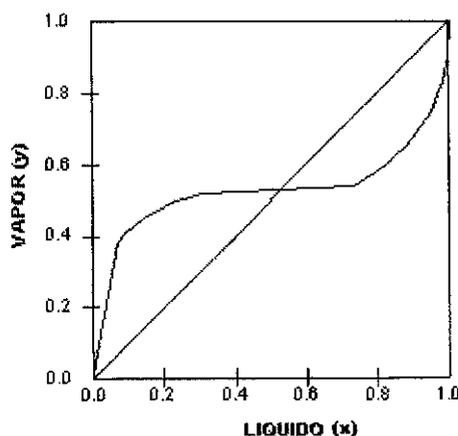
ERL – estágio da corrente de retirada lateral

1. INTRODUÇÃO

A destilação é o processo de separação mais antigo e é a operação unitária mais usada na indústria química e petroquímica em todo mundo. A destilação envolve a separação de uma mistura baseada na diferença do ponto de ebulição (ou volatilidade) de seus componentes. Uma das grandes vantagens da destilação é que este processo de separação ou purificação pode atingir alto grau de eficiência. A desvantagem, no entanto, é o grande consumo de energia.

Em sistemas altamente não ideais, com componentes que tenham pontos de bolha aproximados, geralmente produzem azeótropos. Azeótropos podem ser identificados a partir do diagrama x-y. Quando o azeótropo é presente, a curva de equilíbrio cruza com a linha $x=y$. A Figura 1 representa uma curva de equilíbrio líquido-vapor com presença de azeótropo. Os azeótropos podem ser classificados de acordo com o valor do ponto de ebulição da mistura formada. No caso de misturas cujo ponto de ebulição é maior que o das substâncias que a formam, classifica-se como azeótropo de máximo e para misturas cujo ponto de ebulição é menor que o das substâncias que a formam, classifica-se como azeótropo de mínimo. As misturas azeotrópicas também podem ser classificadas de acordo com o aspecto da mistura. O azeótropo é classificado como homogêneo quando não há separação das fases líquidas após condensado; neste caso há total miscibilidade, tornando a separação mais difícil. Quando as fases líquidas se separam depois de condensadas, o azeótropo é classificado como heterogêneo (são imiscíveis dentro de uma faixa de composição).

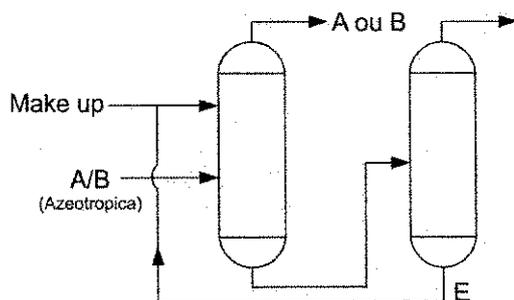
Figura 1 - Curva de equilíbrio Líquido-Vapor com presença de azeótropo.



A separação que se alcança através da destilação convencional torna-se limitada quando há a presença de um azeótropo. Em alguns casos é possível deslocar o equilíbrio alterando a pressão do sistema o suficiente para que se mova o azeótropo para fora da região onde a separação deve ser feita. No entanto, em outros casos é necessária a adição de um novo componente para que se alcance a separação.

Na destilação azeotrópica, o equilíbrio da mistura é modificado pela adição de um novo componente (chamado de solvente ou entrainer). O solvente adicionado forma um azeótropo de mínimo com um ou mais componentes, sendo retirado no topo da coluna. O destilado é geralmente heterogêneo, ou seja, é composto por dois líquidos imiscíveis quando condensado, facilitando a separação entre produto e solvente. A destilação extrativa também envolve a adição de um terceiro componente a mistura. No entanto, no caso da destilação extrativa, o solvente tem ponto de bolha relativamente alto e está presente em alta concentração em cada estágio. Para melhorar a eficiência do processo, o solvente deve ser alimentado no topo da coluna, sendo assim, a concentração em cada estágio será suficiente para produzir o efeito desejado no equilíbrio da mistura original. Por fim, o solvente é recuperado em outra coluna de destilação. A Figura 2 mostra um o fluxograma simplificado de destilação azeotrópica homogênea (extrativa) onde os componentes da mistura azeotrópica estão representados por A e B e o solvente representado por E.

Figura 2 - Destilação azeotrópica homogênea.



No Brasil, um dos maiores usos de coluna de destilação, em especial colunas de destilação extrativa, é para a produção do etanol anidro. O etanol anidro é um dos biocombustíveis existentes que tem a vantagem de ser uma fonte de energia renovável e causar menos poluição que os combustíveis fósseis. O etanol anidro pode ser produzido industrialmente tanto por hidratação catalítica de etileno ou fermentação de biomassa. Qualquer material biológico que contenha açúcar, amido ou celulose pode ser

usado como biomassa para a produção do etanol anidro. Uma vez que a solução etanol-água forma um azeótropo com ponto de ebulição mínimo com composição de 89,4% mol de etanol e 10,6% de água a 78,2°C à pressão atmosférica, as soluções de etanol-água produzidas pelo processo de fermentação podem ser continuamente corrigidas para se chegar a uma maior concentração, contendo 89,4% mol de etanol. Portanto, são necessários processos especiais para a remoção da água restante para a fabricação de etanol anidro. Vários processos para a produção de etanol anidro são usados/sugeridos. Estes incluem: (i) processo de desidratação química, (ii) desidratação por processo de destilação a vácuo, (iii) processo de destilação azeotrópica, (iv) processo de destilação extrativa (v) processo de membrana (vi) processo de adsorção e (vii) processo de destilação de difusão. Estes processos de produção de etanol anidro são melhorados continuamente devido às exigências cada vez mais rigorosas em relação à quantidade produzida e qualidade deste produto.

O etanol anidro, também conhecido como álcool absoluto, é um líquido claro, incolor, homogêneo, livre de matéria suspensa e consiste de, pelo menos, 99,5% em volume de etanol, a 15,6°C. O teor máximo de água, em volume percentual, a 15,6°C, determinada pelo método de Karl-Fisher [IS:2362-1963] deve ser de 0,5. A gravidade específica máxima a 15,6°C deve ser 0,7961.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Gerar conhecimento avançado na área de modelagem, simulação, otimização de colunas de destilação, aplicados à produção de etanol anidro usando uma nova configuração para o processo de destilação extrativa.

2.2. Objetivos específicos

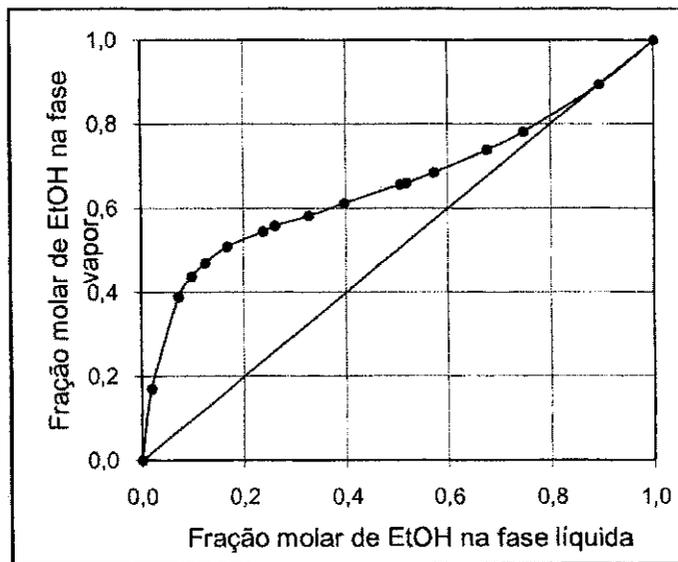
- Avaliar no regime estacionário a sensibilidade do processo para diferentes condições de processo e de projeto. Mais especificamente, determinar a influência das seguintes variáveis:
 - a. Vazão de solvente;
 - b. Razão de refluxo;
 - c. Vazão de retirada lateral;
 - d. Posição dos pratos de alimentação;
 - e. Posição do prato de retirada lateral.

- Determinar as condições ótimas de projeto e de processo da nova configuração.
- Avaliar o comportamento transiente da coluna para as diferentes condições operacionais do regime estacionário. Mais especificamente, determinar a influência das variáveis:
 - a. Vazão de solvente;
 - b. Vazão de refluxo;
 - c. Vazão de retirada lateral;
 - d. Vazão de destilado;
 - e. Composição da corrente de alimentação azeotrópica.

3. DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

O sistema etanol-água forma um azeótropo homogêneo e de mínimo a uma composição molar de 89,4% de etanol e 10,6% de água, a temperatura de 78,2°C e pressão de 1 atm. A Figura 3 mostra a curva de equilíbrio Líquido-Vapor para o sistema etanol-água onde é possível notar a presença do azeótropo. Na destilação extrativa, o terceiro componente (solvente) tem como objetivo alterar a volatilidade relativa dos componentes originais da mistura. A Figura 4 apresenta a curva de equilíbrio em base livre de solvente para o sistema etanol(1)-água(2)-etileno glicol(3), onde é possível perceber o deslocamento do ponto azeotrópico para a concentração do solvente de 10 %, e o seu desaparecimento para concentrações acima de 50 %.

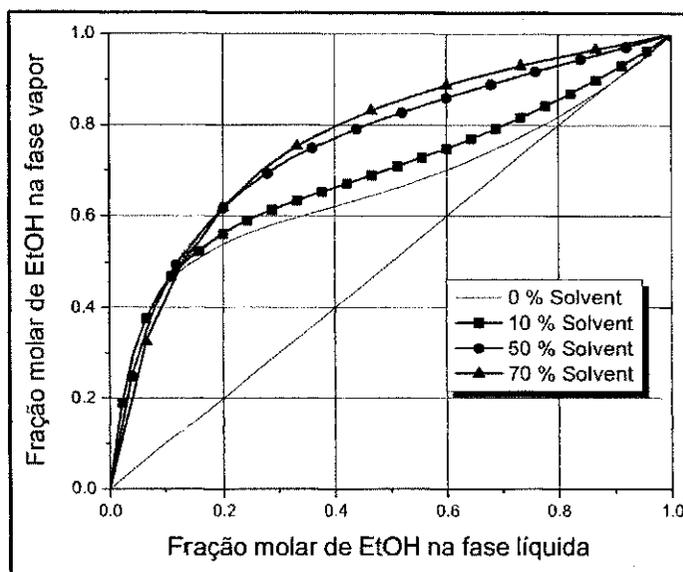
Figura 3 - Curva de Equilíbrio Líquido-Vapor para o sistema etanol-água (1atm).



Ao contrário da destilação azeotrópica, é fundamental que a adição do solvente não cause a formação de novo azeótropo e que não haja separação de fases líquidas.

Na forma convencional da destilação extrativa, o componente mais leve é removido no topo. O solvente mais o componente intermediário são recolhidos na base da coluna, e enviados para a coluna de recuperação. Em algumas situações, o solvente é o componente com menor ponto de ebulição e sai pelo topo da coluna, junto com o componente intermediário.

Figura 4 - Curva de Equilíbrio Líquido Vapor em base livre de solvente para o sistema etanol(1)-água(2)-etileno glicol(3) (1 atm).



O estudo de caso deste trabalho trata da obtenção de etanol anidro com composição molar de 99,5% de etanol e 0,5% de água, utilizando etileno glicol como solvente, via destilação azeotrópica homogênea (extrativa), utilizando uma coluna de destilação com retirada lateral. O fluxograma utilizado para este processo está apresentado na Figura 8.

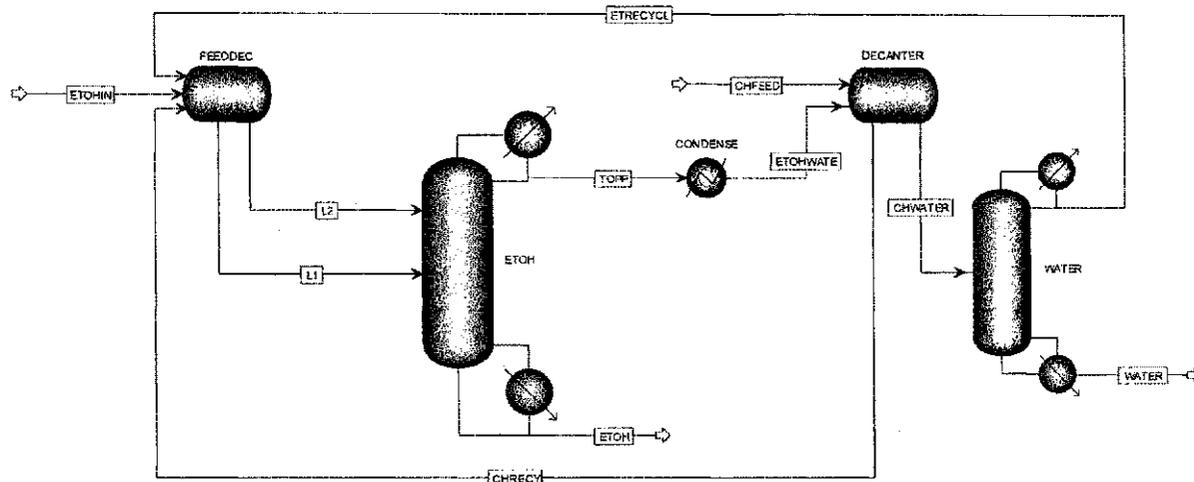
3.1. Métodos usados para obtenção de etanol anidro

A destilação azeotrópica heterogênea é um dos processos utilizados para a desidratação do etanol hidratado. É um método antigo, que teve seu início por volta dos anos 20, sendo bastante utilizado em todo mundo. A destilação azeotrópica tem como finalidade formar um novo azeótropo com um dos componentes presentes na mistura com a adição de um novo componente pré-selecionado chamado de agente de arraste. Este novo azeótropo deve provocar a formação de duas fases líquidas, ou seja, um azeótropo heterogêneo. O novo azeótropo formado pode ser de mínimo ou de máximo. Caso seja de mínimo, este será removido no topo da coluna, enquanto que o outro componente da mistura original será removido na base. O inverso ocorre caso o novo azeótropo formado seja de máximo.

Para promover a recuperação do componente de arraste, se faz necessário a utilização de uma segunda coluna. O componente de arraste recuperado retorna para a coluna de destilação azeotrópica via corrente de reciclo, dando continuidade ao processo. No caso da

obtenção do etanol anidro, o ciclo-hexano é o componente de arraste normalmente usado. A Figura 5 apresenta o fluxograma tradicionalmente usado na destilação azeotrópica.

Figura 5 - Fluxograma tradicional para a destilação azeotrópica.



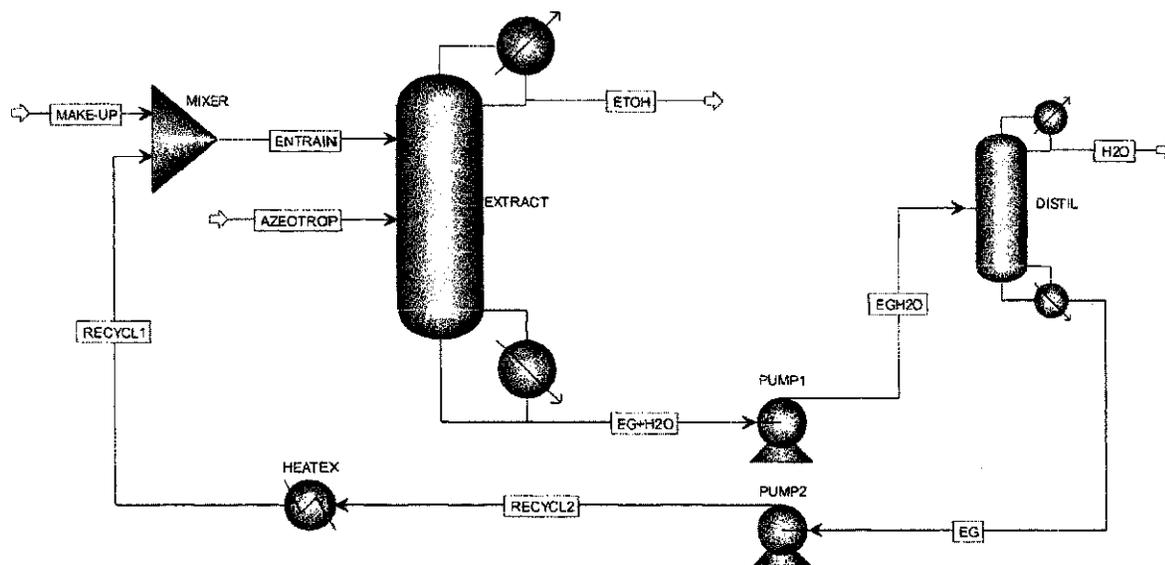
Uma forma alternativa para a separação de misturas azeotrópicas é através do processo de destilação azeotrópica homogênea ou destilação extrativa, que apesar de também ser conhecida há muito tempo, somente a partir da década de 80 ganhou importância industrial.

