



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESEMPENHO DA PRIMEIRA E SEGUNDA LEI DA  
TERMODINÂMICA PARA O PROCESSO DE  
DESIDRATAÇÃO DE ETANOL: CONFIGURAÇÕES  
CONVENCIONAIS E ALTERNATIVAS**

**Savana Barbosa Villar Gonçalves**

Campina Grande - PB

**Savana Barbosa Villar Gonçalves**

**DESEMPENHO DA PRIMEIRA E SEGUNDA LEI DA  
TERMODINÂMICA PARA O PROCESSO DE  
DESIDRATAÇÃO DE ETANOL: CONFIGURAÇÕES  
CONVENCIONAIS E ALTERNATIVAS**

Tese de doutorado apresentado ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos exigidos à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

**Orientadores:**

**Dr. Romildo Pereira Brito**

**Dra. Karoline Dantas Brito**

Campina Grande – PB

Dezembro, 2020

G635d

Gonçalves, Savana Barbosa Villar.

Desempenho da primeira e segunda lei da termodinâmica para o processo de desidratação de etanol : configurações convencionais e alternativas / Savana Barbosa Villar Gonçalves. - Campina Grande, 2020. 149 f. : il. Color

Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2020.

"Orientação: Prof. Dr. Romildo Pereira Brito, Profa. Dra. Karoline Dantas Brito".

Referências.

1. Destilação Extrativa. 2. Etanol - Produção. 3. Termodinâmica - Leis. 4. Etanol - Desidratação. I. Brito, Romildo Pereira. II. Brito, Karoline Dantas. III. Título.

CDU 66.048.62(043)

**DESEMPENHO DA PRIMEIRA E SEGUNDA LEI DA  
TERMODINÂMICA PARA O PROCESSO DE  
DESIDRATAÇÃO DE ETANOL: CONFIGURAÇÕES  
CONVENCIONAIS E ALTERNATIVAS**

**Savana Barbosa Villar Gonçalves**

Tese aprovada em: 08 / 12 / 2020

Banca Examinadora:

ROMILDO PEREIRA PEREIRA BRITO:41912675404  
BRITO:41912675404 Date: 2021.01.12 15:14:33  
-03'00'

---

Dr. Romildo Pereira Brito  
Orientador

*Karoline Dantas Brito*

---

Dra. Karoline Dantas Brito  
Orientadora

*Wagner Brandão Ramos*

---

Dr. Wagner Brandão Ramos

*Luiz Gonzaga Sales Vasconcelos*

---

Dr. Luiz Gonzaga Sales Vasconcelos  
Examinador

*Michel François Fossy*

---

Dra. Michel François Fossy  
Examinador

*Gardênia Marinho Cordeiro*

---

Dra. Gardênia Marinho Cordeiro  
Examinadora

Campina Grande – Paraíba

Dezembro/2020

## **Dedicatória**

Ao meu filho Heitor, que nasceu para me ensinar a viver.

## **Agradecimentos**

A Deus, por Seu infinito amor, Suas incontáveis graças, por Sua presença constante, por Sua luz em meio a tantas dificuldades. Nunca vou entender o tamanho do Seu amor por mim. Obrigada por segurar minha mão e escrever a história da minha vida, que será SEMPRE guiada por Ti.

Aos meus pais, Suêlto e Socorro, que durante anos renunciaram seus próprios sonhos para que eu pudesse realizar os meus. Na distância se fizeram presentes e hoje, na presença, são a plateia mais vibrante que eu tenho na vida. Que nossas alegrias continuem sendo divididas e nosso amor multiplicado.

Aquele que está o tempo todo ao meu lado. Aquele que me ensinou a ser família. Aquele que chorou comigo quando achou que não íamos conseguir, mas que me fez acreditar no poder de Deus e da nossa determinação. Os últimos quatro anos nos trouxeram nossos empregos, um filho e nossas duas teses, que tarefa difícil e prazerosa! Meu grande amor Thiago, que os próximos anos sejam tão iluminados como os últimos desde que me casei com você.

A Prof<sup>a</sup> Karoline, pela orientação e competência. Obrigada por resgatar meu ânimo e acreditar em mim.

Aos meus amigos por ser constância em incentivo, por compartilhar bons momentos e amenizar os meus problemas.

Ao meu milagre Heitor, por existir e emanar alegria todos os dias. Inúmeras vezes, após concluir alguma etapa deste trabalho, olhei para você e me encorajei a seguir em frente. Um dia você vai entender por que “mama” e “papa” passavam horas no computador: tudo por você!

Aos colegas da UFCG Campus Pombal, pelo acolhimento e incentivo.

Aos professores da banca examinadora, por me encorajarem a melhorar, a buscar novos desafios, a rever alguns erros.

## Resumo

Este trabalho investiga e compara quatro configurações de destilação para produção de etanol anidro. São dois sistemas convencionais e dois termicamente acoplados a um retificador lateral, onde a diferença entre cada par é a inclusão de uma terceira coluna de separação (concentradora). Com o objetivo de verificar qual configuração é mais eficiente e de menor demanda energética, foram aplicadas a primeira e segunda lei da termodinâmica visando realizar o balanço energético e de disponibilidade, respectivamente. Dessa forma, foram contabilizadas a quantidade e qualidade da energia utilizada, além da identificação das fontes de irreversibilidades dos processos. Foram comparados os perfis do balanço de disponibilidade (trabalho perdido, trabalho equivalente e eficiência termodinâmica) e o consumo energético para os quatro sistemas otimizados com e sem integração térmica. A análise da eficiência termodinâmica de acordo com a 2ª lei foi realizada para o processo global. Os resultados sugerem que a configuração convencional com três colunas e integração térmica é o processo mais sustentável exergeticamente para produção de etanol anidro. Já a configuração termicamente acoplada com duas colunas é a que apresenta o menor consumo energético. Realizou-se a análise do perfil de perdas exergéticas em cada coluna das quatro configurações e verificou-se que para todos os casos passíveis de otimização, após mudanças na temperatura e localização da alimentação de determinadas correntes, se conseguiu minimizar perda de exergia e consumo energético e maximizar eficiência, sendo possível afirmar que o trinômio perda de exergia/consumo energético/eficiência termodinâmica tem correlação direta quando a análise é feita dentro da mesma configuração. A principal conclusão desse trabalho é que só é correto correlacionar eficiência da segunda lei e consumo energético para o processo global quando se leva em consideração também as variações da função de disponibilidade e temperatura da fonte quente (refervedor) ao comparar diferentes processos de separação.

**Palavras-chave:** eficiência, trabalho perdido, trabalho mínimo, segunda lei, destilação extrativa.

## Abstract

This work investigates and compares four distillation configurations for the production of anhydrous ethanol. There are two conventional systems and two thermally coupled to a side rectifier, where the difference between each pair is the inclusion of a third separation column (concentrator). In order to verify which configuration is more efficient and with less energy demand, the first and second laws of thermodynamics were applied in order to carry out the energy and availability balance, respectively. In this way, the quantity and quality of the energy used were counted, in addition to the identification of the sources of irreversibilities of the processes. We compared the profiles of the availability balance (lost work, equivalent work and thermodynamic efficiency) and energy consumption for the four optimized systems with and without thermal integration. The analysis of thermodynamic efficiency according to the 2nd law was performed for the global process. The results suggest that the conventional configuration with three columns and thermal integration is the most exergetically sustainable process for the production of anhydrous ethanol. The thermally coupled configuration with two columns is the one with the lowest energy consumption. We carried out an analysis of the profile of exergetic losses in each column of the four configurations and we found that for all cases subject to optimization, after changes in the temperature and location of the supply of certain currents, it was possible to minimize loss of exergy and energy consumption. and maximize efficiency, being possible to affirm that the trinomial loss of exergy / energy consumption / thermodynamic efficiency has a direct correlation when the analysis is made within the same configuration. The main conclusion of this work is that it is only correct to correlate efficiency of the second law and energy consumption for the global process when also taking into account the variations in the function of availability and temperature of the hot source (reboiler) when comparing different separation processes.

**Keywords:** efficiency, lost work, minimum work, second law, extractive distillation.



## Lista de Figuras

<b>Figura 1</b> - Fluxograma simplificado do processo de destilação extrativa convencional.....	26
<b>Figura 2</b> - Ilustração de um processo de destilação com colunas convencionais (a, b) e não convencionais (c, d, e, f) sequências para a separação de misturas ternárias.....	28
<b>Figura 3</b> - Destilação extrativa convencional (a) e Destilação extrativa termicamente acoplada a um retificador lateral (b).....	29
<b>Figura 4</b> - Alternativas para a separação de misturas etanol-água por destilação extrativa: (a) sequência de destilação extrativa convencional; (b) sistema termicamente acoplado a um retificador lateral. c) sistema DWC. ....	29
<b>Figura 5</b> - Irreversibilidades de um processo. ....	31
<b>Figura 6</b> - Black-box considerado neste trabalho. ....	34
<b>Figura 7</b> - Correntes para balanço exergetico em cada estágio da coluna.....	44
<b>Figura 8</b> - Representação esquemática de andar de equilíbrio de coluna de destilação, onde j representa o andar e i o componente. ....	51
<b>Figura 9</b> - Fluxograma de duas colunas para destilação extrativa de etanol. ....	58
<b>Figura 10</b> - Fluxograma de três colunas para destilação extrativa de etanol.....	58
<b>Figura 11</b> - Fluxograma de duas colunas usando uma TCEDS-SR para destilação extrativa de etanol. ....	59
<b>Figura 12</b> - Fluxograma de três colunas usando uma TCEDS-SR para destilação extrativa de etanol. ....	59
<b>Figura 13</b> - Exergia Física, Química e Total em função da fração de etanol. ....	63
<b>Figura 14</b> - Exergia Física em função da fração de etanol. ....	63
<b>Figura 15</b> - Procedimento de otimização operacional através da ferramenta <i>Design Specification</i> do Aspen Plus®. ....	64
<b>Figura 16</b> - Procedimento de otimização operacional através da ferramenta <i>Sensitivity Analysis</i> do Aspen Plus®. ....	65
<b>Figura 17</b> - Exemplo da matriz de resultados no Aspen Plus®.....	68
<b>Figura 18</b> - Análise de sensibilidade no teor de solvente para o sistema convencional com duas colunas (CS): consumo energético e eficiência termodinâmica.....	70
<b>Figura 19</b> - Análise de sensibilidade no teor de solvente para o sistema convencional com três colunas (CS+C): consumo energético e eficiência termodinâmica. ....	70

<b>Figura 20</b> - Análise de sensibilidade no teor de solvente para o sistema termicamente acoplado com duas colunas (TCS): consumo energético e eficiência termodinâmica. ....	70
<b>Figura 21</b> - Análise de sensibilidade no teor de solvente para o sistema termicamente acoplado com três colunas (TCS+C): consumo energético e eficiência termodinâmica. ....	70
<b>Figura 22</b> - Avaliação do trabalho perdido. ....	74
<b>Figura 23</b> - Avaliação do trabalho equivalente. ....	74
<b>Figura 24</b> - Perfis de perdas de exergia para mudança no estágio de alimentação da corrente SFEED para a CS: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação. ....	77
<b>Figura 25</b> - Perfis de perdas de exergia para mudança no estágio de alimentação da corrente SOLVENT para a CS: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação. ....	78
<b>Figura 26</b> - Perfis de perdas de exergia para mudança no estágio de alimentação da corrente EG-H <sub>2</sub> O para a CS: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação. ....	79
<b>Figura 27</b> - Perfis de perdas de exergia para mudança na temperatura de alimentação da corrente FEED para a CS: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação. ....	80
<b>Figura 28</b> - Perfis de perdas de exergia para mudança na temperatura de alimentação da corrente SOLMKUP para a CS: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação. ....	81
<b>Figura 27</b> - Perfis de perdas de exergia para mudança no estágio de alimentação da corrente SFEED para a CS+C: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação; c) Coluna Concentradora. ....	107
<b>Figura 28</b> - Perfis de perdas de exergia para mudança no estágio de alimentação da corrente SOLVENT para a CS+C: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação; c) Coluna Concentradora. ....	108
<b>Figura 29</b> - Perfis de perdas de exergia para mudança no estágio de alimentação da corrente EG-H <sub>2</sub> O para a CS+C: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação; c) Coluna Concentradora. ....	109
<b>Figura 30</b> - Perfis de perdas de exergia para mudança no estágio de alimentação da corrente H <sub>2</sub> O-ETOH para a CS+C: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação; c) Coluna Concentradora. ....	110
<b>Figura 31</b> - Perfis de perdas de exergia para mudança no estágio de alimentação da corrente SFEED para a TCS: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação. ....	111
<b>Figura 32</b> - Perfis de perdas de exergia para mudança no estágio de alimentação da corrente SOLVENT para a TCS: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação; c) Coluna Concentradora. ....	112