Assim como na destilação azeotrópica, na destilação extrativa um terceiro componente também deve ser adicionado como objetivo de alterar a volatilidade relativa dos componentes originais da mistura. No entanto é fundamental que a adição deste terceiro componente, aqui chamado de solvente, não cause a formação de novo azeótropo, e que não haja separação de fases líquidas. Estas são as diferenças básicas entre os dois processos. Na sua forma convencional, a destilação extrativa também usa uma segunda coluna para recuperação do terceiro componente. A Figura 6 apresenta o esquema tradicionalmente usado para a destilação extrativa que, no caso da obtenção do etanol anidro usa o etileno glicol como solvente.

O caso da desidratação de misturas aquosas de etanol tem sido um dos mais utilizados com o objetivo de comparar a destilação azeotrópica e a destilação extrativa.

A formação de duas fases líquidas é a grande vantagem da destilação azeotrópica, pois esta separação preliminar torna o consumo de energia menor, resultando em um processo atrativo do ponto de vista energético. Entretanto, a destilação azeotrópica apresenta alguns inconvenientes relacionados à operação. Por exemplo, múltiplos estados estacionários, instabilidade operacional e formação de duas fases líquidas no interior da coluna.

Figura 6 - Fluxograma tradicional para a destilação extrativa.



As atenções somente se voltaram para a destilação extrativa nos anos 80. Lynn e Hanson (1986) foram os primeiros a afirmar que a destilação extrativa era competitiva, do ponto de vista energético, com a destilação azeotrópica. Nesse trabalho, os autores utilizaram colunas de múltiplo efeito. Eles realizaram a desidratação de misturas aquosas de etanol utilizando etileno glicol como solvente.

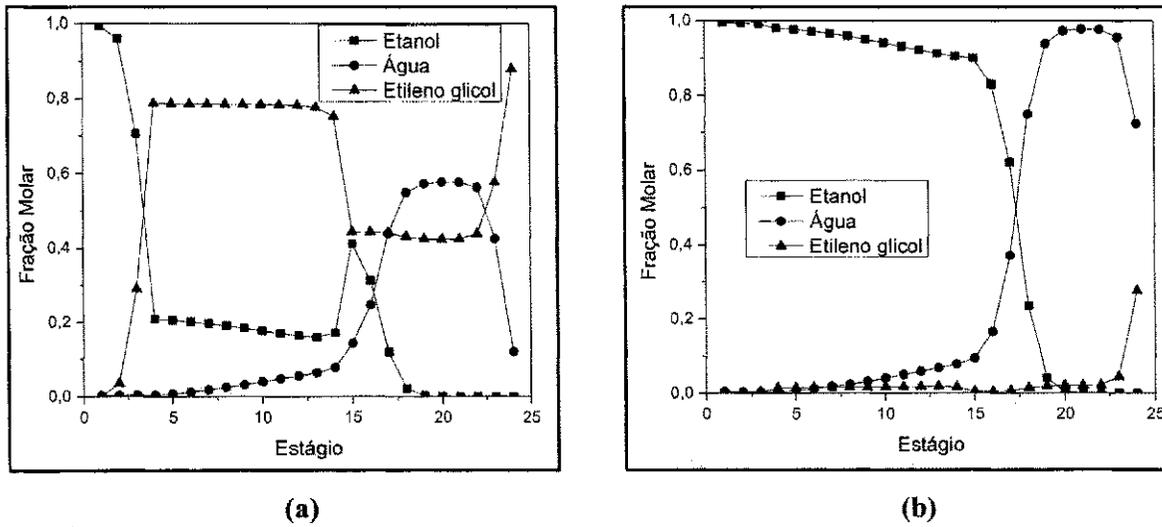
Em termos de solvente para a desidratação de misturas aquosas de etanol, Lee e Pahl (1985) mostram que os glicóis, em geral, são os mais apropriados. O etileno glicol tem a vantagem de apresentar menor ponto de ebulição entre os que alteram a volatilidade mais favoravelmente.

Em termos de competitividade do processo extrativo, Knapp e Doherty (1990), chegaram a afirmar: "... contrariando a opinião popular, um bem projetado sistema de destilação extrativa, é o modo mais econômico de obtenção de etanol anidro".

Meirelles et al. (1992) observaram experimentalmente a estabilidade e flexibilidade do processo quando o mesmo era submetido a perturbações. Maciel e Brito (1995) usando simulação, confirmaram as observações experimentais feitas por Meirelles et al. (1992); ou seja, o processo mostrou-se estável e flexível, quando submetido a modificações operacionais. Ainda sobre a desidratação de misturas de etanol anidro, Brito (1997) apresentou uma nova configuração para o processo extrativo, Figura 8, onde os três componentes (etanol, água e etileno glicol) são separados utilizando apenas uma coluna de destilação. A Figura 7 apresenta o perfil de composição (líquido e vapor) normalmente apresentado pela coluna de destilação extrativa do fluxograma da Figura 6, onde é possível observar que, abaixo do prato de

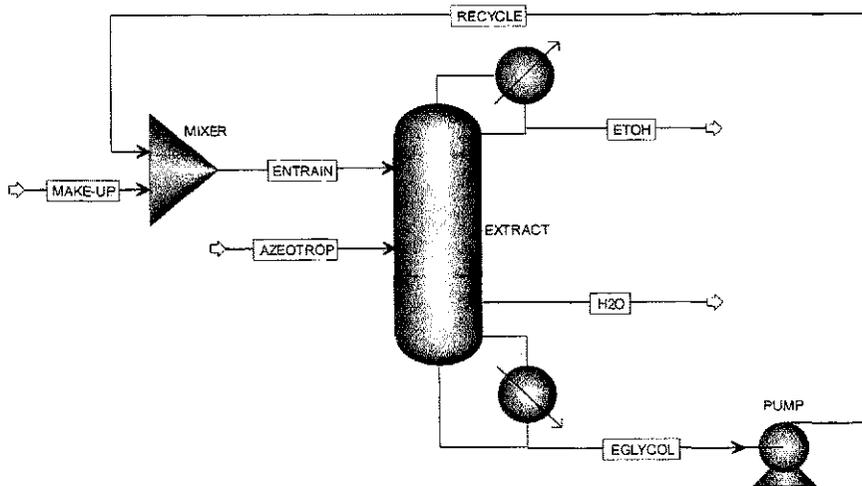
alimentação, a fase vapor praticamente contém apenas água (H_2O). Esse comportamento sugere que uma retirada lateral pode ser usada, de modo que em uma única coluna se obtenha os três componentes praticamente puros.

Figura 7 - Perfis típicos de composição, fase líquida (a) e fase vapor (b), para a coluna de destilação extrativa do fluxograma da Figura 6.



Mesmo que o número de estágios da Figura 8 seja igual ao da Figura 6, a vantagem óbvia da nova configuração é o número de condensadores e refeedores; metade da configuração convencional. De acordo com o autor, esta configuração funciona apenas para processos que usam solventes com baixa volatilidade.

Figura 8 - Fluxograma não convencional para a destilação extrativa.



3.2. Destilação Azeotrópica e Destilação Extrativa: Estado da Arte

O termo destilação azeotrópica é aplicado à classe de técnicas de destilação baseadas na separação fracionada em que o comportamento azeotrópico é explorado para efetuar a separação. O agente que causa o comportamento azeotrópico específico, freqüentemente chamado de *entrainer*, pode já estar presente na mistura atual da alimentação (*self-entraining*) ou pode ser adicionado como um agente de separação de massa. A destilação azeotrópica é usada para na separação de sistemas contendo componentes com pontos de ebulição próximos ou com formação de azeótropos para os quais, por simples destilação, a separação é demasiadamente cara ou impossível. (Perry *et al.*, 1999).

Sistemas azeotrópicos apresentam pontos de ebulição de mínimo ou de máximo, devido aos desvios em relação à Lei de Raoult serem positivos ou negativos, respectivamente. Se nessas duas condições forma-se apenas uma simples fase líquida em equilíbrio com a fase vapor, a mistura é azeotrópica homogênea. Se o comportamento de múltiplas fases líquidas for exibido na condição azeotrópica, o azeótropo é heterogêneo. Neste caso, a composição da fase vapor é igual a composição global das duas (ou mais) fases líquidas (Van Nessel *et al.*, 1996).

Apesar de ser atrativa do ponto de vista energético, a destilação azeotrópica apresenta alguns inconvenientes relacionados à operação. Magnussen *et al.* (1979) foram os primeiros a relataram a existência de múltiplos estados estacionários na desidratação do etanol utilizando o benzeno como *entrainer*. Prokopakis e Seider (1983), estudando a dinâmica desse mesmo sistema perceberam alta instabilidade do processo quando submetido a pequenas modificações operacionais; segundo os autores, a utilização de um sistema de controle altamente eficiente era necessário e que muitas vezes não evitava a perda de etanol. Rovaglio e Doherty (1990) também observaram o fenômeno de múltiplos estados estacionários, além da instabilidade do processo quando ocorriam pequenas variações na pressão. Analisando outros sistemas Bekiaris *et al.* (1994) também observaram o fenômeno de múltiplos estados estacionários em colunas azeotrópicas; os autores utilizaram mapa de curvas residuais para derivar condições suficientes e necessárias para a existência de múltiplos estados estacionários.

Widagdo e Seider (1996) publicaram uma das revisões mais completas sobre o processo de destilação azeotrópica, onde os autores evidenciaram o pouco conhecimento da

literatura sobre o real entendimento do processo e as dificuldades relativas ao controle do processo. Widagdo e Seider (1996) enfatizam outro ponto relacionado com a destilação azeotrópica que é a formação de duas fases líquidas dentro da coluna: de acordo com alguns autores (Kovach, 1986; Kovach e Seider, 1987; Davies *et al.*, 1987) a formação de duas fases líquidas no interior da coluna reduz drasticamente a eficiência dos pratos; posição que é contestada por outros autores (Ashton *et al.*, 1987; Herronet *et al.*, 1988; Davies *et al.*, 1991).

A importância da modelagem Termodinâmica do equilíbrio entre fases sobre o aparecimento ou não da multiplicidade de estados estacionários em colunas azeotrópicas foi discutida no artigo de Bekiariset al. (2000). Alliet-Gaubert *et al.* (2000) afirmam que a dificuldade de validação de resultados obtidos através de simulação pode estar relacionada a três fatores: o processo oscila entre múltiplos estados estacionários, o regime estacionário considerado não representa verdadeiramente o estacionário da coluna ou dificuldades inerentes à hidrodinâmica da coluna.

Springer *et al.* (2002) defendem a ideia de que o uso de estágio de não equilíbrio é fundamental no projeto de colunas de destilação azeotrópica. Chien *et al.* (2004) propuseram uma estratégia de controle, usando apenas a temperatura de um prato, para a desidratação de misturas aquosas de ácido acético usando destilação azeotrópica. Chien and Chien (2006) avaliaram a necessidade de um pré-concentrador para a desidratação de misturas aquosas de ácido acético.

Em relação à destilação extrativa, de um modo geral as publicações abordam a escolha do solvente e a otimização energética do processo (Hilalet *et al.* (2001); Langston *et al.* (2005); Lei *et al.* (2006); Xu e Wang (2006); Munoz *et al.* (2006); Ghaee, *et al.* (2008); Emhamed, *et al.* (2008); Serafimov *et al.* (2008); Gil *et al.* (2009)). Em comum, os artigos sempre enfatizam a simplicidade operacional do processo extrativo e a competitividade, do ponto de vista energético, com outros processos de separação. Entretanto, o trabalho mais completo foi publicado por Lei *et al.* (2006); os autores abordaram desde a modelagem matemática até a comparação com outros processos, passando pela avaliação termodinâmica e pela configuração dos pratos. O artigo também apresenta uma configuração da destilação extrativa com retirada lateral, mas a 2ª coluna ainda se faz necessária.

4. MODELAGEM MATEMÁTICA E MÉTODOS NUMÉRICOS

4.1. Modelagem Matemática

Considera-se uma coluna de destilação operando continuamente em estado estacionário. Assumindo que o equilíbrio de fases é alcançado em cada estágio, que não ocorra reação química e que o arraste de líquido pelo vapor e oclusões de bolhas na fase líquida são negligenciáveis. Uma representação geral de um estágio j em equilíbrio para uma coluna de destilação líquido-vapor, onde os estágios são numerados da base para o topo, é mostrado na Figura 9. A mesma representação é aplicável a uma coluna de destilação líquido-líquido, onde o líquido de maior densidade representa a fase líquida e o líquido de menor densidade representa a fase vapor.

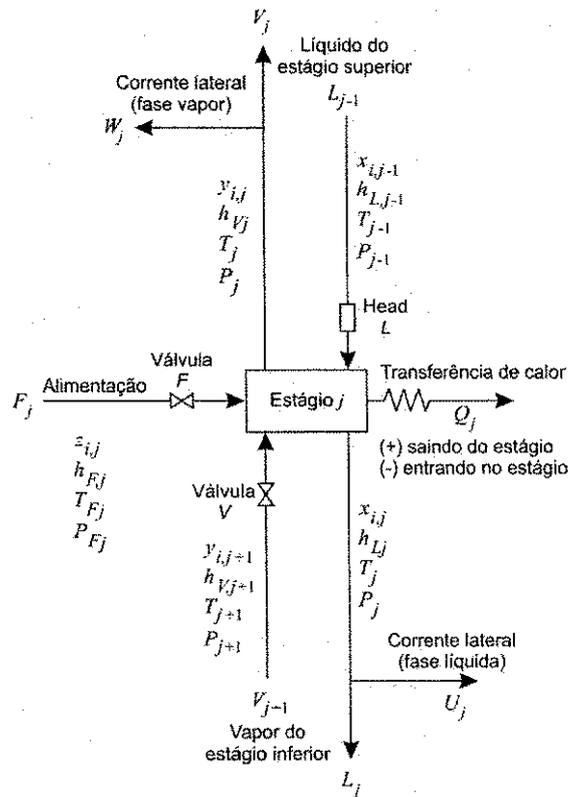
O estágio j pode ser alimentado por uma mistura em uma única fase ou em duas fases a uma vazão molar F_j , com composição global em fração molar $z_{i,j}$ do componente i , temperatura T_{Fj} , pressão P_{Fj} e entalpia molar total h_{Fj} . Assume-se que a pressão na alimentação seja igual ou maior que a pressão no estágio P_j .

O líquido do estágio superior $j-1$ também pode alimentar o estágio j com fluxo molar L_{j-1} , composição em fração molar $x_{i,j-1}$, entalpia h_{Lj-1} , temperatura T_{j-1} , e pressão P_{j-1} , sendo menor ou igual a pressão do estágio j .

Semelhantemente, do estágio inferior $j+1$, vapor a fluxo molar V_{j+1} , entalpia h_{Vj+1} , temperatura T_{j+1} e pressão P_{j+1} pode alimentar o estágio j .

Do estágio j sai vapor de propriedades intensivas $y_{i,j}$, h_{Vj} , T_j e P_j . Esta corrente pode ser dividida em uma corrente lateral na fase vapor com fluxo molar W_j e em uma corrente entre estágio com fluxo molar V_j para ser enviado para o estágio $j-1$, ou $j=1$ para que deixe a coluna como produto. Do estágio j também sai líquido de propriedades intensivas $x_{i,j}$, h_{Lj} , T_j e P_j . Esta corrente líquida também pode ser dividida em uma corrente lateral de fluxo molar U_j e em uma corrente entre estágio ou corrente de produto com fluxo molar L_j para ser enviado para o estágio $j+1$, ou $j=N$ para que deixe a coluna como produto. O calor é transferido a uma taxa Q_j , sendo negativo quando o calor estiver sendo retirado do estágio e positivo quando estiver recebendo calor.

Figura 9 - Representação de um estágio utilizado na modelagem matemática.



As equações que se aplicam ao sistema representado pela Figura 9 são chamadas de equações MESH: balanços de massa (M), relações de equilíbrio (E), somatório das frações molares (S) e balanços de energia (H).

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

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

- Equações E – Relações de equilíbrio de fases para cada componente (C equações para cada estágio)

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

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

- Equações S – Somatório das frações molares (uma equação para cada estágio)

$$(S_y)_j = \sum_{i=1}^C y_{i,j} - 1.0 = 0 \quad (3)$$

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^C x_{i,j} - 1.0 = 0 \quad (4)$$

- Equações H – Balanço de energia (uma equação para cada estágio)

$$H_j = L_{j-1} \cdot h_{Lj-1} + V_{j+1} \cdot h_{Vj+1} + F_j \cdot h_{Fj} - (L_j + U_j) \cdot H_{Lj} - (V_j + W_j) \cdot H_{Vj} - Q_j = 0 \quad (5)$$

Uma equação de balanço de massa total pode ser usada para substituir a equação (3) ou (4). Esta equação é obtida através da combinação das equações (3) e (4) e $\sum_j z_{ij} = 1.0$ com a equação (1) somado aos C componentes ao longo dos estágios 1 ao j, fornecendo:

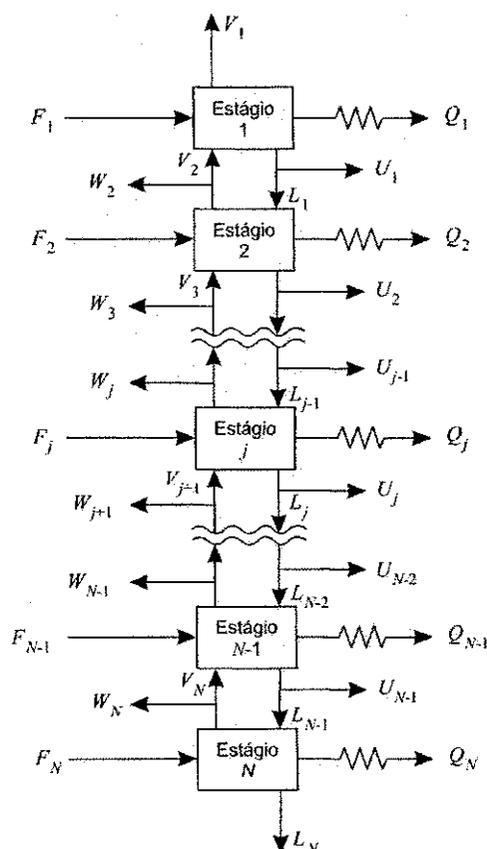
$$L_j = V_{j+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - U_m - W_m) - V_1 \quad (6)$$

A determinação do número de graus de liberdade do sistema em questão é realizada considerando-se o esquema apresentado na Figura 10. 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_C e Q_N representa a carga térmica do refeedor. A vazão do produto de base é dada pela corrente L_N .

A partir das equações MESH podemos obter $N(2C+3)$ equações. Analisando a cascata apresentada na Figura 10 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 10 - Representação de uma cascata de separação com N estágios.



É importante mencionar que para a coluna extrativa utilizada como estudo de caso deste trabalho, existe uma variável a mais que é a vazão da corrente de retirada lateral, portanto o número de graus de liberdade será igual a três.

4.2. Método de resolução das equações MESH – Inside-out

O método de resolução de equações inside-out é utilizado no software simulador Aspen Plus para o cálculo do sistema de equações MESH.

Nos métodos Bubble-Point (BP), Sum-Rates (SR) e Newton-Raphson, um grande esforço computacional é requerido para calcular as relações de equilíbrio K, entalpias de fase vapor e líquida, especialmente quando modelos termodinâmicos rigorosos (SRK, Peng-Robinson, Wilson, NRTL, UNIQUAC) são utilizados.

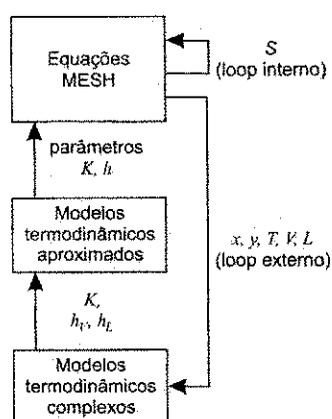
Em 1974, Boston e Sullivan apresentaram um algoritmo desenvolvido para reduzir significativamente o tempo gasto calculando propriedades termodinâmicas ao projetar operações de separação multicomponente em estado estacionário.

Como mostrado na Figura 11, dois conjuntos de modelos com propriedades termodinâmicas são empregados:

1 – Um conjunto simples, com aproximações empíricas usado frequentemente para convergir cálculos em loop interno.

2 – Um conjunto complexo e rigoroso utilizado com menos frequência em loop externo.

Figura 11 - Loops interativos do método inside-out.



As equações MESH são sempre resolvidas no loop interno enquanto que os parâmetros destas equações são calculados no loop externo de maneira rigorosa, mas em intervalos pouco frequentes.

Originalmente o método inside-out era restrito para destilação de hidrocarbonetos. Desde 1974, o método foi estendido e melhorado, como se pode ver em alguns trabalhos publicados, e implementados em programas computacionais. Estas extensões permitem que o inside-out seja aplicado para quase qualquer tipo de operação de separação em estado estacionário, multicomponente, separação líquido-vapor multiestágio.

Na implementação extensiva do método inside-out pelo Aspen Technology, no Aspen Plus, em rotinas computacionais chamadas Radfrac e Multfrac, estas aplicações incluem:

- 1) Absorção, Stripping, Reboiled Absorption, Reboiled Stripping, Destilação Extrativa, Destilação Azeotrópica;

- 2) Sistemas de 3 fases (vapor-líquido-líquido);
- 3) Sistemas reativos;
- 4) Sistemas altamente não ideais que requerem modelos com coeficiente de atividade;
- 5) Sistemas interligados de unidades de separação, incluindo bombas, bypasses, trocadores de calor externos;
- 6) Narrow-boiling, wide-boiling e Dumbell;
- 7) Presença de água livre;
- 8) Grande variedade de especificações;
- 9) Uso da eficiência de Murphree.

O método *inside-out* tem como vantagem as seguintes características dos cálculos iterativos:

- 1) Volatilidade relativa dos componentes variam muito menos que os valores de K dos componentes;
- 2) Entalpia de vaporização varia menos que entalpias de fase;
- 3) Fatores de stripping dos componentes combinam efeitos de temperaturas e vazões de vapor e líquido em cada estágio.

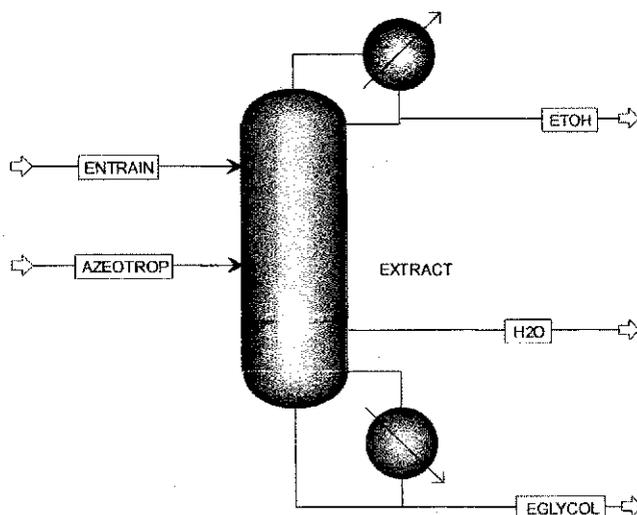
O loop interno do método *inside-out* utiliza volatilidade relativa, energia, e fatores de stripping para melhorar a estabilidade e reduzir tempo computacional.

5. SIMULAÇÃO NO REGIME ESTACIONÁRIO

Foram realizadas simulações no estado estacionário utilizando como ferramenta o simulador comercial *AspenPlusTM*, versão 7.2, seguindo o fluxograma apresentado na Figura 12. Neste simulador a contagem dos pratos/estágios de colunas de destilação se inicia no topo, contando com o condensador, e é finalizado na base, contando com refeedor.

A coluna de destilação extrativa (*extract*) tem como finalidade produzir o etanol anidro, como produto de topo, numa composição molar de 99,5%, em função da mistura azeotrópica original etanol(1)/água(2) que apresenta composição molar de 85% de etanol hidratado. A pureza final escolhida correspondente à mínima permissível requerida pela literatura, dependendo das condições climáticas (Meirelles *et al.*, 1992).

Figura 12 - Coluna de destilação extrativa isolada.



O solvente utilizado, etileno glicol, foi escolhido baseado em estudos (Meirelles, 2006; Brito, 1997; Ito, 2002; Dias, 2008) que mostraram este como sendo o mais favorável para o processo em questão.

Os dados de entrada das correntes de alimentação e retirada lateral da coluna extrativa, inseridas no simulador, foram retirados de artigos existentes na literatura (Meirelles *et al.*, 1992; Brito, 1997; Dias, 2008; Figueirêdo, 2010). Estes dados estão apresentados na Tabela 1.

A coluna de destilação apresentada na Figura 12 foi implementado no *AspenPlusTM* utilizando a rotina *RadFracTM* e o modelo *Fract1*. O modelo termodinâmico utilizado nas simulações foi o NRTL.

Tabela 1 - Dados de entrada das correntes de alimentação.

Corrente	Variável	Especificação
Azeótropo (Corrente AZEOTROP)	Temperatura (°C)	40,0
	Pressão (atm)	3,00
	Composição molar do etanol	0,85
	Vazão molar (kmol/h)	100,0
Solvente (Corrente ENTRAIN)	Temperatura (°C)	80,0
	Pressão (atm)	3,00
	Composição molar do etilenoglicol	1,00
	Vazão molar (kmol/h)	70,0

Tabela 2 - Dados de especificação da coluna extrativa.

Especificações	EXTRACT
Número de estágios	24,0
Razão de refluxo	0,85
Pressão no topo (atm)	0,8
Variação de pressão na coluna (atm)	0,2
Estágio de alimentação do azeótropo	13
Estágio de alimentação do solvente	5
Estágio da corrente de retirada lateral	19
Vazão de destilado (kmol/h)	85,43
Vazão da corrente lateral (kmol/h)	14,7

É importante salientar que os dados de alimentação da corrente azeotrópica (Composição molar do etanol e Pressão) presentes na Tabela 1 não representam os valores que formam o azeótropo do sistema etanol-água. Cálculos realizados utilizando a ferramenta

Conceptual Design/AzeotropeSearch do AspenPlusTM mostram que, para a pressão de 3 atm, o azeótropo do sistema etanol-água é formado quando a fração molar de etanol é de 0,8634.

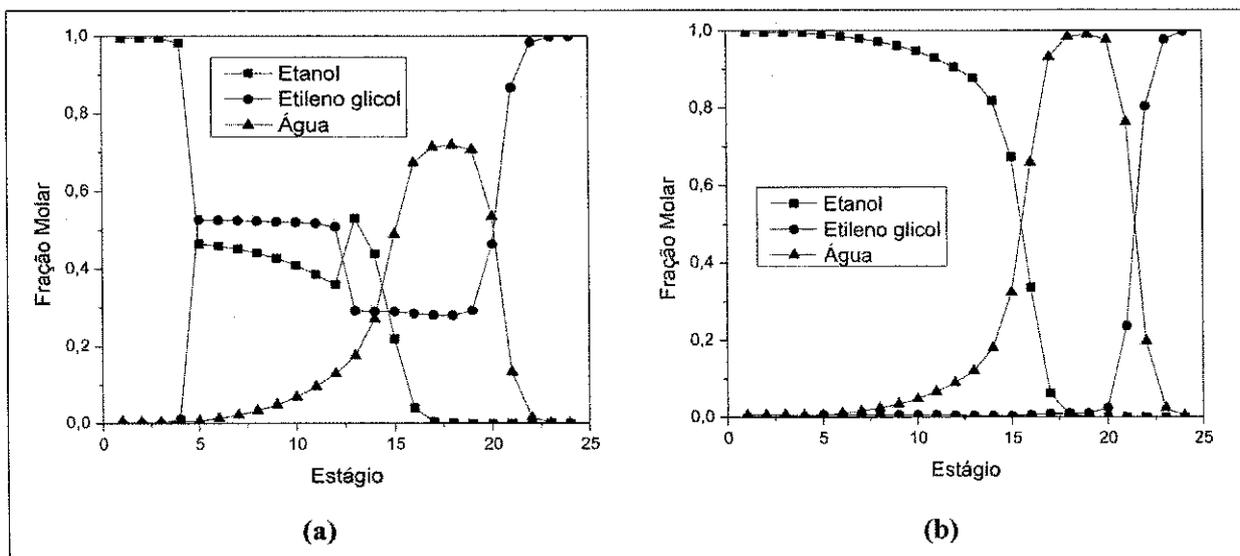
Os resultados obtidos na simulação em estado estacionário foram dentro do esperado, obtendo-se o produto de topo com fração molar de 0,995 de etanol, produto de base com fração molar de 1,000 de etilenoglicol e a corrente lateral com fração molar de 0,990 de água. A Tabela 3 mostra o resultado completo desta simulação.

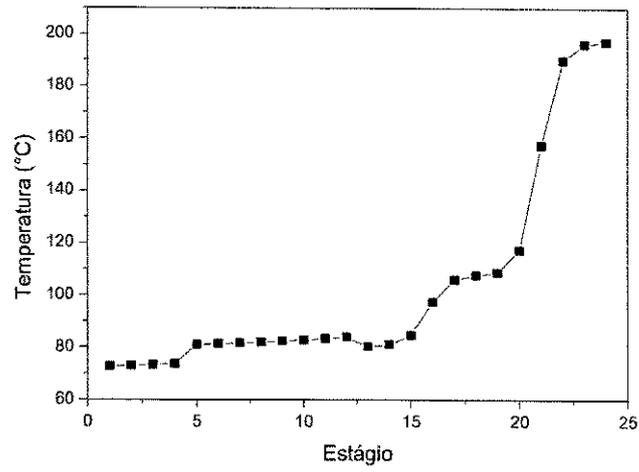
Tabela 3 - Resultado completo da simulação em estado estacionário

Variáveis	Topo	Corrente lateral	Base
Temperatura (°C)	72,7	108,6	80,0
Vazão (kmol/hr)	85,43	14,7	70,0
Fração molar de etanol	0,995	723 PPM	Traços
Fração molar de etilenoglicol	1 PPM	0,001	1,000
Fração molar de água	0,005	0,990	152 PPM

A Figura 13 apresenta os perfis de composição nas fases líquida e vapor e o perfil de temperatura ao longo da coluna extrativa apresentada na Figura 12. Observando a Figura 13b pode-se notar claramente o valor elevado da fração molar de água na fase vapor entre os estágios 18 e 20, onde a corrente de retirada lateral está posicionada.

Figura 13 - Perfis de composição na fase líquida (a) e vapor (b) e perfil de temperatura (c) ao longo da coluna extrativa com retirada lateral.





(c)

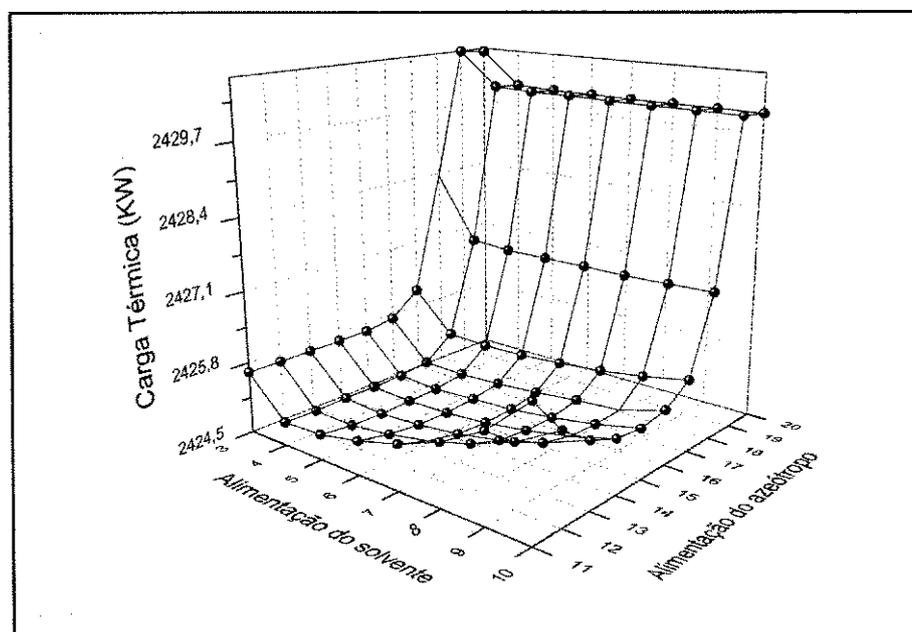
6. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Inicialmente, com as especificações apresentadas na Tabela 2, realizou-se uma simulação em estado estacionário. Em seguida foram executadas análises de sensibilidade com o intuito de avaliar o efeito das variáveis razão de refluxo, vazão de destilado, vazão de solvente, vazão da corrente lateral, posição dos pratos de alimentação (azeótropo e solvente) e posição da corrente de retirada lateral, sobre a carga térmica e composição das correntes de saída. A análise de sensibilidade foi executada utilizando-se a ferramenta *ModelAnalysis Tools/Sensitivity* do *AspenPlus™*.