<b>Figura 33</b> - Perfis de perdas de exergia para mudança no estágio de alimentação da corrente SFL para a TCS: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação. ....	113
<b>Figura 34</b> - Perfis de perdas de exergia para mudança no estágio de alimentação da corrente SFEED para a TCS+C: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação; c) Coluna Concentradora.....	114
<b>Figura 35</b> - Perfis de perdas de exergia para mudança no estágio de alimentação da corrente SFL para a TCS+C: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação; c) Coluna Concentradora. ....	115
<b>Figura 36</b> - Perfis de perdas de exergia para mudança na temperatura de alimentação da corrente FEED para a CS+C: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação; c) Coluna Concentradora.....	116
<b>Figura 37</b> - Perfis de perdas de exergia para mudança na temperatura de alimentação da corrente SOLMKUP para a CS+C: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação; c) Coluna Concentradora.....	117
<b>Figura 38</b> - Perfis de perdas de exergia para mudança na temperatura de alimentação da corrente FEED para a TCS: a) Coluna Extrativa, b) Coluna de Recuperação. ....	118
<b>Figura 39</b> - Perfis de perdas de exergia para mudança na temperatura de alimentação da corrente SOLMKUP para a TCS: a) Coluna Extrativa, b) Coluna de Recuperação. ....	119
<b>Figura 40</b> - Perfis de perdas de exergia para mudança na temperatura de alimentação da corrente FEED para a TCS+C: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação; c) Coluna Concentradora.....	120
<b>Figura 41</b> - Perfis de perdas de exergia para mudança na temperatura de alimentação da corrente SOLMKUP para a TCS+C: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação; c) Coluna Concentradora.....	121

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1</b> - Análise exergética de colunas de destilação (Adaptado de Avelar, 2013).....	39
<b>Tabela 2</b> - Restrições de pureza e especificações de cada configuração. ....	56
<b>Tabela 3</b> - Número de estágios para os fluxogramas avaliados.....	60
<b>Tabela 4</b> - Utilidades dos Refervedores.....	61
<b>Tabela 5</b> - Condição operacional ótima de maior eficiência termodinâmica. ....	71
<b>Tabela 6</b> - Condição operacional ótima de maior eficiência termodinâmica utilizando a mesma qualidade de vapor nos refervedores. ....	71
<b>Tabela 7</b> - Condição operacional ótima de maior eficiência termodinâmica para os processos com e sem integração térmica. ....	73
<b>Tabela 8</b> - Consumo específico de energia para diferentes configurações visando à obtenção de etanol anidro. ....	75
<b>Tabela 9</b> - Comparação do consumo de energia para desidratação de etanol (utilizando etilenoglicol como solvente) encontrada na literatura. ....	75
<b>Tabela 10</b> - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança no estágio de alimentação da corrente SFEED para a configuração CS. ....	77
<b>Tabela 11</b> - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança no estágio de alimentação da corrente SOLVENT para a configuração CS. ....	78
<b>Tabela 12</b> - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança no estágio de alimentação da corrente EG-H2O para a configuração CS. ....	79
<b>Tabela 13</b> - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança na temperatura de alimentação da corrente FEED para a configuração CS.....	81
<b>Tabela 14</b> - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança na temperatura de alimentação da corrente SOLMKUP para a configuração CS. ....	81
<b>Tabela 15</b> - Comparação da alteração no estágio de alimentação dos resultados dos casos base e em estudo para as configurações CS, CS+C, TCS e TCS+C. ....	83
<b>Tabela 16</b> - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança no estágio de alimentação da corrente SFEED para a configuração CS+C. ....	107
<b>Tabela 17</b> - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança no estágio de alimentação da corrente SOLVENT para a configuração CS+C. ....	108

<b>Tabela 18</b> - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança no estágio de alimentação da corrente EG-H <sub>2</sub> O para a configuração CS+C. ....	109
<b>Tabela 19</b> - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança no estágio de alimentação da corrente H <sub>2</sub> O-ETOH para a configuração CS+C. ....	110
<b>Tabela 20</b> - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança no estágio de alimentação da corrente SFEED para a configuração TCS. ....	111
<b>Tabela 21</b> - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança no estágio de alimentação da corrente SOLVENT para a configuração TCS. ....	112
<b>Tabela 22</b> - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança no estágio de alimentação da corrente SFL para a configuração TCS. ....	113
<b>Tabela 23</b> - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança no estágio de alimentação da corrente SFEED para a configuração TCS+C. ....	114
<b>Tabela 24</b> - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança no estágio de alimentação da corrente SFL para a configuração TCS+C. ....	115
<b>Tabela 25</b> - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança na temperatura de alimentação da corrente FEED para a configuração CS+C. ....	116
<b>Tabela 26</b> - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança na temperatura de alimentação da corrente SOLMKUP para a configuração CS+C. ....	117
<b>Tabela 27</b> - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança na temperatura de alimentação da corrente FEED para a configuração TCS. ....	118
<b>Tabela 28</b> - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança na temperatura de alimentação da corrente SOLMKUP para a configuração TCS. ....	119
<b>Tabela 29</b> - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança na temperatura de alimentação da corrente FEED para a configuração TCS+C. ....	120
<b>Tabela 30</b> - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança na temperatura de alimentação da corrente SOLMKUP para a configuração TCS+C. ....	121

# Nomenclatura

$E$  - relação de equilíbrio

$F$  - vazão de alimentação

$L$  - vazão de líquido

$M$  - balanço de massa

$N$  - número de estágios

$Q$  - carga térmica

$Q_{RT}$  - carga térmica total

$s$  - somatório das frações molares

$S$  - vazão de solvente

$T$  - temperatura

$x$  - fração do elemento químico na fase líquida

$y$  - fração do elemento químico na fase vapor

$z$  - fração mássica do componente na alimentação

$\phi_i$  - coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na fase vapor

$\gamma_i$  - coeficiente de atividade do componente  $i$  na fase líquida

$\mu$  - potencial químico

$C1$  - coluna extrativa

$C2$  - coluna de recuperação

$C3$  - coluna concentradora

$DWC$  - coluna com parede dividida

$CS$  - configuração convencional com duas colunas

$CS+C$  - configuração convencional com três colunas

$TCS$  - configuração termicamente acoplada com duas colunas

$TCS+C$  - configuração termicamente acoplada com três colunas

$W_s$  - trabalho de eixo

$n$  - fluxo molar

$T_i$  - temperatura absoluta

$T_o$  - temperatura de referência

$T_s$  - temperatura da utilidade  
 $\Delta S_{irr}$  - produção de entropia  
 $W_{eq}$  - trabalho equivalente  
 $W_{min}$  - trabalho mínimo  
 $LW$  - trabalho perdido  
 $B$  - função de disponibilidade  
 $\eta$  - eficiência termodinâmica da segunda lei  
 $h$  - entalpia específica  
 $U$  - energia interna  
 $P$  - pressão  
 $G$  - energia livre de Gibbs  
 $x_{EG}$  - teor de solvente  
 $MV$  - variável manipulada  
 $RR$  - razão de refluxo  
 $RD$  - vazão de destilado  
 $HP$  - vapor de alta pressão  
 $MP$  - vapor de média pressão  
 $LP$  - vapor de baixa pressão

## Subscritos

$i$  - componente  $i$  (1,2,...,C)  
 $j$  - estágio  $j$  (1,2,...,N)  
 $j-1$  - estágio superior  
 $j+1$  - estágio inferior  
 $ETOH$  - etanol  
 $H_2O$  - água  
 $EG$  - etileno glicol  
 $TOP$  - topo  
 $BOT$  - base

## **Siglas e definições**

ELV - Equilíbrio Líquido-Vapor

MESH - Conjunto de equações de balanço de massa (M), relações de equilíbrio (E), somatório das frações molares (S), balanços de energia (H).

NRTL - Non-Random Two Liquid, modelo para o cálculo do coeficiente de atividade

TAC -Total Annual Cost (Custo Anual Total)



# Sumário

<b>Capítulo 1 – Introdução</b> .....	18
<b>1.1 Contextualização</b> .....	18
<b>1.2 Problemática</b> .....	19
<b>1.3 Objetivos</b> .....	20
<b>1.4 Contribuições</b> .....	21
<b>1.5 Organização da Tese</b> .....	21
<b>Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica</b> .....	25
<b>2.1 Destilação Extrativa</b> .....	25
<b>2.2 Acoplamento Térmico de Colunas de Destilação</b> .....	27
<b>2.3 Eficiência Termodinâmica</b> .....	30
<b>2.3.1 Cálculos de Eficiência Termodinâmica</b> .....	31
<b>2.4 Exergia: Escala de Disponibilidade</b> .....	34
<b>2.4.1 Exergia Física</b> .....	35
<b>2.4.2 Exergia associada ao Calor</b> .....	35
<b>2.4.3 Exergia Química</b> .....	36
<b>2.4.4 Análise Exergética de Processos de Separação</b> .....	38
<b>2.5 Aplicação da Análise Exergética na Otimização de Processos</b> .....	39
<b>2.6 Fontes de Irreversibilidades em Colunas</b> .....	41
<b>2.7 Uso do Perfil de Perdas de Exergia na Otimização de Colunas</b> .....	42
<b>Capítulo 3 – Modelagem Matemática</b> .....	46
<b>3.1 Equilíbrio de Fases</b> .....	46
<b>3.2 Modelo Termodinâmico: NRTL</b> .....	48
<b>3.3 Equações MESH</b> .....	49
<b>Capítulo 4 – Metodologia</b> .....	55
<b>4.1 Simulação do processo</b> .....	55
<b>4.2 Cálculo da Eficiência Termodinâmica no Simulador Aspen Plus®</b> .....	60
<b>4.3 Função de disponibilidade e exergia</b> .....	62
<b>4.4 Otimização</b> .....	64
<b>Capítulo 5 – Resultados e Discussões</b> .....	67
<b>5.1 Desempenho Termodinâmico</b> .....	68
<b>5.2 Desempenho energético</b> .....	74
<b>5.3 Perfil de perda exergética</b> .....	76

5.3.1 Mudança no estágio de alimentação .....	76
5.3.2 Mudança na temperatura de alimentação .....	80
5.3.3 Otimização dos resultados do perfil exergético para as configurações CS, CS+C, TCS e TCS+C .....	82
<b>Capítulo 6 – Conclusões e Sugestões Para Trabalhos Futuros.....</b>	<b>86</b>
6.1 Conclusões.....	86
6.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	87
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>88</b>
<b>Apêndice A .....</b>	<b>98</b>
<b>Apêndice B .....</b>	<b>106</b>
<b>Apêndice C .....</b>	<b>122</b>

# Capítulo 1 - Introdução

---

## Capítulo 1 – Introdução

### 1.1 Contextualização

A destilação é uma técnica de separação que consiste na ebulição preferencial dos componentes voláteis de uma mistura, separando-a em dois ou mais produtos de diferentes pontos de ebulição. Entretanto, o consumo de energia que este tipo de processo exige é extremamente alto. Industrialmente, apesar de novos métodos de separação estarem continuamente sendo explorados, a destilação foi e continua sendo a principal etapa de separação utilizada nas indústrias químicas, pois permite obter altas taxas de produtos, além de ampla faixa de aplicação (MOUSSA, 2001).

A comunidade científica vem despertando cada vez mais o interesse no aumento da eficiência energética de processos, tornando a otimização uma ação indispensável. Além disso, estudos recentes e aplicações industriais provaram que avançadas técnicas de integração e intensificação de processos, tais como a utilização das configurações termicamente acopladas (TCS), demanda uma menor quantidade de energia para a separação de misturas (LONG e LEE, 2014).

A termodinâmica permite descrever o comportamento, o desempenho e a eficiência de sistemas que convertem energia de uma forma à outra. O resultado de uma análise energética e termodinâmica determina quanta energia é utilizada em um processo, transferindo e/ou convertendo energia, assim como quantifica a ineficiência dos processos (DINCER e ROSEN, 2007).

O estudo dos parâmetros termodinâmicos, associando simultaneamente a primeira e segunda lei da termodinâmica, torna-se um aliado na busca por configurações que minimizem o consumo final de energia do processo e maximizem a eficiência termodinâmica.

Os artigos na literatura afirmam que eficiências (da segunda lei) de até 50% são alcançadas em sistemas de destilação (DEMIREL, 2006; OSUOLALE & ZHANG, 2016; CHENGLEI et al., 2019). Baseado no conhecimento dos autores do presente trabalho, estas eficiências não ultrapassam os 10%. Esta faixa de valores está de acordo com Seader et al. (2011), Kotas (1985), Nguyen et al. (2014), Kiss et al. (2012). A busca por melhorias nos processos de destilação representa, portanto, a tentativa de esclarecer e de aumentar as baixas eficiências termodinâmicas e os elevados consumos energéticos.

Tradicionalmente, a análise energética, baseada na primeira lei da termodinâmica, é a abordagem utilizada para estimar o desempenho de vários processos de conversão energética

(DADAK et al., 2016). No entanto, a literatura recente aponta o uso de análises baseadas na segunda lei da termodinâmica como mais apropriadas quando comparada às leis de conservação de energia (primeira lei) (DADAK et al., 2016; AGHBASHLO et al., 2016).

Neste cenário, a análise exergética, a qual provém da combinação da primeira e da segunda lei da termodinâmica, merece destaque. Tal abordagem fornece uma medida mais aproximada de como o desempenho real se compara ao ideal e identifica, mais claramente do que a análise de energia, as causas e localização das perdas termodinâmicas (irreversibilidades) (KANOGLU, 2009).

Trabalhos que utilizam a análise exergética abordando a comparação entre diferentes configurações para a produção de etanol anidro e, acima de tudo, explanando de que forma tal ferramenta serve como critério de desempenho termodinâmico tem volume reduzido na literatura. Dessa forma, este trabalho visa aprofundar a aplicação do balanço de exergia (ou disponibilidade) para configurações convencionais e alternativas para a produção de etanol anidro, sendo um dos sistemas propostos, inédito na literatura. Além disso, este estudo visa esclarecer o porquê não se encontra na literatura a explicação para a falta de relação entre o ponto de máxima eficiência termodinâmica (utilizando o balanço de exergia) e de mínimo consumo de energia, quando se comparam diferentes configurações para o mesmo sistema químico.

## 1.2 Problemática

No atual contexto de crise energética e risco de danos irreparáveis ao ambiente, é importante que países em desenvolvimento não baseiem seu planejamento energético somente no aumento da oferta de energia, mas também em práticas focadas na melhor utilização da mesma. Ao reduzirem o consumo final de energia, essas práticas efetivamente aumentam a capacidade já instalada, postergam a necessidade de novos investimentos e prolongam a vida útil das reservas naturais (ABREU, 2013).

Em todos os sistemas que convertem energia, surge o interesse em relação ao seu consumo e eficiência, tornando explícita a necessidade do constante aprimoramento das metodologias e ferramentas que fazem a análise e comparação dos mais diferentes tipos de sistemas sob o ponto de vista da termodinâmica.

A busca por processos mais eficientes e/ou que demandam menos energia tem levado à aplicação da análise energética e exergética, associando as duas leis da termodinâmica concomitantemente. O objetivo desta análise é entender as formas pelas quais os recursos

energéticos se degradam (VALERO, 1994), ou seja, encontrar caminhos para minimizar as irreversibilidades (ineficiências) dos processos.

Utilizar a exergia ou disponibilidade como uma ferramenta de medida da qualidade da energia tornou-se uma aliada na otimização dos processos industriais, uma vez que tal parâmetro comparativo entre sistemas é mais realístico do que a análise baseada apenas na primeira lei da termodinâmica. Em outras palavras, o desempenho energético associado ao exergético aborda informações sobre conservação da energia (primeira lei) e degradação da energia (segunda lei).

Diversos trabalhos na literatura aplicam o balanço de exergia ou de disponibilidade visando avaliar e comparar diferentes processos, porém não encontram relação direta entre consumo energético e eficiência termodinâmica, assim como não se discute o porquê de tal fato. Araújo (2002) e Li (2016) mostram em seu trabalho a relação de eficiência com irreversibilidade para uma mesma configuração, mas o processo mais eficiente não é aquele de menor consumo energético. Demirel (2004) mostra a relação de eficiência com trabalho perdido e perfil de perda na coluna, mas também não aborda a relação eficiência/consumo de energia. Andrade (2019) conclui que consumo de energia não está relacionado à eficiência da segunda lei e sim ao trabalho perdido. Souto (2017) conclui que há relação entre a menor TAC (custo anual total), menor trabalho perdido e maior eficiência da segunda lei. Guerra et al., (2009) avaliaram a relação entre eficiência da segunda lei e consumo energético, considerando uma mesma configuração e utilizando três sistemas químicos diferentes.

É possível perceber que há a ausência de trabalhos na literatura que expliquem a relação entre eficiência da segunda lei e consumo de energia para o mesmo sistema químico utilizando diferentes configurações do processo.

Adicionalmente a avaliação energética e termodinâmica para diferentes configurações, o presente trabalho também avalia sistemas não convencionais para produção de etanol anidro, sendo um destes inédito na literatura.

### **1.3 Objetivos**

A proposta deste trabalho é investigar configurações de destilação propostas na literatura para obter etanol anidro através da análise termodinâmica e energética. Para isso, quatro configurações diferentes são avaliadas: duas convencionais e duas termicamente acopladas a um retificador lateral. Das quatro configurações avaliadas, uma é inédita: sua

concepção surge a partir das configurações propostas por Guerra et al. (2009) – acoplamento térmico – e por Li e Bai (2012) – inclusão da coluna concentradora.

Visando examinar o desempenho das configurações, os seguintes questionamentos são discutidos:

- 1) A inclusão da coluna concentradora garante requisitos mínimos de energia?
- 2) A sequência termicamente acoplada da destilação extrativa é mais atrativa que a sequência convencional do ponto de vista energético e termodinâmico?
- 3) De que forma os cálculos de eficiência termodinâmica da segunda lei ajudam a decidir qual processo é mais eficiente?
- 4) Como a análise do perfil de perdas exergéticas serve como método de otimização?

#### **1.4 Contribuições**

As contribuições da presente tese de doutorado são:

- Apresentar como é a relação entre eficiência da segunda lei, trabalho perdido, trabalho equivalente e consumo energético;
- Comparar diferentes configurações para o mesmo sistema químico;
- Avaliar as vantagens e desvantagens no que tange à eficiência e consumo de energia entre os sistemas convencionais e termicamente acoplados;
- Ressaltar como a análise do perfil exergético (prato a prato) de cada coluna pode contribuir na otimização do processo;
- Discutir de que forma pode-se considerar a exergia ou disponibilidade como um critério único de desempenho quando se compara diferentes configurações.

#### **1.5 Organização da Tese**

Este trabalho está dividido em 6 capítulos, conforme descrito a seguir:

- **Capítulo 1:** Introdução da importância da análise conjunta da primeira e segunda lei da termodinâmica para o processo de desidratação de etanol, sendo aplicada às configurações convencionais e alternativas; definição do escopo do presente trabalho;

- **Capítulo 2:** Revisão bibliográfica sobre os trabalhos relacionados à destilação extrativa, configurações convencionais e alternativas, cálculo de eficiência termodinâmica e aplicações da análise de perdas exergéticas;
- **Capítulo 3:** Descrição da modelagem matemática de colunas de destilação e a termodinâmica do equilíbrio de fases;
- **Capítulo 4:** Descrição metodologia, incluindo informações acerca dos processos e dos procedimentos utilizados;
- **Capítulo 5:** Resultados e discussões da análise termodinâmica, energética e do perfil de perdas exergéticas;
- **Capítulo 6:** Conclusões e futuras contribuições – contém as principais conclusões obtidas e recomendações para futuros trabalhos;
- **Referências** – contém lista de referências bibliográficas utilizadas para desenvolver o trabalho.
- **Apêndices:**
  - **Apêndice A:** Arquivos m-file para cálculo da eficiência termodinâmica.
  - **Apêndice B:** Resultados para a análise de perdas exergéticas ao longo da coluna.
  - **Apêndice C:** Artigo submetido para publicação na revista Chemical Engineering and Processing: Process Intensification.





## **Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica**

---

## Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

Na revisão bibliográfica desta tese um pouco será versado sobre destilação extrativa, abordando trabalhos que tratam da importância do estudo e otimização de processos de separação extrativa. Antes de serem discutidos detalhes das diferentes tecnologias utilizadas para a produção de etanol anidro, será feita uma breve revisão sobre acoplamento térmico de colunas de destilação. Esta revisão se limitará a discutir definições e modelagem matemática da eficiência termodinâmica no seu contexto de função de disponibilidade, assim como abordar a importância do uso do perfil de perdas de exergia na otimização de processos de separação.

### 2.1 Destilação Extrativa

A fim de obter produtos de alta pureza e, portanto, a separação de componentes/cargas, os sistemas de recuperação e separação são etapas indispensáveis nas indústrias. A destilação é a técnica de separação mais comumente usada na indústria química (JIANG et al., 2019). De maneira geral, a destilação extrativa trata-se de um método de separação mais poderoso frente à destilação convencional, envolvendo a adição de um terceiro componente, tornando-se eficaz na separação de misturas azeotrópicas ou de próximos pontos de ebulição.

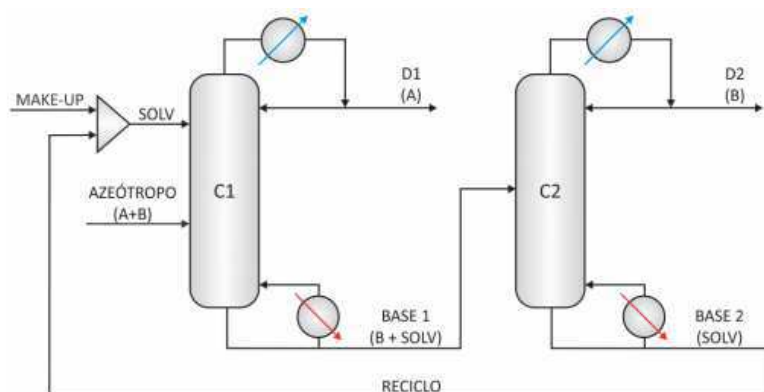
Em escala industrial, a destilação extrativa vem sendo cada vez mais utilizada e se tornado cada vez mais significativa para a engenharia química (LEI et al., 2014). Lee (2000) explicou que esse interesse industrial se desenvolveu na Segunda Guerra Mundial, devido à demanda de tolueno de alta pureza, para fabricação de explosivos e de butadieno, para fabricação de borracha sintética.

A destilação extrativa tem sido amplamente estudada para realizar separações azeotrópicas binária ou ternária. Este processo, geralmente, é operado a pressão atmosférica e pode ser usado para separar misturas insensíveis à pressão (ZHU, 2019).

O fluxograma da Figura 1 exemplifica de maneira generalista a configuração da destilação extrativa composta de duas colunas. A primeira coluna é denominada de extrativa (C1), pois é nela que acontece a separação da mistura azeotrópica na presença do solvente. A segunda coluna realiza a separação de uma mistura convencional, pois um solvente adequado não forma azeótropos com nenhum componente. Esta coluna é chamada de coluna de recuperação, fazendo jus à sua finalidade de recuperar o solvente. O solvente puro saindo pelo fundo da segunda coluna é misturado com uma corrente de "make-up" de solvente para reestabelecer a pequena quantidade de solvente perdida pelo topo da primeira e da segunda coluna. Esta é uma necessidade para garantir a convergência nas simulações.

É notório que a coluna extrativa deverá conter duas alimentações: a da mistura azeotrópica e a de solvente. O solvente é alimentado mais próximo ao topo da coluna, percorrendo-a em sentido descendente com a finalidade de ir ao encontro do fluxo ascendente de vapor, atingindo um novo equilíbrio com frações das fases líquida e vapor diferentes da mistura original. Obtém-se no topo da coluna extrativa o produto desejado e como produto de fundo, o solvente e o componente menos voláteis.

**Figura 1** - Fluxograma simplificado do processo de destilação extrativa convencional (Cordeiro, 2016).



A principal desvantagem da destilação extrativa é a alta taxa de consumo de energia. Portanto, é essencial desenvolver processos competitivos que reduzam essa demanda elevada energia e aumentem a eficiência do processo (ZHANG, 2020).

Um dos principais focos da literatura sobre colunas de destilação é a redução no consumo de energia. Luyben (2008; 2013) investigou a separação das misturas acetona/metanol e acetona/clorofórmio, respectivamente. A economia de energia foi levada em consideração na comparação do processo destilação extrativa e o processo de destilação por variação de pressão. Os resultados mostram que a destilação extrativa é mais atrativa. Zhao et al. (2017) estudaram a destilação extrativa e dois tipos de destilação azeotrópica heterogênea para separar misturas de etanol/tolueno/água. Os autores demonstraram que o uso da destilação extrativa apresentava reduções no consumo de energia. Tututi-Ávila et al. (2017) propuseram uma configuração de destilação extrativa com fluxo lateral, que apresentava uma eficiência energética extremamente alta. Wang et al. (2018) estenderam, com sucesso, esse esquema para a separação de misturas multi-azeotrópicas e desenvolveram novas configurações de destilação extrativa com coluna tripla. Yang et al. (2019)<sup>a</sup> estudaram o controle dinâmico de um processo de destilação extrativa com dupla corrente lateral para a separação de acetonitrila/metanol/benzeno. Yang et al. (2019)<sup>b</sup>

propuseram um processo de destilação extrativa de coluna tripla com economia de energia para a separação da mistura azeotrópica ternária acetato de etila/etanol/água, que obteve mais benefícios econômicos e energéticos em relação ao esquema existente.