6.1. Variação da localização dos pratos de alimentação

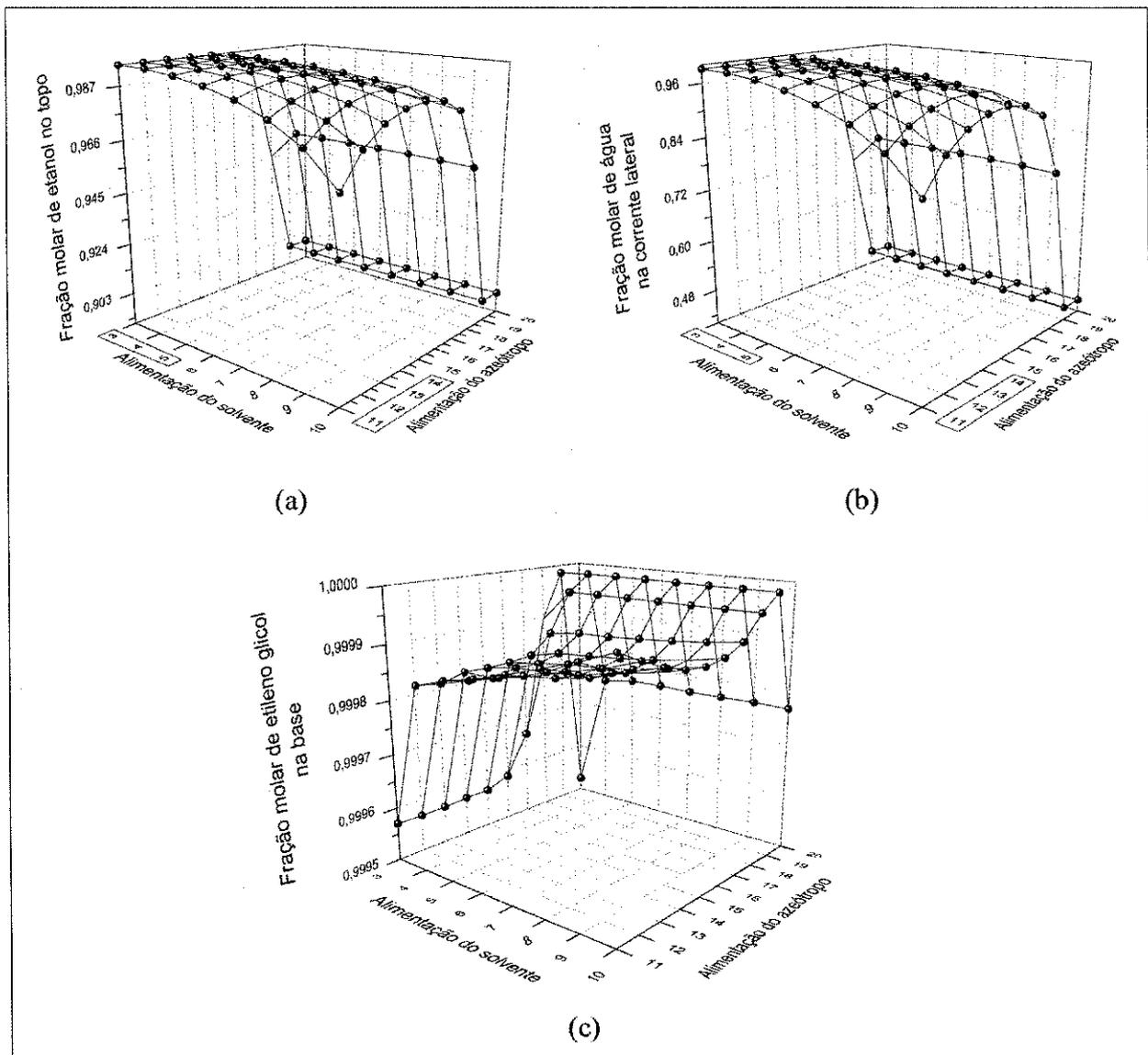
Esta etapa teve como objetivo analisar o comportamento da carga térmica variando as posições dos pratos de alimentação do azeótropo e do solvente simultaneamente. Para a posição de alimentação do solvente a variação foi do estágio 3 ao 10 e para o azeótropo a variação foi do estágio 11 ao 20. Os valores das demais variáveis foram mantidos fixos. A Figura 14 apresenta a superfície envolvendo a posição de alimentação do solvente, posição de alimentação do azeótropo e a carga térmica.

Figura 14 - Efeito das posições da alimentação do solvente e azeótropo sobre a carga térmica do refeedor.



Pode-se observar que a partir do estágio 4 até o estágio 10 ocorre um pequeno acréscimo no valor da carga térmica e em relação a posição da corrente do azeótropo, o valor da carga térmica é maior quando os pratos estão mais próximos da base da coluna e decresce podendo atingir um patamar praticamente constante ou voltar a crescer, dependendo da posição da corrente de alimentação de solvente. No entanto, a diferença entre o maior e menor valor da carga térmica obtido nesta análise é de aproximadamente 0,24% apenas. O que irá determinar as posições de alimentação é a fração molar de etanol no topo, fração molar de água na corrente lateral e fração molar de etileno glicol na base, como pode-se observar nas Figuras 15a, 15b e 15c.

Figura 15 - Efeito das posições da alimentação do solvente e azeótropo sobre a fração molar de etanol (a), fração molar de água (b) e fração molar de etileno glicol (c) nas correntes de saída.

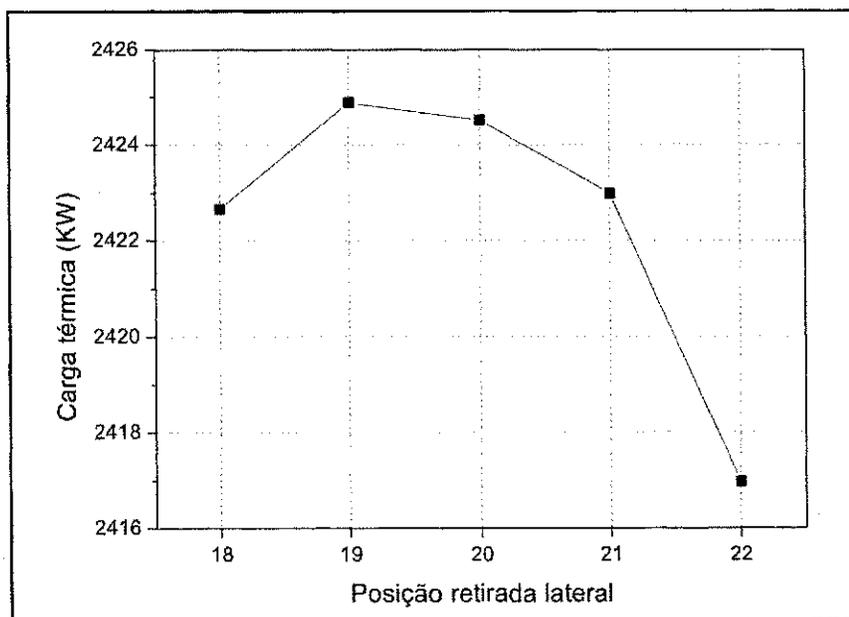


O valor especificado de 0,995 em fração molar de etanol no topo e 0,990 de fração molar de água na corrente lateral só serão alcançados se o solvente for alimentado entre os pratos 3 e 5 e o azeótropo entre os pratos 11 e 14. A fração de etileno glicol na base apresentou pequena variação, tendo os valores mantidos acima de 0,999. Os valores ótimos das posições de alimentação serão apresentados posteriormente na etapa de otimização.

6.2. Variação na localização do prato de retirada lateral

Um estudo para avaliação da influência da posição do prato de retirada lateral sobre a carga térmica e composições das correntes de saída também foi realizado. As demais variáveis foram mantidas fixas e os valores das posições foram variados entre 18 e 22. Como se pode observar na Figura 16, a influência da posição da corrente lateral sobre a carga térmica é bastante pequena, sendo a diferença entre o maior e menor valor em torno de 0,3%. No entanto, a influência da posição corrente lateral nas composições das correntes de base e na própria corrente lateral é notável.

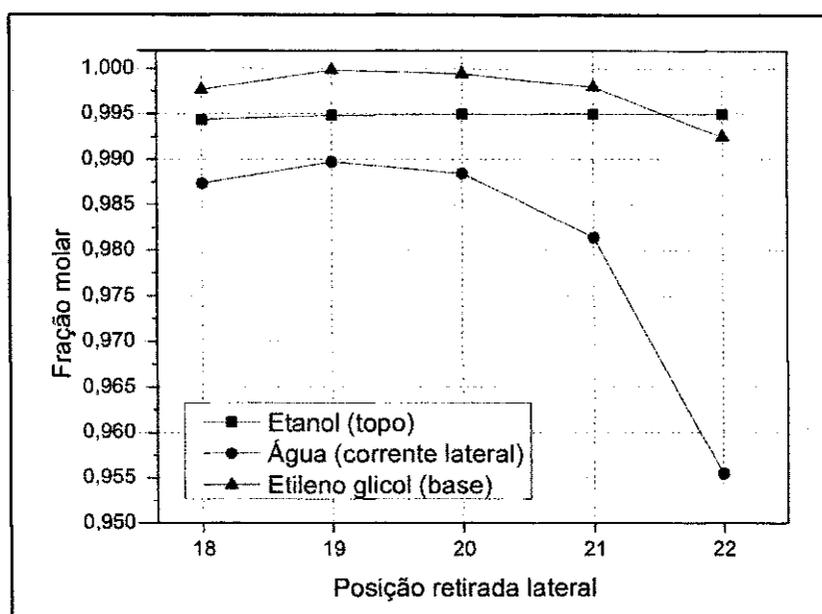
Figura 16 - Efeito da posição da corrente de retirada lateral sobre a carga térmica.



Observando a Figura 17, nota-se que a especificação de água e etileno glicol na corrente lateral e corrente de base, respectivamente, só serão atingidas se a corrente lateral for

posicionada no estágio 19. Portanto, o estágio ideal onde deve ser introduzida a corrente de retirada lateral é aquele que apresente a maior fração de vapor de água, visto que a função desta corrente é retirar a água com a maior pureza possível.

Figura 17 - Efeito da posição da corrente de retirada lateral sobre as frações molares de etanol, água e etileno glicol nas correntes de saída.



6.3. Variação na razão de refluxo

A Figura 18 apresenta o comportamento da carga térmica do refeedor com a variação da razão de refluxo. Para a execução desta análise, variou-se a razão de refluxo em um intervalo de 0,1 à 3,0, com um incremento de 0,1. Pode-se observar na Figura 18 que quanto maior a razão de refluxo, maior será a carga térmica do refeedor.

Analisando a Figura 19, pode-se notar que para alcançar as especificações nas correntes de saída, a razão de refluxo deve estar entre 0,8 e 1,4 (área hachurada da Figura 19, onde a figura em destaque no lado direito corresponde à ampliação da área hachurada). A partir de 1,5 a fração de etanol e água começam a cair. Este comportamento é observado em sistemas de destilação extrativa onde em alguns casos o aumento do refluxo a partir de certo ponto causa diminuição na separação e em muitos casos, não se consegue separação a refluxo infinito. Tem-se ainda que, em alguns casos, deve-se diminuir o refluxo para aumentar a

separação. O aumento da quantidade de líquido no interior da coluna (devido o aumento do refluxo) pode ocasionar diluição do solvente, comprometendo a eficiência da separação.

Figura 18 - Efeito da variação da razão de refluxo sobre a carga térmica do refeedor.

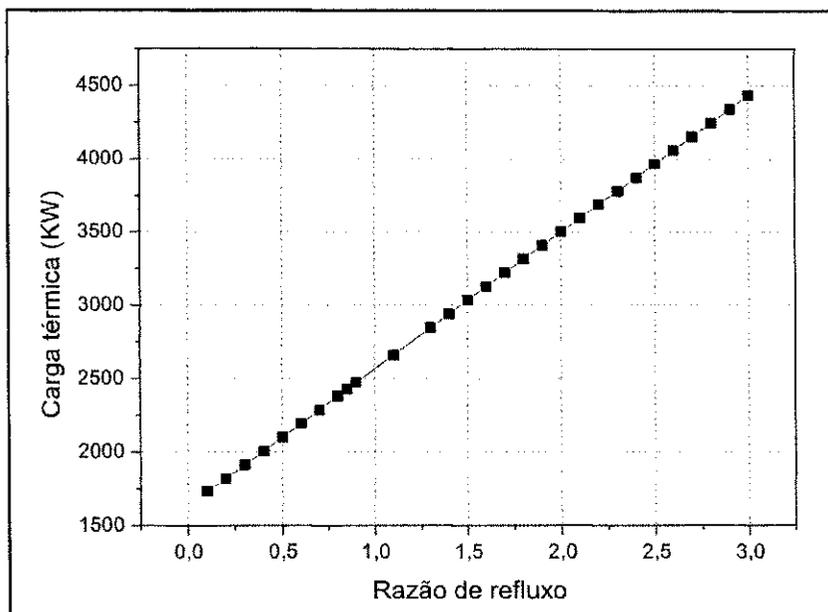
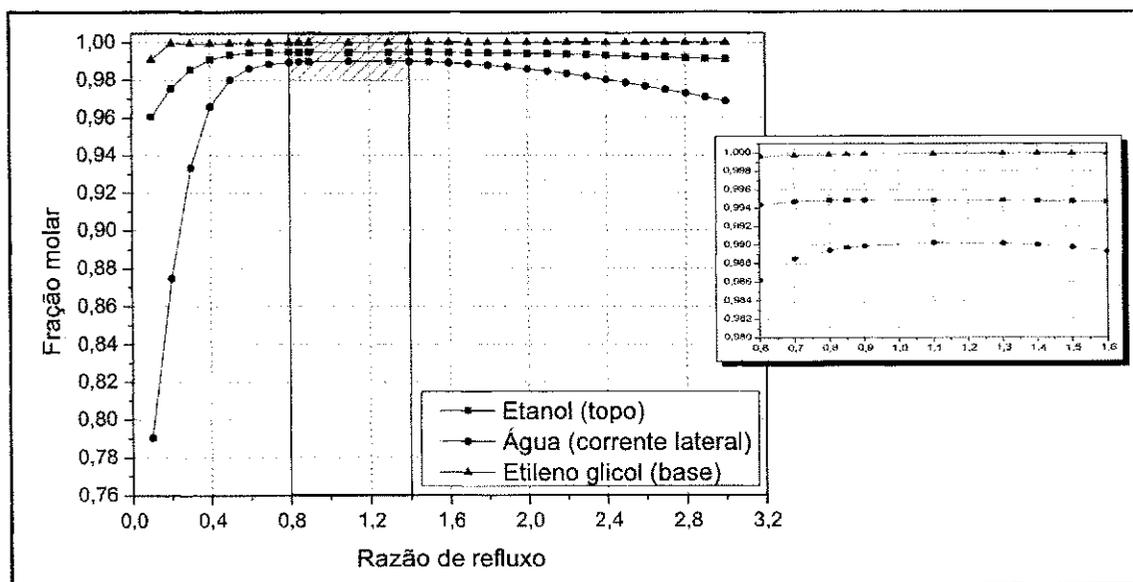


Figura 19 - Efeito da variação da razão de refluxo sobre as frações molares de etanol, água e etileno glicol nas correntes de saída.



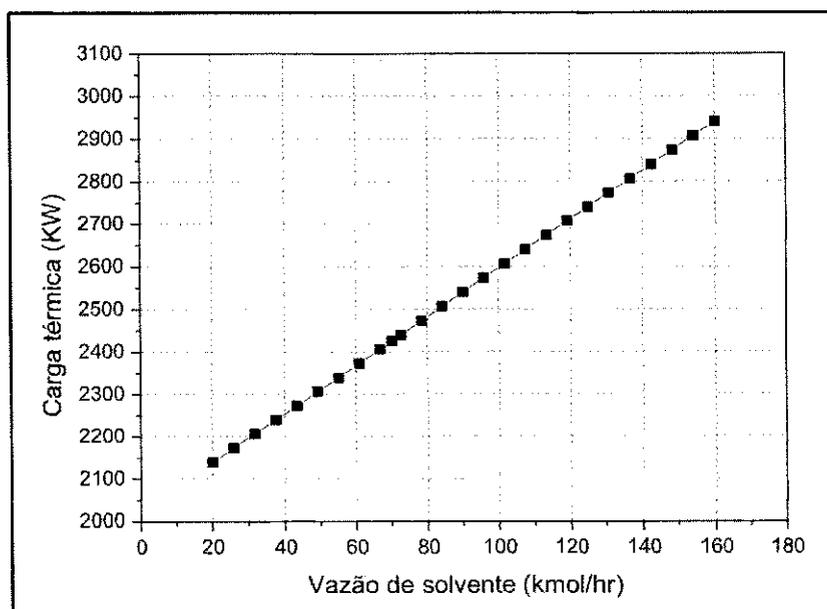
Analisando em conjunto as curvas das Figuras 18 e 19, observa-se que a influência da razão de refluxo sobre a carga térmica é considerável.