Através de destilações convencionais consegue-se obter etanol com uma pureza de até 95% em massa, uma vez que a mistura etanol-água possui um azeótropo para 95,6% em massa de etanol. A produção de etanol acima desta pureza é uma tarefa impraticável através da destilação convencional, uma vez que seria necessário infinitos números de estágios teóricos e exacerbado custo operacional. Para produzir etanol anidro, com especificação acima de 99% em massa, faz-se necessário o uso de técnicas de separação mais complexas. A técnica mais adequada para separar a mistura etanol/água é a destilação extrativa.

Este trabalho investiga a desidratação do etanol através do agente extrativo etileno glicol. Quatro configurações diferentes foram avaliadas do ponto de vista de economia de energia e análise da eficiência termodinâmica.

## 2.2 Acoplamento Térmico de Colunas de Destilação

As novas tecnologias de destilação estão sendo estudadas a fim de que o processo apresente uma maior redução do consumo de energia, melhoria na eficiência energética, elevado rendimento e maior purificação dos produtos (ASPRION e KAIBEL, 2010).

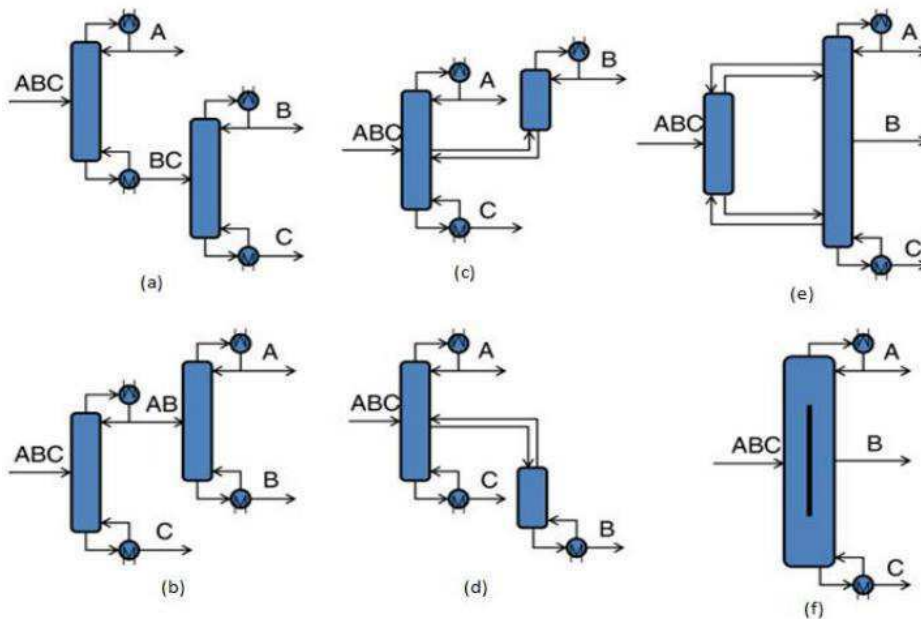
A Figura 2 ilustra a diferença entre processo de destilação convencional e não convencional. As Figura 2a e 2b apresentam exemplos de um processo convencional, onde a diferença consiste na alimentação da segunda coluna, podendo ser realizada através da corrente de topo ou de base da primeira coluna. As Figuras 2c e 2d apresentam destilações não convencionais para a separação de misturas ternárias (ABC). Nestes dois casos, há o aproveitamento da energia contida em uma corrente de vapor (ou líquido) que é retirado da outra coluna, o que elimina a necessidade de um trocador de calor (refervedor ou condensador). Há também a coluna de Petlyuk, conforme mostra a Figura 2e, e a coluna com parede dividida (DWC), Figura 2f. A diferença das colunas de Petlyuk e DWC para as configurações anteriormente citadas reside no fato de que nestas últimas, o acoplamento térmico é total.

A maior parte das atenções voltadas para o acoplamento térmico é direcionada para o caso de misturas ternárias ideais envolvendo hidrocarbonetos. Apenas em 2008, Guerra et al. (2008) propuseram uma nova configuração para o processo de destilação extrativa usando conceitos de acoplamento térmico parcial. Reduções em torno de 30% no consumo de energia em relação à sequência convencional podem ser alcançadas. Através da troca térmica entre as

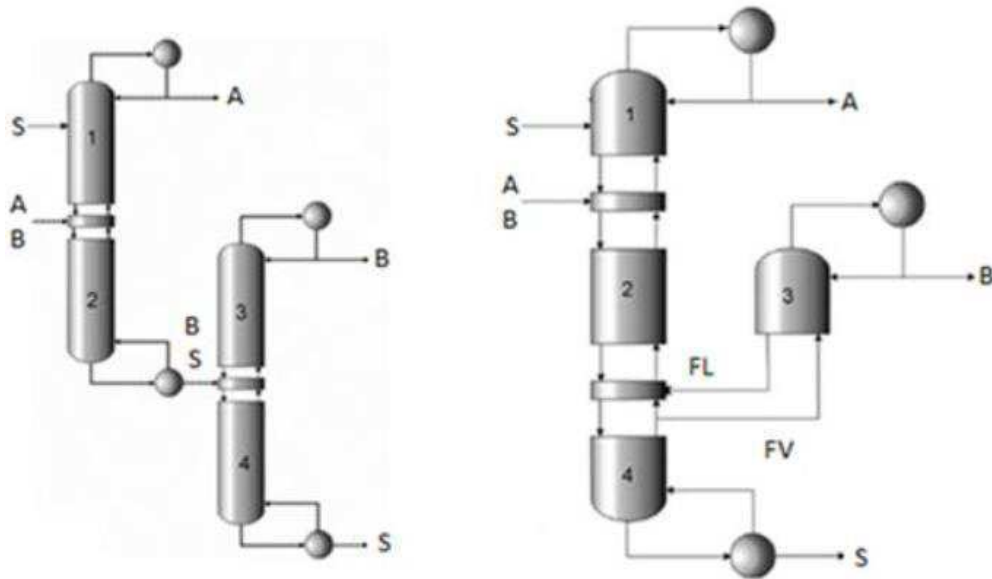
colunas extrativa e de recuperação, os autores conseguiram eliminar o refeedor da segunda coluna. Este acoplamento térmico gerou uma configuração conhecida como coluna de destilação extrativa termicamente acoplada a um retificador lateral (TCEDS-SR). Vale salientar que uma parte da seção da coluna de recuperação (seção 4) é transferida para a base da coluna extrativa, conforme mostra a Figura 3.

No presente trabalho, há a comparação energética e exergética de configurações convencionais (Figura 4a) e termicamente acopladas a um retificador lateral (Figura 4b), visando separar o azeótropo etanol-água através do solvente etileno glicol. A configuração DWC não foi avaliada (Figura 4c).

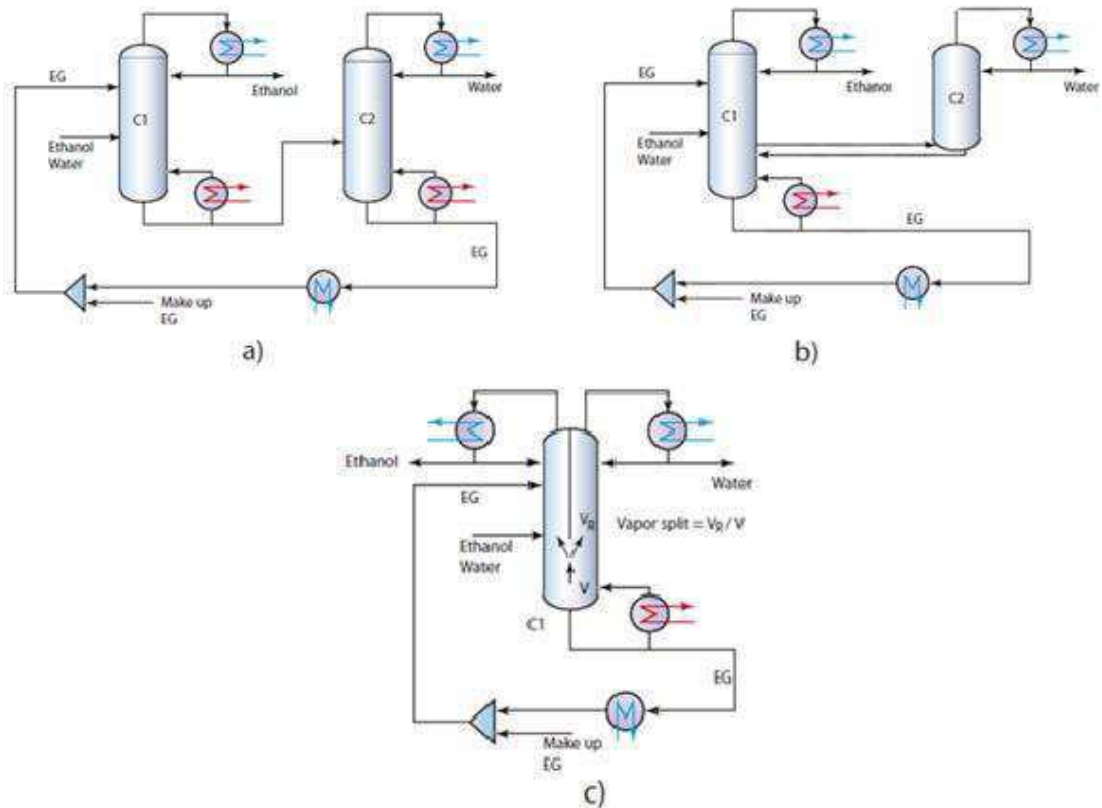
**Figura 2** - Ilustração de um processo de destilação com colunas convencionais (a, b) e não convencionais (c, d, e, f) seqüências para a separação de misturas ternárias (Salinas, Fernández e García, 2014).



**Figura 3** - Destilação extrativa convencional (a) e Destilação extrativa termicamente acoplada a um retificador lateral (b) (Brito, 2014).



**Figura 4** - Alternativas para a separação de misturas etanol-água por destilação extrativa: (a) seqüência de destilação extrativa convencional; (b) sistema termicamente acoplado a um retificador lateral. c) sistema DWC (TUTUTI-AVILA et al., 2014).



### 2.3 Eficiência Termodinâmica

Pelo fato de a destilação ser uma operação unitária baseada no fenômeno de equilíbrio líquido-vapor, torna-se essencial e indispensável realizar análises termodinâmicas. A termodinâmica permite descrever o comportamento, o desempenho e a eficiência de sistemas que convertem energia de uma forma à outra. O resultado de uma análise energética determina quanta energia é utilizada em um processo, transferindo e/ou convertendo energia. Pode indicar seções ineficientes de um sistema e permitir o estudo da eficiência de diferentes tecnologias utilizadas atualmente (DINCER e ROSEN, 2007).

Em se tratando de eficiência de processos químicos, dois tipos de eficiências podem ser definidos: a eficiência energética ou eficiência em relação à primeira lei; e a eficiência exérgica, resultado da combinação da primeira e segunda leis. A eficiência energética leva em conta apenas os aspectos quantitativos de energia, enquanto a eficiência exérgica leva em conta a qualidade da energia envolvida. A utilização da eficiência exérgica permite diferenciar as perdas para o ambiente das irreversibilidades internas, além, de refletir o verdadeiro desempenho de um equipamento com base no limite máximo imposto pela primeira e segunda lei (BRITO, 2014).

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

A otimização da coluna de destilação e a integração energética podem efetivamente levar a um menor consumo de energia, refletindo no custo do processo. Este tipo de análise enfatiza apenas a quantidade de energia utilizada; entretanto, do ponto de vista da termodinâmica, não somente a quantidade de energia que está sendo consumida é relevante, mas principalmente "como" esta energia está sendo utilizada. Este tipo de análise, por sua vez, baseia-se na segunda lei da termodinâmica (FARIA, 2003).

Para realizar uma avaliação exérgica com a contribuição da segunda lei da termodinâmica, faz-se necessária inicialmente a análise energética. De acordo com Moussa (2001) o método exérgico permite:

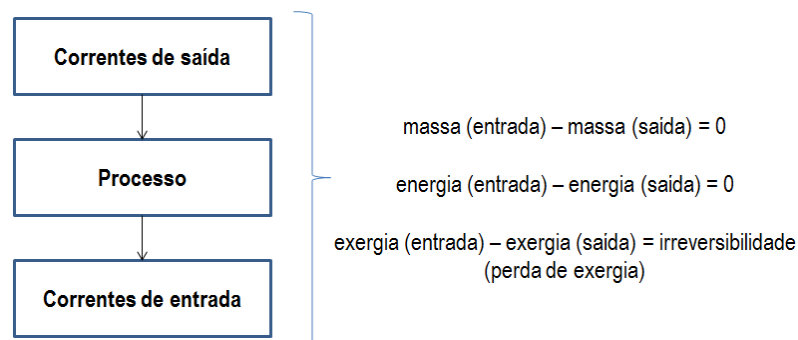
- Uma melhor medida de avaliação da magnitude da exergia perdida;
- Localização da(s) seções termodinamicamente ineficientes de uma coluna de destilação;
- Propostas de modificações para otimização de processos químicos;



- Uma medida de qualidade (ou de desperdício) da energia sob o ponto de vista termodinâmico;
- Uma variável para definir a eficiência racional para o sistema de separação.

Uma perda de exergia representa a perda de oportunidade de produção de trabalho útil, ou seja, o trabalho perdido na coluna resulta em um processo termodinamicamente ineficiente, como aborda a Figura 5.

**Figura 5 - Irreversibilidades de um processo (MOUSSA, 2001).**



### 2.3.1 Cálculos de Eficiência Termodinâmica

A análise da eficiência termodinâmica do presente trabalho, assim como seus termos intrínsecos, será baseada nas equações de Seader et al. (2011) e Seider et al. (2017).

Partindo da primeira lei da termodinâmica para um sistema fechado, toda troca de energia entre o sistema e a vizinhança é feita na forma de calor e trabalho. Assim, a variação de energia da vizinhança é igual à energia líquida que entra ou sai como calor ( $Q_i$ ) e trabalho total cruzando o limite da fronteira ( $W_s$ ). Negligenciando as variações de energia cinética e potencial e considerando um processo de separação em regime estacionário e fluxo contínuo, tem-se que:

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

onde  $n$  é o fluxo molar.

Levando em consideração a existência de uma propriedade, cujas variações são fornecidas pelas grandezas  $Q/T$ , denominada entropia ( $S$ ), de acordo com a segunda lei da termodinâmica, tem-se:

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

onde  $T_i$  é a temperatura de uma fonte (ou dissipador) de calor finito, e,  $\Delta S_{irr}$  é a produção de entropia devido às irreversibilidades do sistema.

A combinação das Equações (1) e (2) resulta no balanço de disponibilidade, conforme mostra a Equação (3):

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

onde  $T_0$  é a temperatura de uma fonte (ou dissipador) de calor de um meio infinito.

O trabalho perdido ( $LW$ ) representa, quantitativamente, a ineficiência do processo, uma vez que em um processo reversível não há trabalho perdido. Na Equação (3),  $B$  representa a função de disponibilidade e é dada por:

$$B = H - T_0S \quad (4)$$

A função de disponibilidade ( $B$ ) representa a formulação matemática da primeira e segunda leis da termodinâmica, referenciado a qualquer estado, que aborda qual o trabalho útil que pode ser extraído de um material.

A exergia ( $A$ ), representada na Equação (5), retrata a disponibilidade entre o estado inicial e o estado de equilíbrio térmico, mecânico e químico com o meio ambiente.

$$A = H - T_0S - (H_0 - T_0S_0) \quad (5)$$

De acordo com Seider et al. (2017),  $\Delta A$  é igual a  $\Delta B$ . No caso de processos que não envolvem troca de matéria entre a região de controle e o meio ambiente, o termo  $(h_0 - T_0S_0)$  é cancelado, então a variação de exergia será igual a variação da função de disponibilidade (KOTAS, 1985; SEIDER et al., 2017). Na análise da eficiência termodinâmica deste trabalho, será utilizado a variação da função de disponibilidade ( $\Delta B$ ).

O trabalho mínimo ( $W_{min}$ ) para promover a separação representa a mínima quantidade de trabalho que deve ser realizada para que a separação requerida seja alcançada e pode ser

obtido a partir da variação da função de disponibilidade. O  $W_{\min}$  depende apenas das condições das correntes de entrada e saída e é dado por:

$$W_{\min} = \sum_{\text{Saída}} (nB) - \sum_{\text{Entrada}} (nB) \quad (6)$$

Por fim, a eficiência termodinâmica é dada como a relação entre o trabalho mínimo necessário e o trabalho realmente empregado para promover a separação, sendo o último dado pela soma das equações (3) e (6).

$$W_{eq} = LW + W_{\min} \quad (7a)$$

Relacionando as Eq (3), (6) e (7a), o  $W_{eq}$  também é dado por:

$$W_{eq} = \sum_{\text{Entrada}} \left[ Q_i \left( 1 - \frac{T_0}{T_i} \right) + \right] - \sum_{\text{Saída}} \left[ Q_i \left( 1 - \frac{T_0}{T_i} \right) \right] \quad (7b)$$

Finalmente, a eficiência termodinâmica da segunda lei da termodinâmica é dada por:

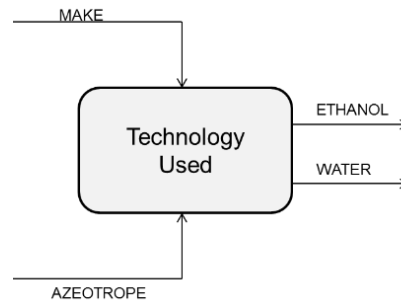
$$\eta = \frac{W_{\min}}{W_{\min} + LW}$$

ou

$$\eta = \frac{W_{\min}}{W_{eq}}$$

(8)

Vale a pena ressaltar que a eficiência termodinâmica será abordada para o processo global, e, portanto, análogo a definição de black-box do trabalho de Souto et al. (2018), conforme mostra a Figura 6.

**Figura 6** - Black-box considerado neste trabalho.

## 2.4 Exergia: Escala de Disponibilidade

Ao final do século XIX, Gouy e Stodola foram os primeiros a formularem o conceito de exergia, e ao longo dos séculos XX e XXI vem sendo aperfeiçoado. Esta palavra é de origem grega composta por *ex* (“para fora”) e *ergos* (“força, ou trabalho”), o que se refere à disponibilidade de energia. Exergia é definida como a máxima quantidade de energia que um sistema possui para se transformar em energia útil, interagindo unicamente com o meio através de processos somente reversíveis, satisfazendo a primeira lei e submetida à limitação imposta pela segunda lei (OLIVEIRA, 2006). Diferentemente da energia, a exergia não se conserva, sendo destruída pelas irreversibilidades do processo.

Exergia pode ser entendida como um potencial de transformação de energia que um sistema pode realizar devido à sua condição de não equilíbrio com o ambiente de referência. Em outras palavras, um sistema que está em equilíbrio com o ambiente, então possui exergia nula (BACELLAR, 2010). Demirel (2013) define exergia como a quantidade máxima de trabalho teoricamente disponível, colocando um processo em equilíbrio com o ambiente circundante através de um processo reversível. Portanto, a exergia é uma função das propriedades físicas de um processo e de seu ambiente, representando um estado definido. O estado térmico e a composição química do ambiente natural representam um estado de referência (estado morto) para o cálculo da exergia.

Seader et al. (2006) referem-se a exergia como disponibilidade termodinâmica. E afirma que se o processo for realizado no sentido oposto à sua direção espontânea, a exergia poderá ser considerada a quantidade mínima de trabalho necessária para trazer uma substância do estado de equilíbrio para o estado desejado. Seider et al. (2017). afirmam que as mudanças na variação da função de disponibilidade são exatamente iguais às mudanças na variação da exergia (ou disponibilidade).

A análise de disponibilidade de energia foi introduzida por Kotas (1985) como uma ferramenta útil que explora o conceito de qualidade para quantificar a porção da energia que pode ser aproveitada. A análise de disponibilidade, também conhecida como análise exergética, examina, em um volume de controle, o problema de sua máxima capacidade de realizar trabalho, em relação ao ambiente em questão (estado morto de referência) (AVELAR, 2013).

#### 2.4.1 Exergia Física

De acordo com Kotas (1985) a definição de exergia física é: “Exergia física é a máxima quantidade de trabalho obtida quando uma corrente de uma substância é trazida para o equilíbrio restrito com o estado de referência, definido por  $P_0$  e  $T_0$ , através de processos físicos envolvendo apenas interações térmicas com o meio”.

$$B_{fis} = H - T_0S \quad (9)$$

onde:

B, exergia específica [kJ/kg];

H, entalpia específica [kJ/kg] ou [kJ/kmol];

S, entropia específica [kJ/kg.K] ou [kJ/kmol.K].

#### 2.4.2 Exergia associada ao Calor

A exergia associada ao processo de transferência de calor é determinada pelo máximo trabalho que poderia se obter tendo o meio ambiente como referência, sendo função da temperatura da região para qual o calor está sendo transferido ou retirado. A demonstração do cálculo desta exergia parte do ciclo de Carnot.

No ciclo motor de Carnot há dois processos isentrópicos e dois isotérmicos; ou seja, os calores trocados estão à temperatura constante. O calor fornecido está na temperatura  $T_H$ , e o calor rejeitado está a temperatura  $T_L$ . Pela primeira lei tem-se (BACELLAR, 2010):

$$W_{liq} = Q_H - |Q_L| \quad (10)$$

Da segunda lei, tem-se:

$$S_2 - S_1 = \frac{Q_H}{T_H} = -\frac{Q_L}{T_L} \quad (11)$$

Substituindo as equações (10) e (11) no cálculo da eficiência energética ( $\eta_{en}$ ) chega-se à:

$$\eta_{en} = \frac{W_{Eq}}{Q_H} = \frac{Q_H - |Q_L|}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (12)$$

onde:

$$W_{Eq} = Q_H \left(1 - \frac{T_L}{T_H}\right) \quad (13)$$

Se a temperatura  $T_H$  for fixada, o máximo trabalho realizado por este ciclo será quando a temperatura  $T_L$  tender à temperatura de referência:

$$W_{m\acute{a}x} = Q_H \left(1 - \frac{T_0}{T_H}\right) = B_{calor} \quad (14)$$

O trabalho da equação acima é o máximo trabalho reversível que o ciclo realiza interagindo com suas partes e com o meio; em suma, exergia.

### 2.4.3 Exergia Química

A exergia química de uma corrente material corresponde ao trabalho obtido pela transformação química da composição de uma unidade de massa da corrente, nas condições de temperatura e pressão do ambiente, até o equilíbrio completo com o meio ambiente, em termos de composição inclusive. Em outras palavras, consiste em conduzir a corrente ao estado de equilíbrio com o estado de referência, denominado de estado morto (HINDERINK et al., 1996).

Kotas (1985) define exergia química como: “A exergia química é a máxima quantidade de trabalho possível de se obter quando a substância em questão é trazida do equilíbrio restrito para o equilíbrio não restrito através de processos envolvendo transferência de calor e troca de massa apenas com o meio”.

O cálculo da exergia química para as correntes do processo necessita dos dados de exergia de componentes puros e das frações molares de cada componente na corrente. A parcela de exergia química dos componentes puros deve ser aquela calculada para os valores de temperatura e pressão ambientes (DOMENEGHINI, 2015).

A exergia química dos gases de referência é calculada através de trabalho realizado na expansão isotérmica do gás em uma turbina. A queda de pressão vai de  $P_0$  a  $P_\infty$ , que é a pressão parcial do gás em questão na atmosfera de referência (BACELLAR, 2010), onde:

$$\delta Q = dU + \partial W \quad (15)$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (16)$$

$$TdS = dH - VdP - PdV + Pd \quad (17)$$

Se  $T = T_0$ , então:

$$T_0 dS - dH = -VdP = -dB_{quím} \quad (18)$$

Sabe-se que para um gás perfeito, a seguinte relação é verdadeira:

$$V = \frac{RT_0}{P} \quad (19)$$

$$\int dB_{quím} = \int RT_0 \frac{dP}{P} \quad (20)$$

$$B_{quím} = RT_0 \ln \left( \frac{P_i}{P} \right) \quad (21)$$

onde:

Q, calor [kJ];

U, energia interna específica [kJ/kg] ou [kJ/kmol];

W, trabalho [kJ] ou [kJ];

V, volume específico [m<sup>3</sup>/kg];

P, pressão [kPa];

T, temperatura [K].