Cálculos realizados demonstram que ocorre um aumento de aproximadamente 19% na carga térmica entre o menor e maior valor (0,8 e 1,4) da razão de refluxo necessário para que as frações molares de etanol (topo), água (corrente lateral) e etileno glicol (base) estejam dentro da especificação. Este é um comportamento esperado, pois com o aumento do refluxo ocorre o aumento do caudal no interior da coluna, sendo necessário maior quantidade de calor para vaporizar o líquido que desce a coluna.

6.4. Variação na vazão de alimentação de solvente

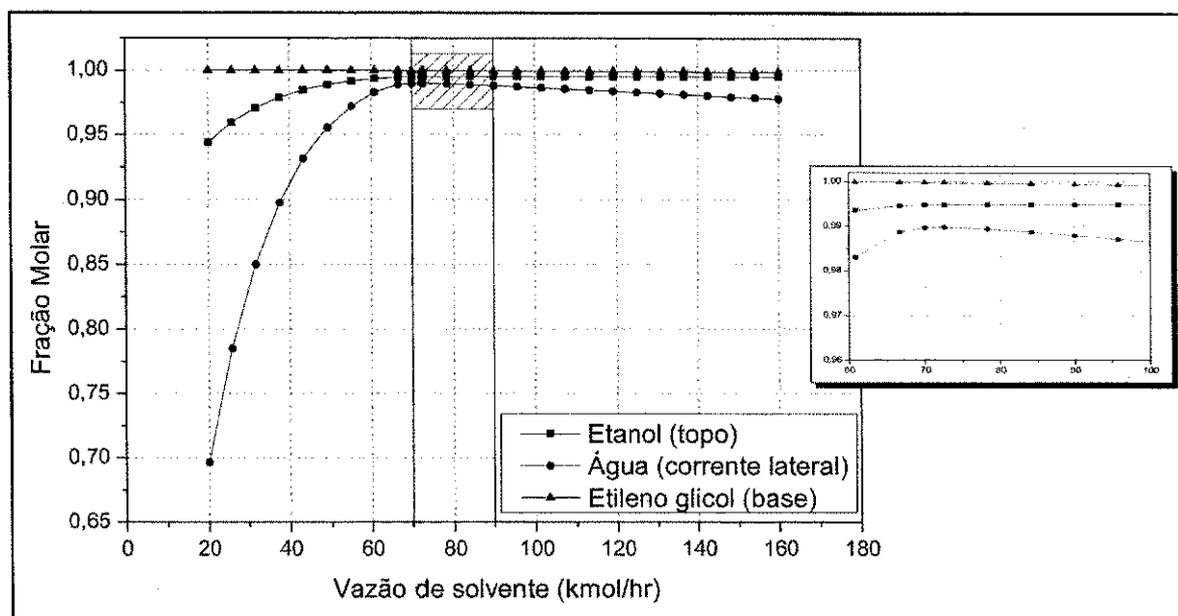
A vazão molar de solvente que alimenta a coluna foi variada em um intervalo de 20 kmol/hr à 160 kmol/hr. Observando a Figura 20 percebe-se que a carga térmica do refeedor cresce com o aumento da vazão de alimentação do solvente, isto ocorre devido o aumento de líquido no interior da coluna. Analisando a Figura 21, nota-se que a vazão de solvente necessária para que se atinja a especificação de etanol, água e etileno glicol nas correntes de topo, lateral e base, respectivamente, deve estar entre 70 kmol/h e 90 kmol/h (área hachurada da Figura 21, onde a figura em destaque no lado direito corresponde à ampliação da área hachurada). Analisando as Figuras 20 e 21 em conjunto, é possível ver que a carga térmica obtida quando se tem uma vazão de solvente de 90 kmol/hr é em torno de 4,51% maior em relação a carga térmica quando a vazão de solvente é 70 kmol/hr.

Figura 20 - Efeito da variação da vazão de solvente sobre a carga térmica do refeedor.



A concentração de solvente no interior da coluna é de extrema importância para que se obtenha o produto na especificação desejada, visto que o solvente é quem promove a separação. O fato de o etileno glicol possuir um ponto de ebulição elevado torna-se vantajoso, pois evita a contaminação no topo da coluna. Os resultados das simulações mostram frações molares de etileno glicol no topo abaixo de 50 PPM.

Figura 21 - Efeito da variação da vazão de solvente sobre as frações molares de etanol, água e etileno glicol nas correntes de saída.



6.5. Variação na vazão de corrente lateral

Para avaliar o efeito sobre a carga térmica e composições das correntes de saída, a vazão da corrente lateral teve seu valor variado no intervalo entre 10 e 20 kmol/hr. A Figura 22 mostra que a carga térmica sobe com o aumento da vazão na corrente de retirada lateral.

A Figura 23 mostra o efeito da variação da vazão de retirada lateral sobre as frações molares de etanol, água e etileno glicol nas correntes de saída. A fração molar de etanol permaneceu praticamente constante, enquanto que as frações molares de água e etileno glicol apresentaram comportamentos contrários um ao outro. Apenas para o valor 14,7 kmol/hr (área hachurada da Figura 23, onde a figura em destaque no lado direito corresponde à ampliação

da área hachurada) na vazão de retirada lateral é possível obter os três produtos dentro da especificação desejada.

Figura 22 - Efeito da variação da vazão de retirada lateral sobre a carga térmica do refeedor.

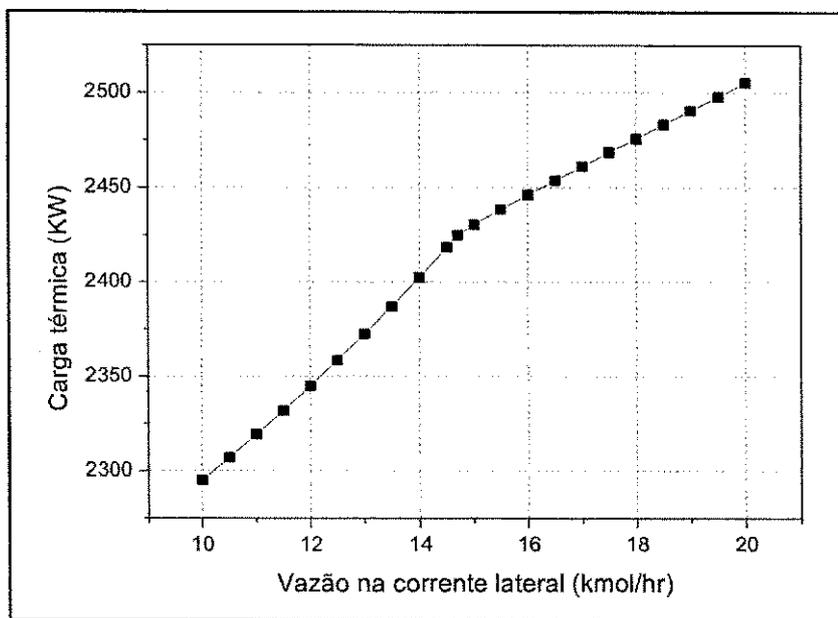
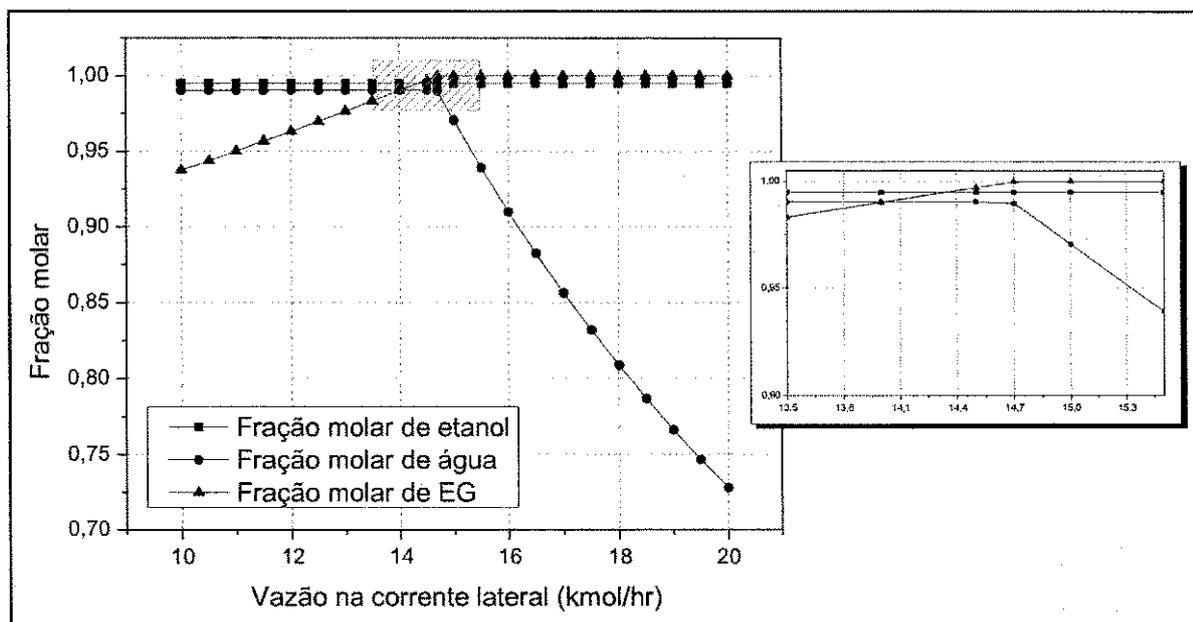


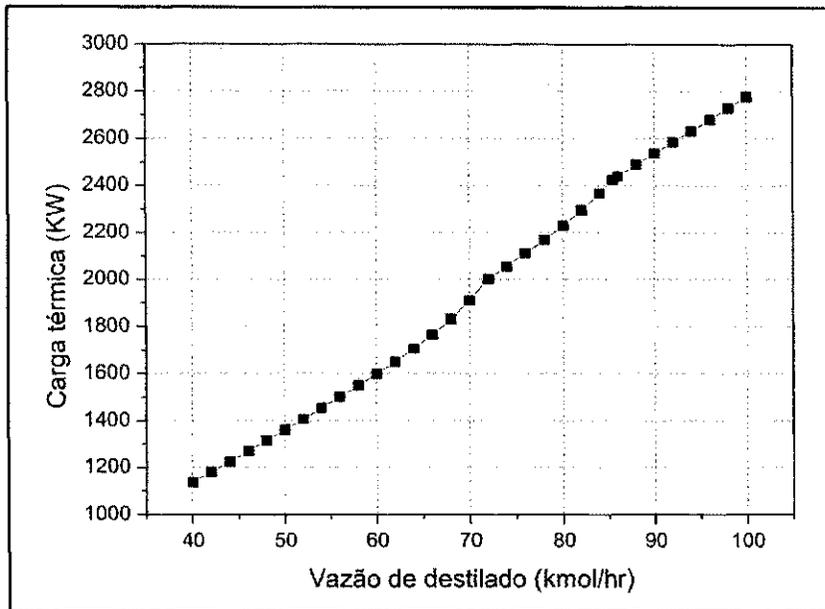
Figura 23 - Efeito da variação da vazão de retirada lateral sobre as frações molares de etanol, água e etileno glicol nas correntes de saída.



6.6. Variação na vazão do destilado

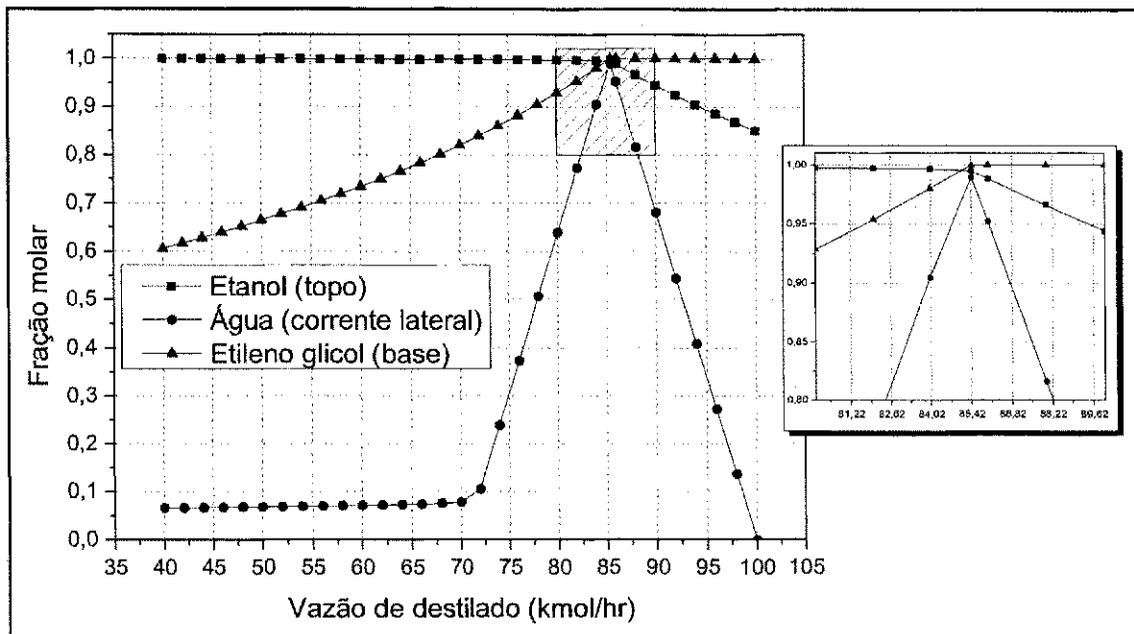
A Figura 24 apresenta o comportamento da carga térmica do refeedor com a variação da vazão de destilado da coluna. Para esta análise, variou-se a vazão de destilado em um intervalo entre 40 e 100 kmol/hr.

Figura 24 - Efeito da variação da vazão de destilado sobre a carga térmica do refeedor.



O resultado mostra que a carga térmica aumenta com o aumento da vazão de destilado, como pode ser visto na Figura 24. A Figura 25 mostra que as frações molares de etanol, água e etileno glicol apresentaram comportamentos bastante diferentes sob a influência da vazão de destilado. Partindo da vazão de destilado a 40 kmol/hr, esta deve aumentar para que a composição de água na corrente lateral e etileno glicol na base atinjam suas especificações. Já a fração molar de etanol no topo permanece praticamente constante até a vazão de solvente atingir o valor de 85,4 kmol/hr. Ao atingir este valor (área hachurada da Figura 25), os três componentes alcançam as suas especificações. Se a vazão de destilado continuar aumentando após 85,4 kmol/hr, a fração molar de etileno glicol na base atingirá o valor máximo de 100% se tornando constante e correrá uma queda brusca na fração molar de etanol e água.

Figura 25 - Efeito da variação da vazão de destilado sobre as frações molares de etanol, água e etileno glicol nas correntes de saída.



7. OTIMIZAÇÃO

A otimização, diferentemente da análise de sensibilidade, analisa todas as variáveis simultaneamente em busca dos valores ótimos que proporcionem o menor consumo energético. Uma vez definida a função objetivo e as restrições, as variáveis razão de refluxo, vazão de solvente, vazão de destilado e vazão do prato de retirada lateral serão variados até que se chegue ao valor mínimo da função objetivo.

O procedimento de otimização foi executado utilizando-se a ferramenta *ModelAnalysis Tools/Optimization* do *AspenPlusTM*, que utiliza o método de Programação Quadrática Sequencial (SQP) para a busca do ponto ótimo. A função objetivo J foi definida como sendo a razão entre a carga térmica do refeedor (Q_r) e o etanol retirado no topo da coluna (D). Como restrições, fixou-se a fração molar de etanol em 0,995 no topo (x_D^{etoh}), fração molar de etilenoglicol na base em 0,999 (x_B^{eg}) e para a corrente de retirada lateral fixou-se a fração molar de água de 0,990 (y_S^{wt}). Matematicamente tem-se:

Função objetivo a ser minimizada:

$$\min J = \frac{Q_r}{D} \quad (7)$$

Sujeito a:

$$x_D^{etoh} \geq 0,995 \quad (8)$$

$$x_B^{eg} \geq 0,999 \quad (9)$$

$$y_S^{wt} \geq 0,990 \quad (10)$$

O etilenoglicol recuperado na base deve ser o mais puro possível visto que este retorna para o misturador via reciclo para realimentar a coluna de extração.