De acordo com Araújo (2002), quando a corrente é uma mistura de componentes, líquido ou gasoso, existe uma expressão que define a exergia química. Segundo Kotas (1995) e Cornelissen (1997) esta expressão é:

$$b_{0M} = \sum_i x_i \cdot B_{0i} + R \cdot T_0 \cdot \sum_i x_i \cdot \ln (\gamma_i \cdot x_i) \quad (22)$$

onde B é a exergia química específica da mistura (subscrito M) ou da substância pura (subscrito 0) e  $\gamma$  é o coeficiente de atividade do componente puro i. O segundo termo desta equação pode ser interpretado como sendo o mínimo trabalho necessário para separar a corrente nos seus constituintes.

#### 2.4.4 Análise Exergética de Processos de Separação

Em processos de separação como a destilação, é importante saber como a energia fornecida à coluna pelo sistema de utilidades é aproveitada, ou seja, como determinar a eficiência termodinâmica da coluna ou do processo completo de separação. Para a determinação da eficiência de um processo qualquer de separação, deve-se primeiro definir quanto é o mínimo de energia que um processo precisa para que a separação ocorra. O processo que consome somente este valor mínimo de energia apresenta a maior eficiência termodinâmica possível. Tendo este valor mínimo como referência, e o valor realmente consumido pelo processo de interesse, pode-se comparar o quanto o processo de interesse gasta a mais do que o mínimo; em outras palavras, o quanto a eficiência termodinâmica do processo real se distancia da eficiência máxima (FARIA, 2003).

Os balanços energéticos não fazem distinção entre os "diferentes tipos de energia" envolvidos em um dado processo. Além disso, eles não informam acerca das perdas internas do sistema. Métodos mais precisos para medir estas eficiências são baseados na segunda lei da termodinâmica que define os limites para trocas entre as diferentes formas de energia, além de determinar a qualidade destas formas de energia (ARAÚJO, 2002).

A análise baseada na exergia ou disponibilidade, baseada nas duas leis da termodinâmica, foi desenvolvida para informar quanto da energia útil fornecida a um sistema é convertido pelo processo, sendo esta investigação fundamentada na quantificação da irreversibilidade do processo (I), ou seja, na sua ineficiência.



A Tabela 1 sumariza a diferença entre o balanço energético e o balanço exergético (ou de disponibilidade), assim como, relaciona uma lista de fonte de irreversibilidades e possíveis formas de melhoria para processos de destilação.

**Tabela 1** - Análise exergética de colunas de destilação (Adaptado de Avelar, 2013).

<b>Balanço de energia (primeira lei)</b>	$n\Delta H = Q + W_s$
<b>Equação da exergia (Disponibilidade)</b>	$n\Delta B = Q \cdot \left(1 - \frac{T_o}{T_i}\right) + W_s - I$
<b>Fonte de irreversibilidade</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gradiente de concentração</li> <li>• Sequência de separação imprópria</li> <li>• Perda de carga por atrito mecânico                             <ul style="list-style-type: none"> <li>• Transferência de massa</li> <li>• Gradiente de temperatura</li> </ul> </li> </ul>
<b>Formas de melhoria</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Coluna diabática</li> <li>• Usar refeedor intermediário</li> <li>• Igual partição da força motriz</li> <li>• Otimizar a sequência de destilações                             <ul style="list-style-type: none"> <li>• Otimizar a hidráulica da coluna</li> </ul> </li> <li>• Alimentação no prato apropriado</li> </ul>

### 2.5 Aplicação da Análise Exergética na Otimização de Processos

Na aplicação da análise exergética, são os conceitos de exergia e de irreversibilidade que permitem a identificação das ineficiências termodinâmicas no processo. Trabalhos como os apresentados por Manley et al. (1992), Ognisty (1993) e Ognisty (1995) identificaram que, quanto maiores as irreversibilidades no processo de destilação, maior a quantidade de exergia consumida pela coluna, e que a minimização deste consumo exergético é o caminho para o aumento da eficiência termodinâmica da coluna (FARIA, 2003).

A análise exergética torna possível comparar diferentes processos em uma base termodinâmica consistente, utilizando a exergia como medida e mostrando as etapas do sistema que são mais suscetíveis à otimização (ARAÚJO, 2002).

Sorin et al (2000) aplicaram a análise exérgica para determinar o melhor layout de um processo de síntese de benzeno. Os autores concluíram que a melhor escolha foi a que apresentou menor consumo de matéria-prima e menor produção de poluentes.

Zhang et al. (2020) estudaram uma metodologia de otimização que consistiu em minimizar a exérgia destruída no processo e maximizar a exérgia recuperada.

Domeneghini (2015) realizou uma análise de performance de uma unidade de processamento de gás natural e propôs um índice de eficiência energética baseado na variação da exérgia do sistema através de simulações no Aspen Plus®.

Kencse e Mizsey (2010) avaliaram diferentes sistemas de destilação de acordo com três parâmetros: aspectos econômicos, emissão de gases causadores do efeito estufa e análise exérgica.

Kahraman e Cengel (2005) analisaram a eficiência de uma planta de evaporação flash, com múltiplos estágios, utilizada na dessalinização da água do mar para a obtenção de água potável. A eficiência termodinâmica da planta, calculada de acordo com a segunda lei da termodinâmica foi de 4,2%. Pela análise, observou-se que 78% da perda exérgica ocorria dentro da unidade de evaporação, indicando que este processo é altamente ineficiente.

Koeijer e Rivero (2003) propuseram como alternativa para reduzir a perda de exérgia, a utilização de uma coluna diabática, pela adição de um trocador de calor em cada prato, aumentando a eficiência termodinâmica. O objetivo do estudo era comparar os desempenhos das duas colunas e analisar as medidas experimentais com as previsões teóricas da termodinâmica irreversível, que descreve o não-equilíbrio dos processos nas colunas adiabática e diabática para a mistura água-etanol.

Nguyen e Demirel (2010) analisaram termodinamicamente uma planta de produção de biodiesel através de duas ferramentas: curvas CGCC (Column Grand Composite Curve) e os perfis de perda de exérgia para cálculos de coluna rigorosos baseados nas condições termodinâmicas próximas do mínimo (Practical Near-Minimum Thermodynamic Conditions - PNMTC). Os autores concluíram que os perfis de perda exérgica podem ser utilizados para examinar a degradação do trabalho disponível para todos os pratos internos da coluna.

É nítido que a análise exérgica tornou-se uma grande aliada na análise de balanços energéticos, onde através da quantificação das irreversibilidades e medição de eficiência, é possível maximizar o uso da energia dos processos de maneira geral.

A análise exérgica é usada no projeto de colunas termodinamicamente ótimas e na avaliação do desempenho das colunas existentes nas seguintes etapas: (i) avaliação do status do

uso de exergia, (ii) se necessário, modificação e aprimoramento da operação para reduzir a irreversibilidade e, portanto, o custo da energia; e (iii) a avaliação da eficácia termodinâmica e econômica dos retrofits. Os retrofits envolvem o condicionamento da alimentação (aquecimento ou resfriamento), o ajuste da taxa de refluxo, o local do estágio de alimentação, o aquecimento e o resfriamento laterais e a distribuição uniforme da produção de entropia ao longo do volume da coluna (DEMIREL, 2013).

A importância da análise exérgica aplicada para processos de separação é relatada na literatura não tão recentemente. O impacto que essa análise causa na otimização dos processos é que normalmente não é bem discutida nos trabalhos; em função disto, este trabalho se preocupa em ampliar o campo de aplicação desta técnica para o sistema químico formado pelo azeótropo etanol/água utilizando quatro diferentes layouts para o processo.

## 2.6 Fontes de Irreversibilidades em Colunas

Para reduzir a perda de exergia que existe nas colunas de destilação se faz necessário o entendimento das fontes de irreversibilidades existentes, que podem ser mais bem compreendidas subdividindo-as em: fontes internas e fontes externas.

Irreversibilidades externas são devidas à transferência de calor externo à coluna, no refeedor e no condensador, por exemplo. Neste caso, a perda de exergia (e, portanto, do potencial de realizar trabalho útil) é causada pela diferença de temperatura entre a corrente a ser vaporizada (ou condensada) e as utilidades disponíveis para tal. A perda de exergia pode ser reduzida através do uso de utilidades a uma temperatura mais próxima das correntes no topo e fundo da coluna. No caso extremo, esta diferença de temperatura pode ser nula, levando, entretanto a uma área infinita nos trocadores (MAIA, 2001).

As irreversibilidades internas ocorrem de um modo geral, devido a:

- Força motriz causada pela pressão;
- Força motriz causada pela transferência de energia;
- Força motriz causada pela transferência de massa.

As forças motrizes são responsáveis pelas mudanças de composição e de temperatura das correntes de um estágio para o outro. A força motriz devida à pressão decorre da diferença de pressão existente entre o fundo e o topo da coluna de destilação e que promove a subida do

vapor, ocorrendo uma expansão irreversível e, conseqüentemente, perdas exergéticas. Em cada estágio da coluna existem correntes de vapor e de líquido em contato.

As forças motrizes devido à transferência de energia devem-se à diferença de temperatura entre estas correntes. Quanto maiores às diferenças de temperatura, maiores serão as forças motrizes, e conseqüentemente, maiores as perdas (GOMES, 2012).

As forças motrizes devido à transferência de massa ocorrem por causa das diferentes composições das correntes: as fases líquidas e vapor não estão em equilíbrio. Os estágios da coluna onde as forças motrizes são maiores geram grandes perdas de exergia logo, maiores irreversibilidades (FARIA, 1996).

Para a separação de misturas multicomponentes, sempre haverá uma irreversibilidade mínima impossível de ser eliminada devido às forças motrizes. Identificar essa irreversibilidade mínima, inerente ao processo de separação, é indispensável para otimizar os processos.

## **2.7 Uso do Perfil de Perdas de Exergia na Otimização de Colunas**

A análise de perfis exergéticos ao longo da coluna, ou seja, estágio a estágio, proposta inicialmente por Zemp (1994), é uma estratégia de otimização para identificar onde há desperdício energético e, dessa forma, saber como minimizar tal desperdício a fim de maximizar a eficiência do processo.

A partir de dados de um perfil de coluna (real ou simulada) obtém-se um perfil que representa a distribuição das forças motrizes de transferência de massa e calor ao longo da coluna. O perfil de perdas de exergia apresenta características que permitem concluir modificações interessantes numa análise para diminuição do consumo de exergia de uma coluna. Esta diminuição é realizada através de uma redistribuição das perdas de exergia entre as seções da coluna, tornando-a termodinamicamente mais eficiente (MOUSSA, 2001).

O perfil das perdas exergéticas mostra a distribuição da força motriz ao longo da coluna, uma distribuição mais equitativa das perdas exergéticas resulta num aumento da energia útil disponível a ser utilizada, melhorando a eficiência termodinâmica da coluna (NGUYEN et al., 2010).

Esta metodologia mostra que a análise do perfil exergético ao longo das colunas do processo de separação permite avaliar qual a configuração mais eficiente termodinamicamente, através do estudo de parâmetros como:

- Posicionamento da alimentação: a fim de minimizar picos significativos de perda exergética;
- Temperatura da alimentação: a fim de minimizar as maiores perdas de energia da coluna, correspondentes às transferências de energia.

Para cada parâmetro analisado, faz-se uma comparação em termos da exergia perdida entre o caso base e o caso em análise, mantendo as restrições de pureza do produto. A análise do gráfico de perda de exergia versus número de estágios da coluna permite identificar anomalias ou distorções relacionadas com a localização ou temperatura não adequada de alimentação na coluna. Estes desvios representam uma oportunidade de otimização do processo.

Os cálculos do balanço exergético são realizados para cada uma das correntes líquida e vapor no interior da coluna e para cada estágio  $n$  da coluna (Equações 23 e 24):

$$\Delta H_n = HL_{n-1} + HV_{n+1} + HL_n + HV_n \quad (23)$$

$$\Delta S_n = SL_{n-1} + SV_{n+1} + SL_n + SV_n \quad (24)$$

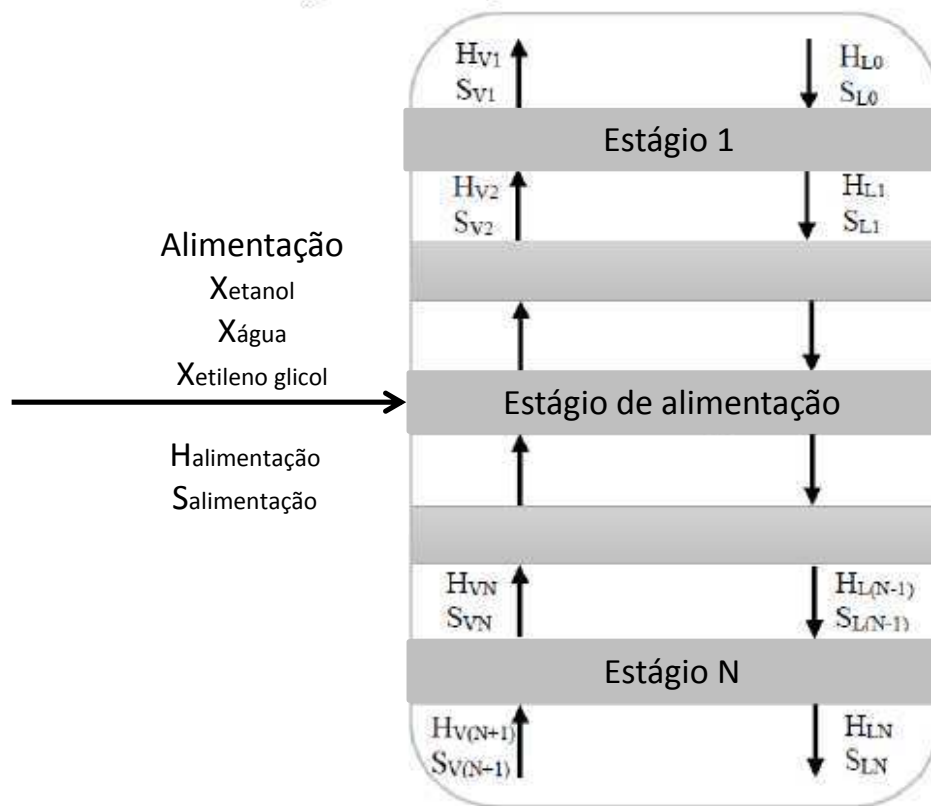
O cálculo do conteúdo exergético para um processo reversível de cada estágio segundo Zemp et al. (1997) é definido pela Equação 25:

$$\Delta Ex_n = \Delta H_n - T_0 \Delta S_n \quad (25)$$

Na Figura 7 são apresentadas as correntes utilizadas nos balanços em cada estágio, em conjunto com suas entalpias e entropias.

Para um estágio “n” qualquer, que não seja o estágio de alimentação, o balanço de exergia para o estágio é dado pela Equação 25. No caso específico do estágio de alimentação, é necessário considerar a contribuição do conteúdo exergético da corrente de alimentação.

**Figura 7** - Correntes para balanço exergético em cada estágio da coluna (Adaptado de Rocha, 2016).



# Capítulo 3 – Modelagem Matemática

---

## Capítulo 3 – Modelagem Matemática

No capítulo 3, apresenta-se uma descrição sucinta das condições do equilíbrio interno entre as fases de um sistema heterogêneo fechado e suas formas de cálculos, o modelo NRTL e sua representação matemática, o modelo matemático utilizado para representar os estágios em equilíbrio segundo as equações MESH (equações de balanço de **M**assa, relações de **E**quilíbrio, **S**omatório de frações molares e balanços entálpicos de energia – **H**) e, por fim, fez-se uma explanação sobre as duas ferramentas disponíveis no Aspen Plus<sup>®</sup> mais utilizadas neste trabalho: *Design Specification* e *Sensitivity Analysis*.

### 3.1 Equilíbrio de Fases

De acordo com Prausnitz et al. (1986), o equilíbrio interno entre as fases de um sistema heterogêneo fechado é uma condição que preconiza:

- (i) A inexistência de transferência de calor entre fronteiras de fases no sistema, exigindo que a temperatura seja uniforme em todos os pontos do mesmo;
- (ii) Manutenção das fronteiras entre fases, o que exige a uniformidade da pressão em todos os pontos do sistema;
- (iii) A inexistência de deslocamento de componentes através de fronteiras de fases do sistema, que corresponde à uniformidade do potencial químico em todos os pontos do sistema.

A fim de relacionar quantitativamente as variáveis que descrevem o estado de equilíbrio, considera-se que as fases são homogêneas e livres para trocar energia e matéria entre si. Entende-se como fase qualquer região homogênea, fisicamente distinta das demais, onde o valor de todas as propriedades intensivas (densidade, pressão, temperatura e composição) é uniforme no espaço. Sendo assim, alterações nessas condições acarretam mudanças nos equilíbrios de fases (Rosa et al., 2011).

Os equilíbrios mecânico e térmico mostram a igualdade de pressão e temperatura nas fases, já o equilíbrio químico mostra que o gradiente do potencial químico (que conduz a transferência de massa entre as fases) é uniforme em todo o sistema. Assim, as condições necessárias para o equilíbrio são:

$$P^\alpha = P^\beta = P^\pi \quad (26)$$



$$T^\alpha = T^\beta = T^\pi$$

$$\mu^\alpha = \mu^\beta = \mu^\pi$$

nas quais os sobrescritos representam as diferentes fases presentes no sistema; P é a pressão do sistema, T é a temperatura do sistema e  $\mu$  é o potencial químico.

Uma vez que os sistemas termodinâmicos de maior interesse prático são isobáricos e isotérmicos, a função termodinâmica da energia livre de Gibbs é a mais utilizada nos cálculos de equilíbrio de fases. Neste caso, o processo de recondução do sistema ao estado de equilíbrio ocorre com a diminuição da energia livre de Gibbs, que possui o valor mínimo na condição de equilíbrio, sendo válida a seguinte expressão (ANDRADE, 1997):

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (27)$$

No caso de um equilíbrio líquido-vapor:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (28)$$

onde:

$f_i^v$  = Fugacidade do componente  $i$  na fase vapor;

$f_i^l$  = Fugacidade do componente  $i$  na fase líquida.

A fugacidade do componente na mistura contida na fase vapor está relacionada às variáveis de temperatura, pressão e composição através da seguinte expressão (SMITH et al., 1987):

$$\hat{f}_i^V = \gamma_i \hat{\Phi}_i^V P \quad (29)$$

onde  $\hat{\Phi}_i^V$  é o coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na mistura contida na fase vapor, sendo obtido a partir de relações P-V-T- $y_i$ .

A fugacidade do componente  $i$  na mistura contida na fase líquida,  $\hat{f}_i^L$ , pode ser relacionada às variáveis de temperatura e composição através das seguintes expressões:

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i f_i^\circ \quad (30)$$

$$\hat{f}_i^L = \hat{\Phi}_i^L x_i \quad (31)$$

Sabe-se que o coeficiente de atividade depende da temperatura e composição da fase líquida e pode ser relacionado à energia livre de Gibbs em excesso por meio de:

$$\left( \frac{\partial(G_i^E)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (32)$$

O cálculo da fugacidade líquida de referência (considerando como referência a condição de líquido puro em condições remotas da crítica) pode ser representado por:

$$\hat{f}_i^\circ = \hat{\Phi}_i^{sat} P_i^{sat} \exp\left(\frac{V_i^L(P - P_i^{sat})}{RT}\right) \quad (33)$$

Conforma afirma Andrade (1997), pode-se calcular o ELV através da igualdade entre as Equações 29 e 30, sendo o cálculo efetuado pela abordagem  $\gamma - \phi$ . Outra opção seria utilizar a condição de igualdade das Equações 29 e 31, correspondendo a abordagem  $\phi - \phi$ .

### 3.2 Modelo Termodinâmico: NRTL

A equação NRTL, que em inglês significa “non-random, two-liquid”, foi desenvolvida por Renon e Prausnitz e é muito aplicada na engenharia química para calcular o equilíbrio de fases. É um modelo que correlaciona os coeficientes de atividade de um composto com suas frações molares na fase líquida e é aplicável a sistemas de miscibilidade parcial. O modelo é representado da seguinte forma:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left[ \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right] \quad (34)$$

onde:

$$\begin{aligned}\tau_{12} &= \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \\ \tau_{21} &= \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \\ G_{12} &= \exp(-\alpha_{12}\tau_{12}) \\ G_{21} &= \exp(-\alpha_{12}\tau_{12})\end{aligned}\tag{35}$$

onde  $g_{ij}$  são parâmetros de energia característicos das interações i-j; o parâmetro  $\alpha_{12}$  está relacionado com a não randomicidade (ou não aleatoriedade) da mistura, ou seja, quer dizer que os componentes na mistura não se distribuem aleatoriamente (ou seja, uniformemente), mas que seguem um padrão ditado pela composição local. Quando  $\alpha_{12}$  é zero, a mistura é completamente aleatória, e a equação se reduz à equação de Margules de dois sufixos. Os coeficientes de atividade podem ser expressos como:

$$\begin{aligned}\ln\gamma_1 &= x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \\ \ln\gamma_2 &= x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]\end{aligned}\tag{36}$$

onde:

$\gamma$  = Coeficiente de atividade do componente;

$x$  = Fração molar do componente na fase líquida;

$T$  = Temperatura;

$G, \tau$  = Parâmetros de interação binária.

Para representar a não idealidade da fase líquida foi escolhido o modelo NRTL para a mistura etanol/água, pois este fornece uma boa representação dos dados experimentais (DIAS et al., 2008; KOTAI et al., 2007; SUN et al., 2014), enquanto a fase vapor foi considerada ideal (baixa pressão de operação).

### 3.3 Equações MESH

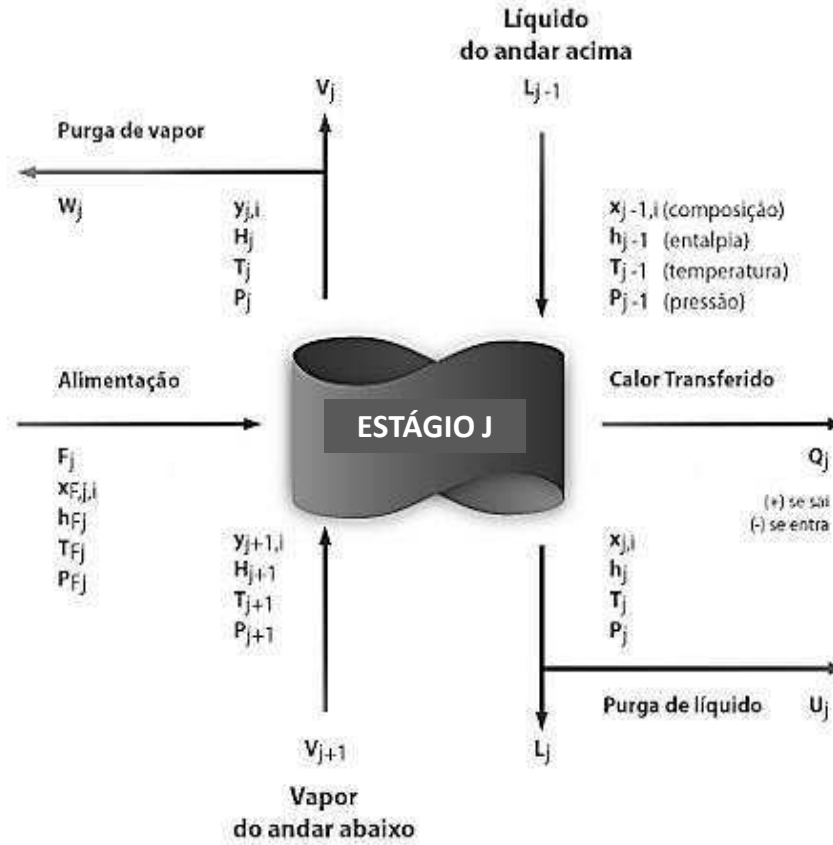
O modelo matemático utilizado para representar os estágios em equilíbrio é proposto segundo as equações MESH (equações de balanço de Massa, relações de Equilíbrio, Somatório

de frações molares e balanços entálpicos de energia –  $H$ ). De acordo com Meneguelo (2014) tomam-se as seguintes considerações:

- a) Regime permanente;
- b) As correntes de líquido e vapor que saem do estágio estão em equilíbrio termodinâmico;
- c) Admite-se mistura perfeita em cada estágio, isto é, as correntes de saída têm a mesma composição do estágio;
- d) Queda de pressão constante;
- e) *Holdup* do vapor é desprezível, somente o *holdup* do líquido é considerado nos estágios;
- f) Entalpia nos estágios é a entalpia do líquido, uma vez desprezado o *holdup* do vapor, sua massa no prato é desconsiderada.
- g) Não há transferência de massa e calor entre as fases no vaso de refluxo;
- h) Fase vapor ideal;
- i) Fase líquida não ideal.

Considerando um estágio em equilíbrio, como representado Na Figura 8, com uma corrente de alimentação, correntes de líquido e vapor provenientes dos estágios superior e inferior, respectivamente, purgas de líquido e vapor, e ainda o calor transferido, é possível estabelecer em estado estacionário o modelo de equações MESH.

**Figura 8** - Representação esquemática de andar de equilíbrio de coluna de destilação, onde  $j$  representa o andar e  $i$  o componente (Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, 2015).