As variáveis manipuladas utilizadas para otimização estão aqui representadas por VS (vazão de entrada de solvente), R (razão de refluxo), D (vazão de destilado), SS (vazão da corrente lateral) EAS (estágio de alimentação do solvente), EAA (estágio de alimentação do azeótropo) e ERL (estágio da corrente de retirada lateral). Para cada uma destas variáveis foi estabelecido um intervalo dentro do qual o método de otimização encontraria o valor ótimo.

Primeiramente, utilizando a ferramenta *ModelAnalysis Tools/Optimization* foi feito procedimento de otimização com as variáveis VS, R, D e SS.

Tabela 4 - Resultado da otimização.

Variável	Valor inicial	Valor final
Vazão de solvente (kmol/hr)	70,00	71,53083
Vazão de destilado (kmol/hr)	85,43	85,41754
Vazão da corrente lateral (kmol/hr)	14,7	14,64808
Razão de refluxo	0,85	0,809421
Carga térmica do refeedor (kW)	2425,236	2393,549
Função objetivo J (kW/kmol)	---	28,02175

Como pode ser visto na Tabela 4, a otimização envolvendo apenas as variáveis VS, R, D e SS proporcionou uma redução de apenas 1,3% na carga térmica do refeedor.

Por se tratarem de variáveis discretas, as posições dos estágios de alimentação e retirada lateral tiveram seus valores ótimos definidos utilizando a ferramenta de análise de sensibilidade *ModelAnalysis Tools/Sensitivity* do *AspenPlusTM*, uma vez que a ferramenta de otimização do *AspenPlusTM* converge apenas para variáveis contínuas. A posição de alimentação do solvente variou do prato 3 ao 10; a posição da alimentação do azeótropo variou do prato 11 ao 19; a posição do prato de retirada lateral variou do prato 18 ao 22. Uma matriz gerada pelo Aspen Plus forneceu o resultado da análise de sensibilidade e esta foi exportada para o software *Microsoft Excel 2010* onde foi aplicada a ferramenta *Classificar e Filtrar* para que se pudesse filtrar os resultados em relação as restrições. Após excluir os resultados que não atendiam as restrições, foi possível obter novos valores ótimos para todas as variáveis manipuladas, incluindo as posições dos estágios de alimentação do azeótropo (EAA) e solvente (EAS), bem como a posição da corrente de retirada lateral (ERL), que fornecem a menor carga térmica. Após a realização do procedimento de otimização manipulando as sete variáveis, conseguiu-se uma redução de 8,6% na carga térmica do refeedor.

A Tabela 5 apresenta o resultado final da otimização, onde se pode observar que as variáveis que tiveram maior grau de variação foram a razão de refluxo (R), seguido pela vazão de solvente (VS).

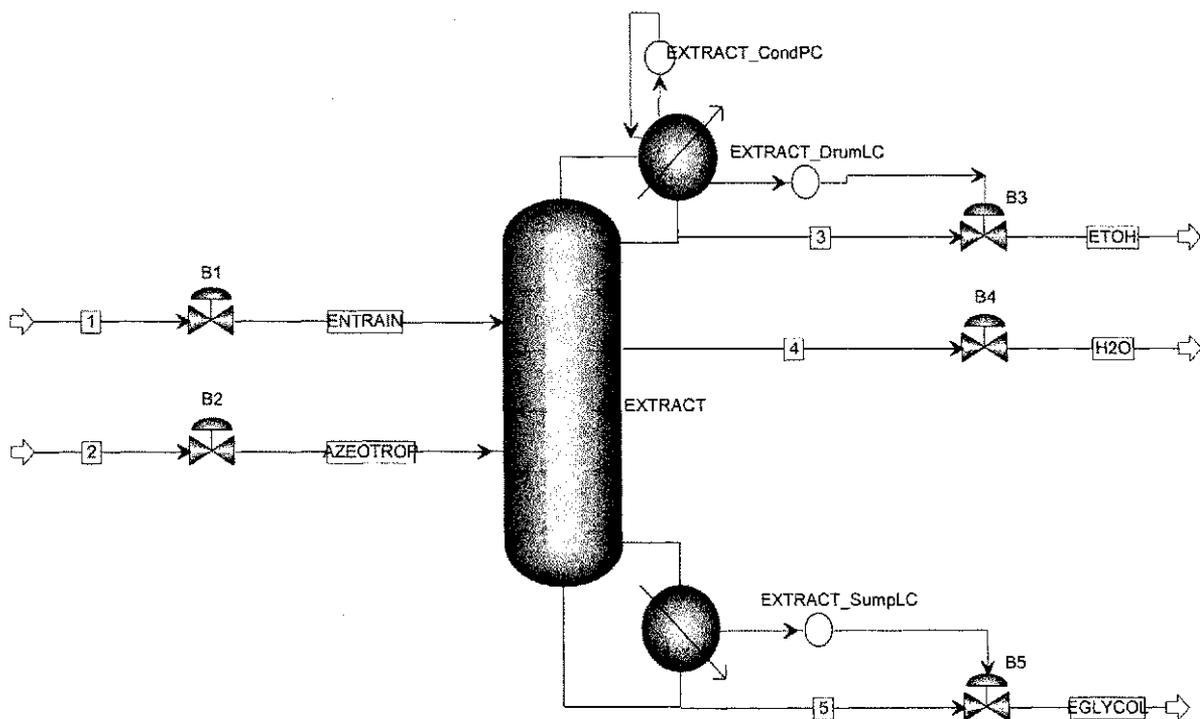
Tabela 5 - Resultado final da otimização.

Variável	Valor inicial	Valor final
Vazão de solvente (kmol/hr)	70,00	66,99134
Vazão de destilado (kmol/hr)	85,43	85,41963
Vazão da corrente lateral (kmol/hr)	14,7	14,68864
Razão de refluxo	0,85	0,644136
Estágio de alimentação do azeótropo	13	12
Estágio de alimentação do solvente	5	3
Estágio da corrente de retirada lateral	19	19
Carga térmica do refeedor (kW)	2425,236	2215,354
Função objetivo J (kW/kmol)	---	25,93495

8. SIMULAÇÃO NO REGIME TRANSIENTE

Este estudo foi realizado com o objetivo de avaliar dinamicamente o efeito das principais variáveis do processo (vazão de solvente, vazão de refluxo, vazão de retirada lateral, vazão de destilado e composição da alimentação azeotrópica) sobre a temperatura e composições das correntes de saída. Trata-se de um estudo preliminar que poderá servir como base para a implementação de um sistema de controle. As condições iniciais utilizadas foram as determinadas na etapa de otimização (Tabela 5). Distúrbios foram aplicados no tempo igual a 2 horas, com alterações nos valores iniciais das variáveis em 5% para maior e menor valor. A coluna extrativa simulada em estado estacionário no *AspenPlusTM* foi exportada para o software *Aspen Plus DynamicsTM*, sendo salvo como o tipo *FlowDrivenDynSimulation*. A Figura 26 mostra a coluna extrativa implementada, onde foram mantidos os controladores de nível do condensador e refeedor e pressão no topo. Com os resultados gerados, foram plotados gráficos das composições e temperaturas das correntes de saída versus tempo.

Figura 26 - Coluna extrativa implementada no AspenDynamicsTM



8.1. Distúrbio na Vazão de Solvente

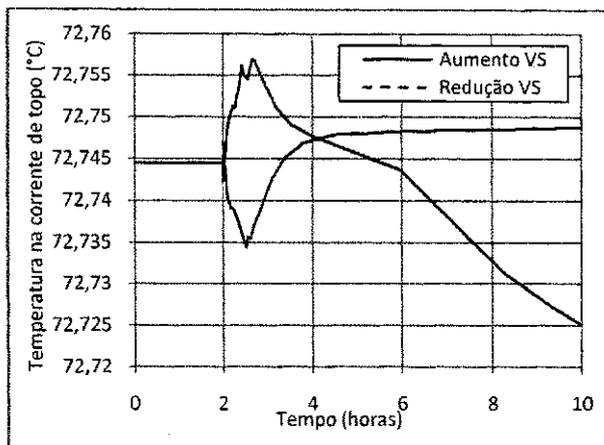
Os resultados do efeito da vazão de solvente podem ser vistos na Figura 27. As Figuras 27a, 27c e 27e mostram o comportamento da temperatura no topo, na corrente lateral e na base da coluna, respectivamente, onde se pode ver que o aumento em VS causou redução da temperatura na base, enquanto que no topo e na corrente lateral praticamente não houve alteração. O aumento da quantidade de solvente no interior da coluna, com a carga térmica do refulvador mantida fixa, fez com que a temperatura na base da coluna reduzisse.

A redução do fluxo de solvente ocasionou um aumento da temperatura no topo e em seguida a temperatura passou a cair, no entanto o grau de variação em relação ao valor inicial é bastante pequeno. Na corrente lateral, a temperatura manteve-se praticamente inalterada até o tempo em torno de 3 horas, em seguida a temperatura passou a subir significativamente. Já na corrente de base houve um pequeno aumento da temperatura. A menor quantidade de solvente proporciona o aumento da temperatura ao longo da coluna uma vez que a carga térmica é mantida fixa e esta se torna elevada para vaporizar uma menor quantidade de líquido no interior da coluna.

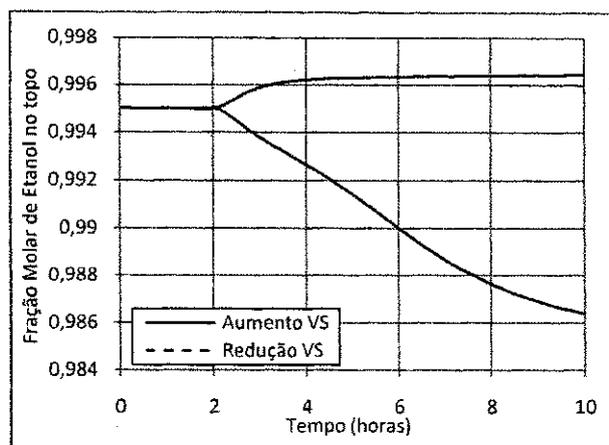
A Figura 27b mostra que o aumento em VS também causou o aumento na fração molar de etanol no topo. Como o etilenoglicol é o agente separador da mistura azeotrópica etanol-água, quanto maior for a quantidade de etilenoglicol, maior será a separação e conseqüentemente, maior a pureza de etanol no topo. No entanto este aumento ocasionou a redução da fração molar de água e etilenoglicol na corrente lateral e na base da coluna, respectivamente, como mostram as Figuras 27d e 27f. A redução da fração molar de água na corrente lateral se dá principalmente devido o aumento da fração de etanol nesta corrente. Já na base, a redução da fração molar de etileno glicol se dá devido o aumento da quantidade de água que não foi vaporizada em decorrência da carga térmica ter sido mantida fixa.

Como pode-se observar na Figura 27b, a redução da VS ocasionou a redução da fração molar de etanol no topo. Observa-se na Figura 27d que até o tempo igual a aproximadamente 3 horas houve aumento na fração de água e em seguida passou a cair. A carga térmica tornou-se elevada para vaporizar uma menor quantidade de líquido no interior da coluna, desta forma, além de toda água ser vaporizada, uma quantidade maior de etileno glicol também passou a ser vaporizado, fazendo com que houvesse uma contaminação por etileno glicol na corrente lateral. Observando a Figura 27f, nota-se que a fração molar de etileno glicol atingiu o valor de praticamente 100% após um tempo de aproximadamente 4 horas.

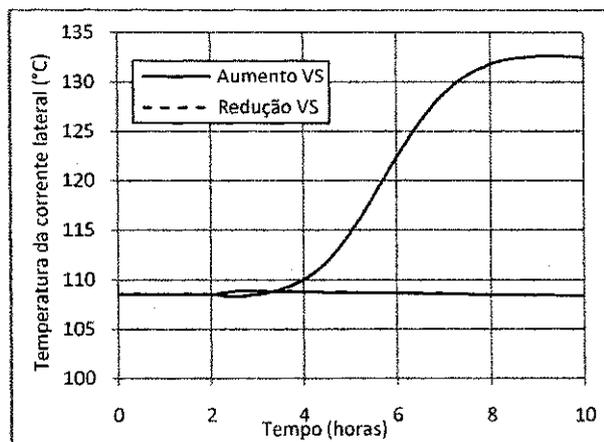
Figura 27 - Efeito da vazão de solvente na temperatura e fração molar no topo (a e b), na corrente lateral (c e d) e na base (e e f).



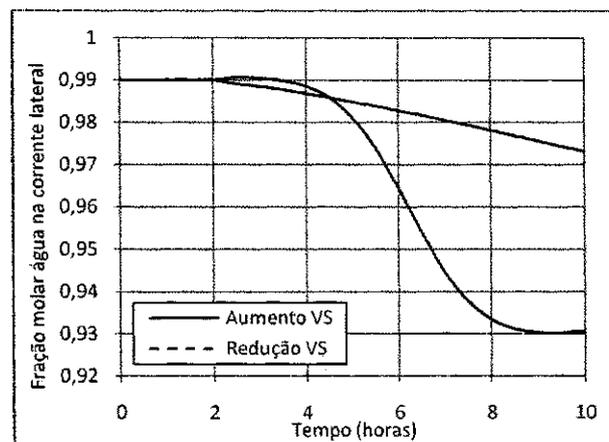
(a)



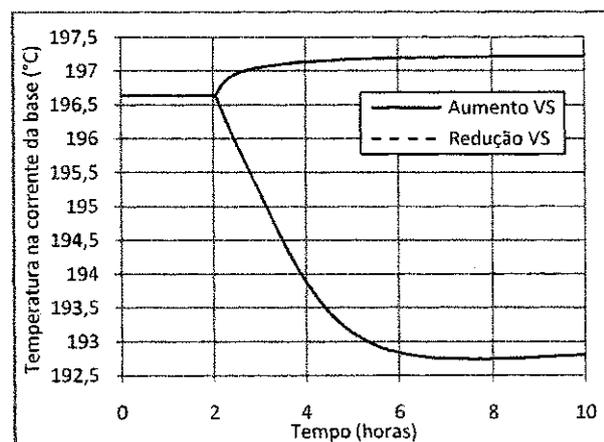
(b)



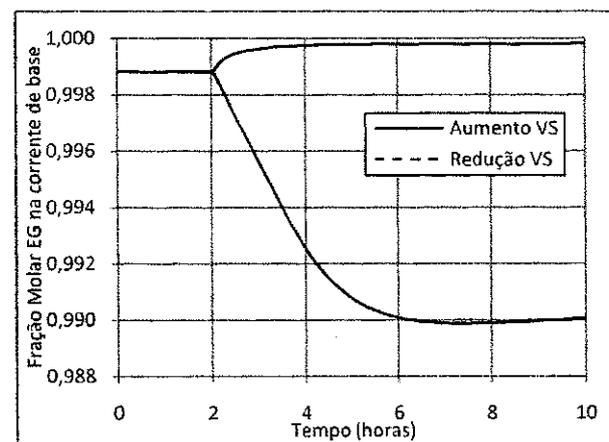
(c)



(d)



(e)



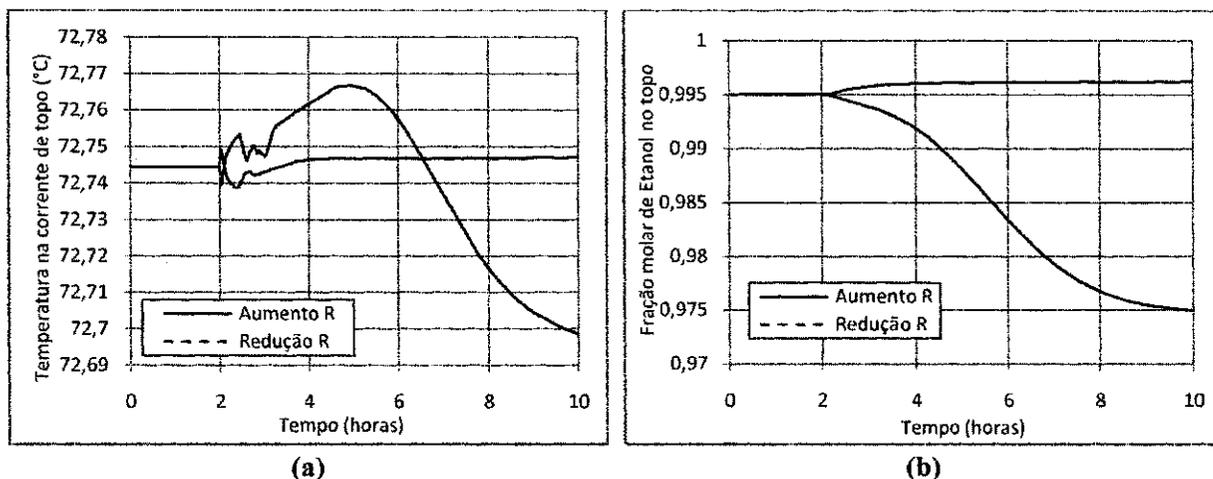
(f)

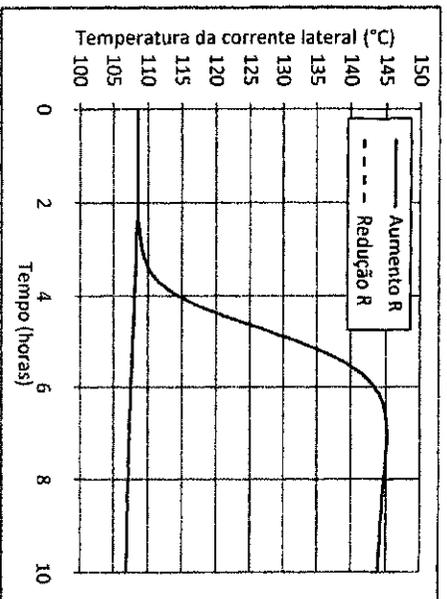
8.2. Distúrbio na Vazão de Refluxo

A Figura 28 mostra os resultados para perturbações na vazão de refluxo (R) da coluna no tempo igual a 2 horas. Comparando os resultados do distúrbio na vazão de solvente com os resultados para distúrbio na vazão de refluxo, nota-se que as curvas apresentam comportamentos semelhantes. A Figura 28a mostra que tanto o aumento quanto a redução na vazão de refluxo ocasionou uma variação desprezível na temperatura da corrente de topo. Já na corrente de base, como mostra a Figura 28e, o aumento em R causou uma queda na temperatura. Isto ocorreu devido ao aumento do caudal no interior da coluna, pois a carga térmica, que é mantida constante, não é suficiente para vaporizar o líquido que desce a coluna. O contrário ocorre com a redução de R. A corrente lateral manteve a temperatura praticamente constante com o aumento do refluxo, no entanto, quando o refluxo foi reduzido, a temperatura passou a crescer bastante após o tempo igual a aproximadamente 3 horas. Este aumento de temperatura é devido o aumento da fração molar de etileno glicol, que tem alto ponto de ebulição, na corrente lateral.

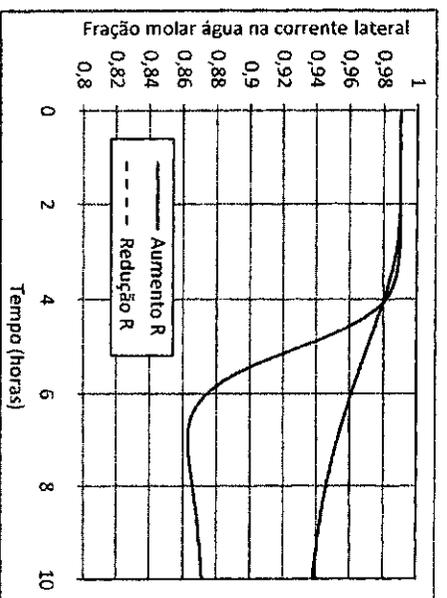
A fração molar de etanol no topo apresentou uma queda com a redução da vazão de refluxo, como mostra a Figura 28b. O aumento na temperatura da base faz com que haja aumento na produção de vapor de água que sobe para o topo da coluna, reduzindo a pureza do etanol. A redução da fração de água na corrente lateral, como mostra a figura 28d, ocorre devido o aumento de etileno glicol nesta mesma corrente. Na base ocorre a elevação da pureza de etileno glicol com a redução da vazão de refluxo.

Figura 28 - Efeito da vazão de refluxo na temperatura e fração molar no topo (a e b), na corrente lateral (c e d) e na base (e e f).

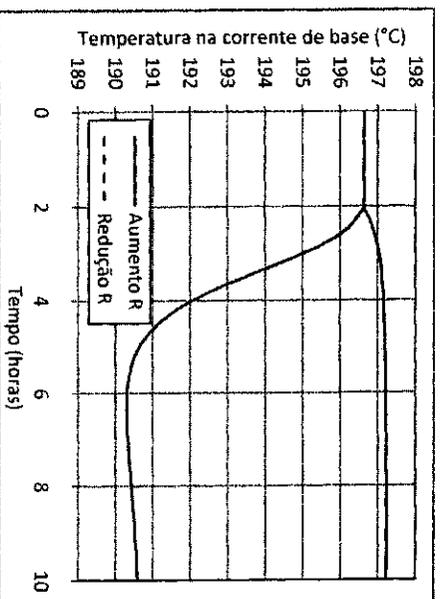




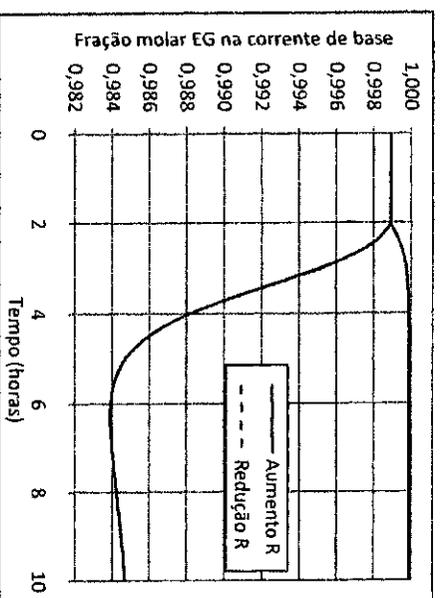
(c)



(d)



(e)



(f)

O aumento na vazão de refluxo causou um pequeno aumento na fração de etanol no topo. Com o aumento do refluxo começou a ocorrer perda de etanol pela corrente lateral, ocasionando a queda da fração molar de água, como pode ser visto na Figura 28d. A Figura 28f mostra que o aumento em R ocasiona uma mudança na fração molar de etileno glicol na base. Isto é ocasionado devido ao aumento de água na base da coluna que não é vaporizada, pois a carga térmica é insuficiente, ocasionando decréscimo na fração molar de etileno glicol.

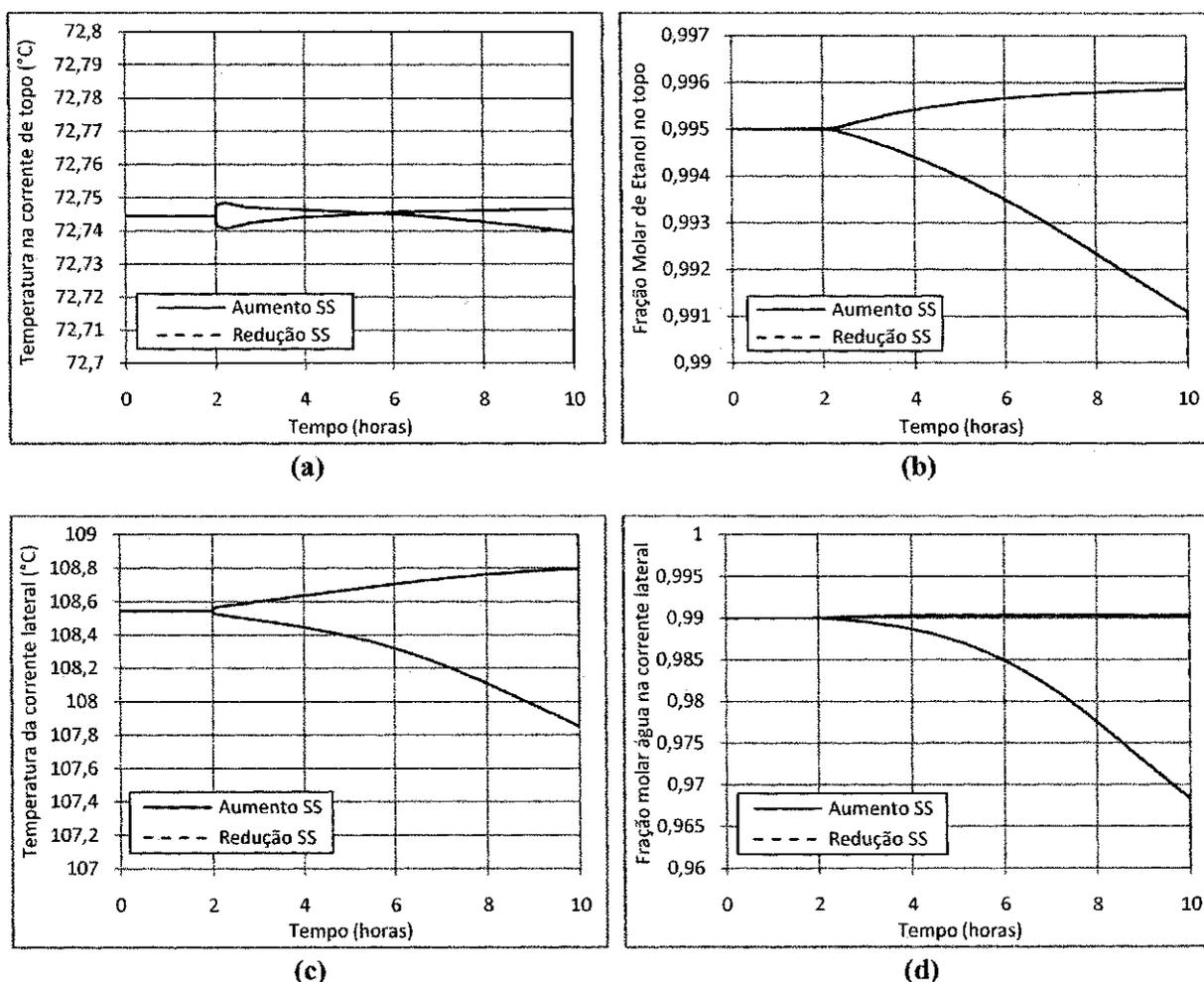
8.3. Distúrbio na Vazão de Retirada Lateral

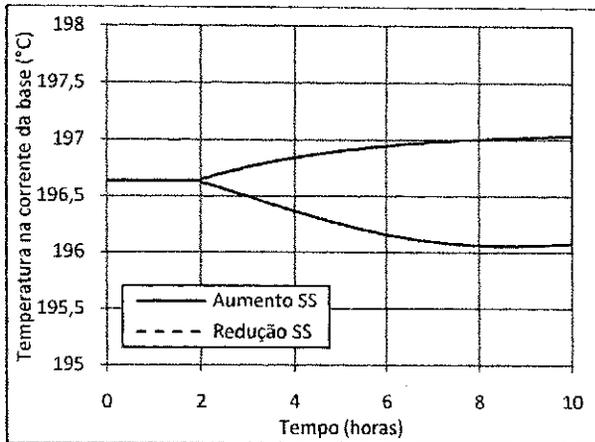
Nas Figuras 29a, 29c e 29e, observa-se que tanto o aumento quanto a redução da vazão de retirada lateral causou alteração da temperatura ao longo da coluna. O aumento da vazão causou a redução na temperatura, enquanto que a redução na vazão ocasionou aumento na temperatura ao longo da coluna.

Observa-se na Figura 29b que o aumento da vazão ocasionou elevação na pureza de etanol. A função da corrente lateral é retirar vapor de água da coluna, portanto, o aumento da vazão faz com que suba menos vapor na coluna, reduzindo a fração molar de água no topo. O aumento da vazão ocasionou um aumento na fração molar de etanol na corrente lateral, consequentemente, a fração molar de água reduziu, como se pode ver na Figura 29d. A fração molar de etilenoglicol na base também reduziu com o aumento da vazão da corrente lateral, no entanto esta redução foi bastante pequena, como se pode ver na Figura 29f.

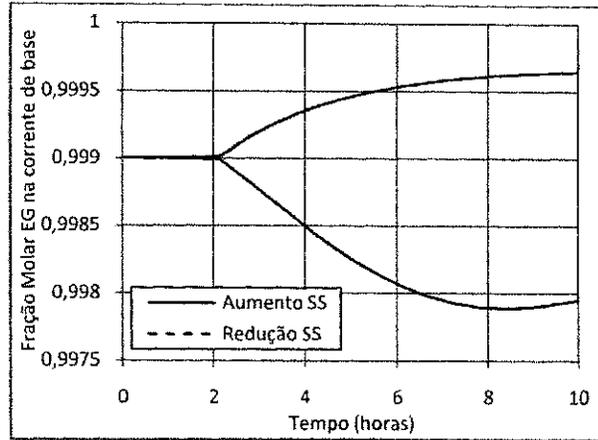
A redução da vazão de retirada lateral aumentou o fluxo de vapor de água no interior da coluna, ocasionando contaminação no topo, como se observa na Figura 29b. A Figura 29f mostra que a fração molar de etileno glicol na corrente da base aumentou após a redução da vazão.

Figura 29 - Efeito da vazão de retirada lateral na temperatura e fração molar no topo (a e b), na corrente lateral (c e d) e na base (e e f).





(e)



(f)

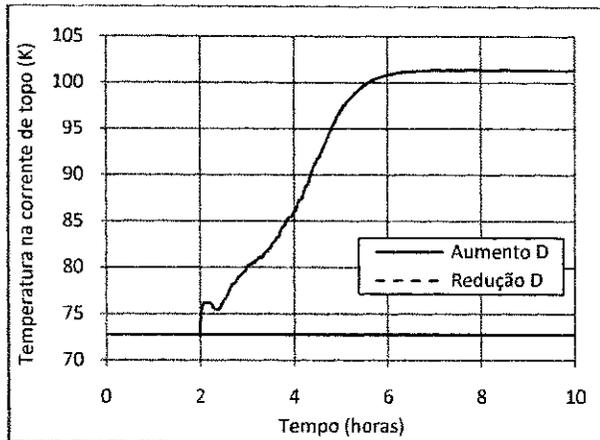
8.4. Distúrbio na Vazão de Destilado

A Figura 30 apresenta os resultados do efeito da vazão de destilado na temperatura e frações molares nas correntes de saída da coluna extrativa. O aumento da vazão de destilado resulta na redução da quantidade de líquido dentro da coluna, desta forma, como a carga térmica está fixa, o aumento da variável vazão de destilado ocasiona aumento da temperatura ao longo da coluna, principalmente no topo, Figura 30a e na corrente de retirada lateral, Figura 30c. A presença de maior quantidade de vapor de água no topo é a razão pela qual ocorre esse aumento de temperatura.

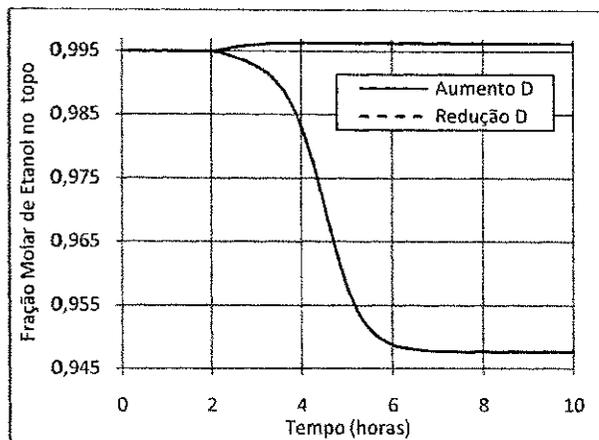
A redução da vazão de destilado causou queda na temperatura na base da coluna, como pode ser visto na Figura 30e. As temperaturas no topo e na corrente lateral não apresentaram variações significantes com a redução da vazão de destilado.

A Figura 30b mostra que o aumento em D ocasionou redução na pureza do etanol. Como a razão de refluxo é função da vazão de destilado, o aumento em D faz com que a razão de refluxo diminua, ocasionando redução da fração molar de etanol no topo. O contrário ocorre com a redução em D, ocasionando aumento na fração molar de etanol no topo. Tanto o aumento quanto a redução da vazão de destilado ocasionam queda na fração molar de água na corrente de retirada lateral. O aumento em D faz com que uma maior quantidade de etileno glicol saia pela corrente lateral, fazendo com que a fração de água reduza. A redução em D ocasiona perda de etanol pela corrente lateral. Na base, o aumento em D ocasiona elevação na pureza de etileno glicol e o contrário ocorre com a redução em D.

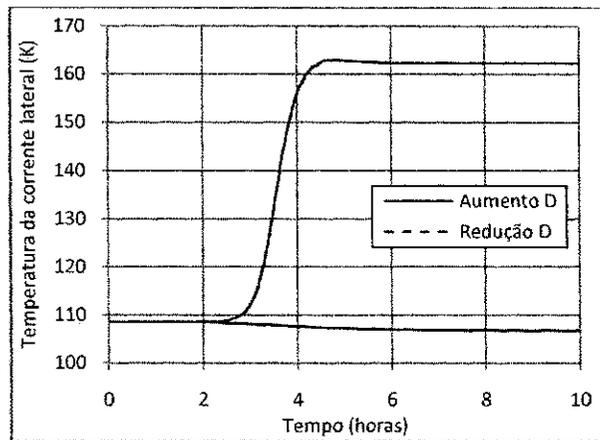
Figura 30 - Efeito da vazão de destilado na temperatura e fração molar no topo (a e b), na corrente lateral (c e d) e na base (e e f).



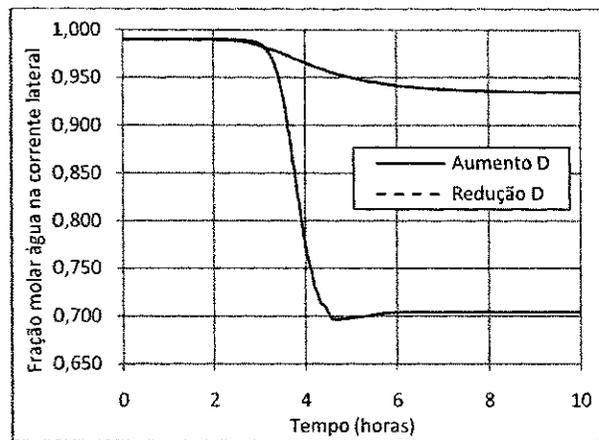
(a)



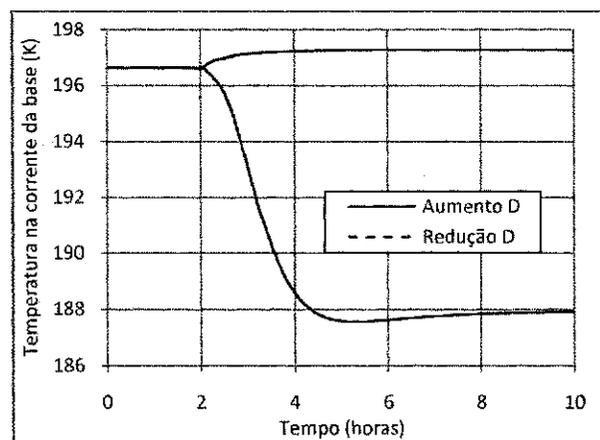
(b)



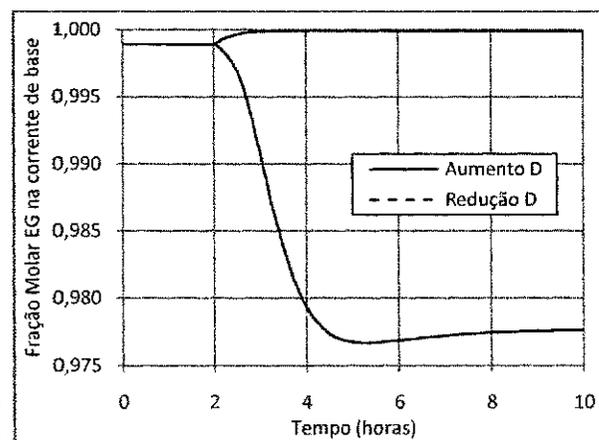
(c)



(d)



(e)



(f)

8.5. Distúrbio na Composição de Alimentação Azeotrópica

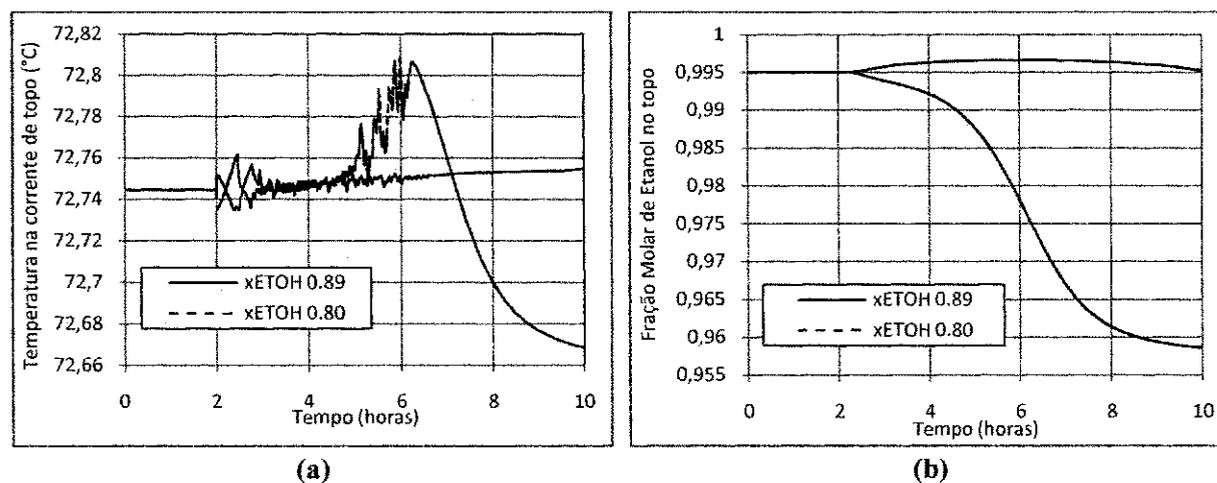
Para analisar dinamicamente o efeito da composição da corrente azeotrópica sobre a temperatura e composição nas correntes de saída da coluna, dois distúrbios foram aplicados na composição da mesma. Na primeira simulação, alterou-se a fração molar de etanol de 0,85 para 0,89 e em outra simulação, a fração molar de etanol foi reduzida de 0,85 para 0,80. A Figura 31 apresenta os resultados destas simulações.

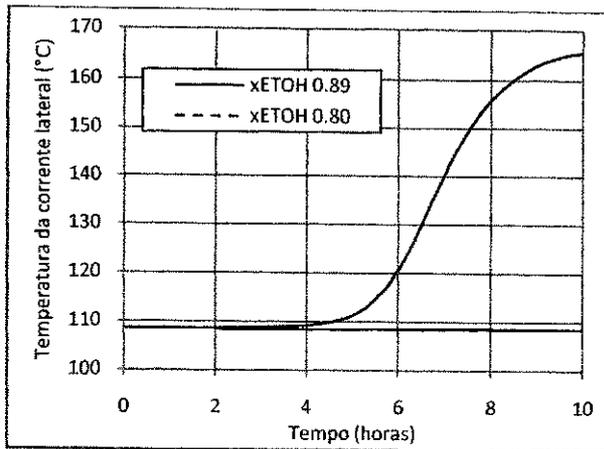
Observando a Figura 31a, nota-se que tanto o aumento quanto a redução da fração de etanol na corrente de alimentação azeotrópica não ocasionam alterações consideráveis na temperatura do topo. A Figura 31b mostra que a fração molar de etanol no produto de topo aumenta quando a fração de etanol na corrente de alimentação azeotrópica aumenta. Isto ocorre devido a menor quantidade de água no interior da coluna.

Na corrente lateral houve um aumento de temperatura quando a fração de etanol da corrente azeotrópica foi reduzida, como mostra a Figura 31c. O aumento da fração de etanol, que é um componente de baixo ponto de ebulição, no interior da coluna, ocasionou esse aumento de temperatura, uma vez que a carga térmica foi mantida fixa. A corrente de base também apresentou o mesmo comportamento, como pode ser visto na Figura 31e.

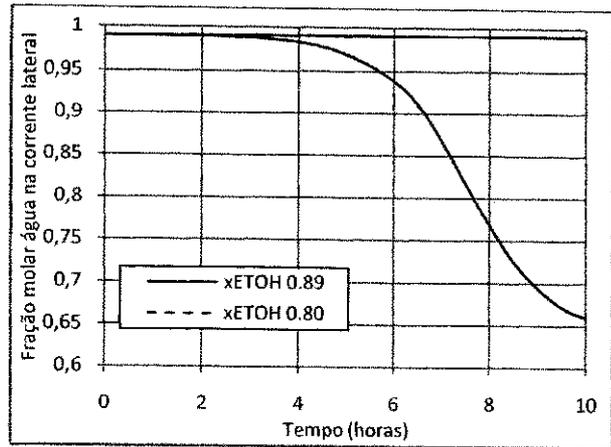
O aumento da fração molar de etanol na alimentação da corrente azeotrópica ocasionou redução da fração molar de água na base da coluna e como consequência houve elevação da pureza de etileno glicol na base, como pode ser visto na Figura 31f.

Figura 31 - Efeito da composição de alimentação azeotrópica na temperatura e fração molar no topo (a e b), na corrente lateral (c e d) e na base (e e f).

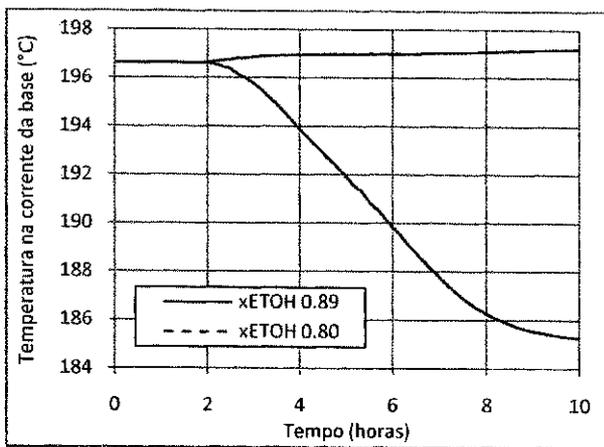




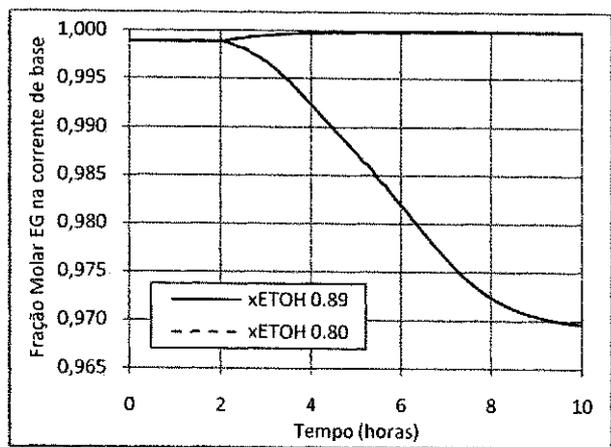
(c)



(d)



(e)



(f)

9. CONCLUSÕES

Através da análise de sensibilidade foi possível enxergar como as variáveis do processo influenciam nas especificações de produto da coluna e na carga térmica do refeedor. As variáveis que mais influenciaram na carga térmica foram a razão de refluxo e a vazão de alimentação do solvente.

Devido a necessidade de se atingir as especificações nas três correntes de saída com um elevado grau de pureza, o intervalo entre o menor e maior valor para cada variável da análise de sensibilidade necessário para se atingir as especificações tornou-se pequeno. As variáveis posição do prato de retirada lateral, vazão de corrente lateral e vazão de destilado apresentaram apenas um valor, cada uma, para que se fosse possível atingir as especificações das correntes de saída.

Ao utilizar esta nova configuração, as composições da corrente lateral e corrente de base são tão importantes quanto à composição no topo onde o etanol, produto de interesse, é retirado.

Os valores otimizados das variáveis estão próximos dos valores da condição inicial. As variáveis mais impactantes para que fosse possível uma redução de 8,6% no consumo de energia do refeedor foram a razão de refluxo e as posições das correntes de alimentação do solvente e azeótropo.

Com o estudo dinâmico é possível investigar a eficiência das variáveis para que se possa definir um sistema de controle para coluna extrativa. Praticamente todas as variáveis causaram modificações significativas nas composições das correntes de saída após a aplicação do distúrbio. Observou-se que todas as variáveis que sofreram distúrbio, exceto vazão de destilado, não causaram mudança significativa na temperatura do topo. Na corrente lateral e na base da coluna se observaram mudanças significativas na temperatura.

10.SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Desenvolver um sistema de controle para o sistema;
2. Avaliar o sistema do ponto de vista energético e ambiental utilizando outros tipos de solvente, por exemplo, o glicerol;
3. Realizar estudo econômico do sistema otimizado;
4. Avaliar o efeito do número de estágios da coluna sobre a carga térmica;
5. Uso de destilação extrativa termicamente acoplada para minimizar perda de solvente;

11. BIBLIOGRAFIA

ALLIET-GAUBERT, M. A., GERBAUD, V., JOULIA, X., SERE PEYRIGAIN, P. and PONS, M. Simulation Analysis of an Industrial Heterogeneous Azeotropic Distillation Column for Control Using Operating paths, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000.

BEKIARIS, N., MESKI, G.A. and MORARI, M. Multiple Steady State in Heterogeneous Azeotropic Distillation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 1994.

BRITO, R. P. Processo de Destilação Extrativa: Modelagem Dinâmica, Simulação e Avaliação de Nova Configuração, Tese de Doutorado, Unicamp, 1997.

EMHAMED, A. M., CZUCZAI, B., REV, E. and LELKES, Z. Analysis of Extractive Distillation with Mathematical Programming, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 9983–9995, 2008.

FIGUEIRÊDO, M. F., GUEDES, B. P., de ARAÚJO, J. M. M., VASCONCELOS, L. G. S., BRITO, R. P. Optimal Design of Extractive Distillation Columns A Systematic Procedure Using a Process Simulator. *Chemical Engineering Research & Design*, 2010.

GHAEE, A., SOTUDEH-GHAREBAGH, R. and MOSTOUFI, N. Dynamic optimization of the benzene extractive distillation unit, 25, 04, 765 - 776, 2008.

GIL, I. D., BOTÍA, D. C., ORTIZ, P. and OSCAR F. SANCHEZ, O. F. Extractive Distillation of Acetone/Methanol Mixture Using Water as Entrainer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 4858–4865, 2009.

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

HENLEY, E. J., SEADER, J. D. *Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering*, Wiley, 1981.

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

LANGSTON, P, HILAL, N., SHINGFIELD, S. and WEBB, S. Simulation and optimization of extractive distillation with water as solvent, *Chemical Engineering and Processing* 44, 345–351, 2005.

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

LEI, Z., LI, C, LI, Y. and CHEN, B. Separation of acetic acid and water by complex extractive distillation. *Separation and Purification Technology*, 36, 131–138, 2004.

LYNN, S. and HANSON, D. N. Multieffect Extractive Distillation for Separation Aqueous Azeotropes, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des.Dev.*, 24, 1986.

MACIEL, M. R. W. and BRITO, R. P. Evaluation of the Dynamic Behavior of an Extractive Distillation Column for Dehydration of Aqueous Ethanol Mixtures, *Computers and Chem. Engng*, 19, 1995.

MAGNUSSEN, T.M., MICHELSEN, L. and FREDENSLUND, AA. Azeotropic Distillation Using UNIFAC, *Inst. Chem. E. Symp. Ser.*, 56, 4.2, England, 1979.

MEIRELLES, A., WEISS, S. and HERFURTH, H. Ethanol Dehydration by Extractive Distillation, *J. Chem Tech Biotechnol*, 53, 268, 1992.

MUNOZ, R. MONT'ON, J. B., BURGNET, M. C. and TORRE, J. Separation of isobutyl alcohol and isobutyl acetate by extractive distillation and pressure-swing distillation: Simulation and optimization, *Separation and Purification Technology*, 50, 2, 175-183, 2006.

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

PERRY, R. H. and GREEN, D. W. *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, McGraw-Hill, Inc., New York, 1999.

PROKOPAKIS, G. J. and SEIDER, W. D. Dynamic Simulation of Azeotropic Distillation Towers, *AIChE Journal*, 29, 06, 1983.

RAMOS, W. B., GUEDES, B. P., FIGUEIREDO, M. F. AND BRITO, R. P. Dynamics and Control of High Purity Extractive Distillation Using a Single Column, 30th World Exhibition Congress – ACHEMA 2012, 2012.

ROVAGLIO, M and DOHERTY, F. M. Dynamics of Heterogeneous Azeotropic Distillation Columns. *AIChE J*, 36, 1, 1990.

SEADER, J. D., HENLEY, E. J. *Separation Process Principles*. New York: Wiley, 1998.

SERAFIMOV, L. A., FROLKOVA, A. K., and BUSHINA, D. I. Extractive Distillation of Binary Azeotropic Mixtures, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 42, 5, 507–516, 2008.

SONGLIN XU, S. and WANG, H. A new entrainer for separation of tetrahydrofuran–water azeotropic mixture by extractive distillation, *Chemical Engineering and Processing*, 45, 11, 954-958, 2006.

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

WIDAGDO, S. and SEIDER, W. Azeotropic Distillation - Journal Review, *AIChE J.*, 42, 1, 1996.