Considerando a representação esquemática do estágio de equilíbrio  $j$  acima, as equações MESH podem ser escritas como:

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

$$M: L_{j-1}x_{j-1,i} + V_{j+1}y_{j+1,i} + F_jx_{F,j,i} = (L_j + U_j)x_{j,i} - (V_j + W_j)y_{j,i} \quad (37)$$

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

$$E: y_{j,i} = k_{j,i}x_{j,i} \quad (38)$$

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

$$S: \sum_i y_{j,i} = 1 \text{ e } \sum_i x_{j,i} = 1 \quad (39)$$

Balancos de energia em cada estágio j (H):

$$H: L_{j-1}H_{j-1} + V_{j+1}H_{V,j+1} + F_jH_{F,j} - Q_j = (L_j + U_j)H_{L,j} - (V_j + W_j)H_{V,j} \quad (40)$$

onde:

$F_j$  é a entrada de alimentação;

$U_j$  e  $W_j$  são as retiradas laterais na fase líquida ou na fase vapor, respectivamente;

$L_j$ ,  $V_j$ ,  $L_{j-1}$  e  $V_{j+1}$  são as correntes líquida e vapor entrando ou deixando o estágio;

$-Q$  ou  $+Q$  é a energia que pode estar sendo transferida para o prato ou a partir dele, respectivamente.



# Capítulo 4 – Metodología

---



## Capítulo 4 – Metodologia

Neste capítulo, o estudo de diferentes tecnologias para produção de etanol anidro utilizando etileno glicol como solvente é apresentado, estendendo-se não somente a sistemas convencionais, mas também a processos termicamente acoplados. Também será abordado o procedimento de otimização utilizando o teor de solvente como principal parâmetro.

### 4.1 Simulação do processo

A implementação dos fluxogramas foi realizada no software Aspen Plus<sup>®</sup>. O modelo Radfrac foi utilizado para representar as colunas de destilação, que inclui as equações de balanço de massa e energia, relações de equilíbrio e somatório de composições (MESH). O modelo termodinâmico NRTL foi utilizado para calcular os coeficientes de atividade da fase líquida (LI e BAI, 2012; TUTUTI-AVILA et al., 2014). A fase vapor foi considerada ideal.

As configurações avaliadas e comparadas neste trabalho estão apresentadas nas Figuras 9, 10, 11 e 12. Como um dos objetivos é avaliar se a inclusão da coluna concentradora garante um menor consumo energético, as informações das principais variáveis de entrada e de projeto foram baseadas no trabalho de Li e Bai (2012) para as duas configurações convencionais (CS e CS+C). O design da sequência termicamente acoplada (TCS) foi baseado no trabalho de Brito (2014) e modificado de forma a garantir as mesmas condições de entrada, restrições de pureza e vazão e equivalência de estágios das sequências convencionais. Para construir a configuração TCS+C seguiu-se com a mesma estratégia anterior, agora com a inclusão da coluna concentradora. Vale salientar que, diferentemente do fluxograma abordado por Li e Bai (2012), neste trabalho optou-se por considerar a troca térmica entre a corrente de solvente recuperado e a corrente de azeótropo. Discute-se nos resultados o quanto se conseguiu minimizar o consumo energético com tal integração térmica.

As restrições de pureza e variáveis manipuladas para cada configuração estão apresentadas na Tabela 2. Vale salientar que as variáveis destacadas em negrito nesta tabela representam as especificações (utilizadas no Design Specification) associadas as MV's. Para a coluna extrativa (C1) nas quatro configurações, além da composição de etanol no topo, considerou-se também, como especificação, a fração recuperada de etanol e o teor de solvente. Os demais valores abordados nesta tabela são os resultados da simulação.

A Figura 11 apresenta o fluxograma da sequência convencional (CS), a qual contém a coluna extrativa (C1) e a coluna de recuperação (C2). A função principal da primeira coluna é

separar o etanol até a concentração desejada. A coluna de recuperação separa a água do solvente, este último é recuperado como produto de fundo e reciclado para a coluna extrativa.

A sequência convencional com três colunas – coluna extrativa, de recuperação e concentradora – (CS+C) é apresentado na Figura 12. A coluna concentradora (C3) tem o objetivo de concentrar a corrente de topo da coluna de recuperação (C2) (constituída principalmente de água e, etanol e etilenoglicol remanescentes) em uma corrente de etanol e água para ser misturada à alimentação fresca de azeótropo. De acordo com Li e Bai (2012), o objetivo da inclusão desta coluna ao processo é minimizar as razões de refluxo das colunas C1 e C2, o que resultaria na redução de consumo global de energia do processo.

**Tabela 2** - Restrições de pureza e especificações de cada configuração.

		CS	TCS	CS+C	TCS+C
C1	Distillate	$x_{TOP}^{ETOH} = 0.9995$ $x_{TOP}^{H2O} = 0.0005$ $x_{TOP}^{EG} = 1.05e^{-07}$	$x_{TOP}^{ETOH} = 0.9995$ $x_{TOP}^{H2O} = 0.0003$ $x_{TOP}^{EG} = 0.0001$	$x_{TOP}^{ETOH} = 0.9995$ $x_{TOP}^{H2O} = 0.0004$ $x_{TOP}^{EG} = 9.19e^{-08}$	$x_{TOP}^{ETOH} = 0.9995$ $x_{TOP}^{H2O} = 0.0004$ $x_{TOP}^{EG} = 0.0001$
	Bottom	$x_{BOT}^{ETOH} = 0.0006$ $x_{BOT}^{H2O} = 0.1084$ $x_{BOT}^{EG} = 0.8909$ MV's = RR, RD, S	$x_{BOT}^{ETOH} = 0$ $x_{BOT}^{H2O} = 0$ $x_{BOT}^{EG} = 1$ MV's = RR, RD, S	$x_{BOT}^{ETOH} = 0.0006$ $x_{BOT}^{H2O} = 0.1076$ $x_{BOT}^{EG} = 0.8917$ MV's = RR, RD, S	$x_{BOT}^{ETOH} = 0$ $x_{BOT}^{H2O} = 1e^{-06}$ $x_{BOT}^{EG} = 0.9999$ MV's = RR, RD, S
C2	Distillate	$x_{TOP}^{ETOH} = 0.0056$ $x_{TOP}^{H2O} = 0.9940$ $x_{TOP}^{EG} = 0.0003$	$x_{TOP}^{ETOH} = 0.0055$ $x_{TOP}^{H2O} = 0.9940$ $x_{TOP}^{EG} = 0.0004$	$x_{TOP}^{ETOH} = 0.0049$ $x_{TOP}^{H2O} = 0.9950$ $x_{TOP}^{EG} = 4.86e^{-05}$	$x_{TOP}^{ETOH} = 0.0055$ $x_{TOP}^{H2O} = 0.9943$ $x_{TOP}^{EG} = 4.85e^{-05}$
	Bottom	$x_{BOT}^{ETOH} = 0$ $x_{BOT}^{H2O} = 0$ $x_{BOT}^{EG} = 1$ MV's = RR, RD	$x_{BOT}^{ETOH} = 0$ $x_{BOT}^{H2O} = 0$ $x_{BOT}^{EG} = 1$ MV's = RR	$x_{BOT}^{ETOH} = 0$ $x_{BOT}^{H2O} = 0.0001$ $x_{BOT}^{EG} = 0.9999$ MV's = RR, RD	$x_{BOT}^{ETOH} = 0$ $x_{BOT}^{H2O} = 1e^{-06}$ $x_{BOT}^{EG} = 0.9999$ MV's = RR
C3	Distillate	–	–	$x_{TOP}^{ETOH} = 0.8330$ $x_{TOP}^{H2O} = 0.1669$ $x_{TOP}^{EG} = 0$	$x_{TOP}^{ETOH} = 0.8329$ $x_{TOP}^{H2O} = 0.1670$ $x_{TOP}^{EG} = 0$
	Bottom	–	–	$x_{BOT}^{ETOH} = 0.0049$ $x_{BOT}^{H2O} = 0.9950$ $x_{BOT}^{EG} = 4.86e^{-05}$ MV's = RR, RD	$x_{BOT}^{ETOH} = 0.0049$ $x_{BOT}^{H2O} = 0.9950$ $x_{BOT}^{EG} = 4.86e^{-05}$ MV's = RR, RD

\*onde RR é razão de refluxo, RD a vazão de destilado e S o vazão de alimentação de solvente.

Para as configurações termicamente acopladas, conforme recomendado por Guerra et al. (2009), a seção de exaustão da coluna de recuperação é movida para a base da coluna extrativa.

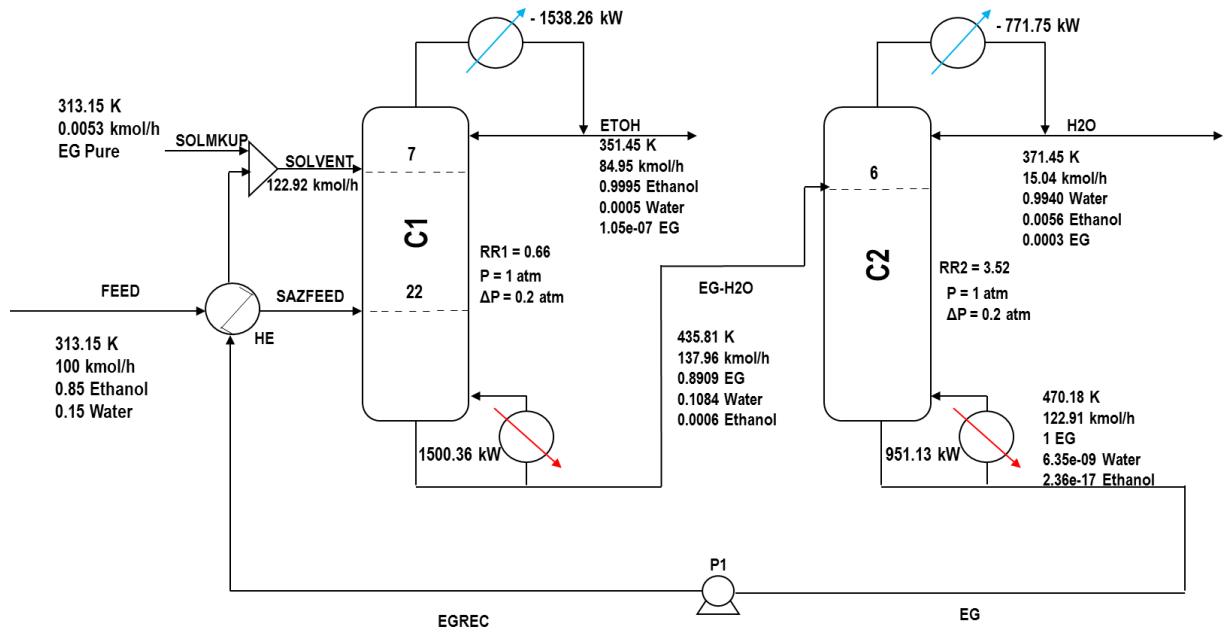
A Figura 13 apresenta o fluxograma da sequência termicamente acoplada (TCS), onde um único refeedor é utilizado para o sistema completo da destilação extrativa. Essa configuração é obtida a partir da inclusão de correntes de interconexão (uma na fase líquida e outra na fase vapor) entre as colunas extrativa e de recuperação (GUERRA et al., 2009; CORDEIRO, 2016). Etanol desidratado é obtido puro no topo da C1, enquanto o produto de base é constituído de solvente praticamente puro, que é recirculado para o início do processo. O produto de topo do retificador lateral é formado, principalmente, por água. Segundo Guerra et al. (2009), a TCS apresenta menor consumo de energia do que a sequência convencional com duas colunas da destilação extrativa.

A combinação entre acoplamento térmico e coluna concentradora resulta em uma configuração inédita (TCS+C) da destilação extrativa, apresentada na Figura 14. A partir da proposta original de Guerra et al. (2009), inclui-se a coluna concentradora, que tem a função de recircular o etanol remanescente para ser recuperado. Nesta configuração, o refeedor da coluna C2 é substituído por uma interconexão líquido-vapor entre as duas colunas C1 e C2, e o topo da C2 alimenta a coluna concentradora (C3). Nesta nova configuração, a determinação do estágio de alimentação da coluna a ser adicionada foi realizada através da ferramenta Optimization do simulador. Para isso, variou-se o estágio de alimentação da coluna C3 objetivando o mínimo consumo energético global. Já a determinação do número de estágios de cada coluna foi feita com base na configuração CS+C. Partindo da idéia de Guerra et al. (2009), para as configurações termicamente acopladas, a seção de exaustão da coluna de recuperação é movida para a base da coluna extrativa. Dessa forma, a coluna C2 da TCS+C tem a metade da quantidade de estágios da mesma coluna na configuração CS+C, além disso, a coluna extrativa “recebe” a metade da coluna de recuperação em sua base, totalizando 31 estágios na TCS+C.

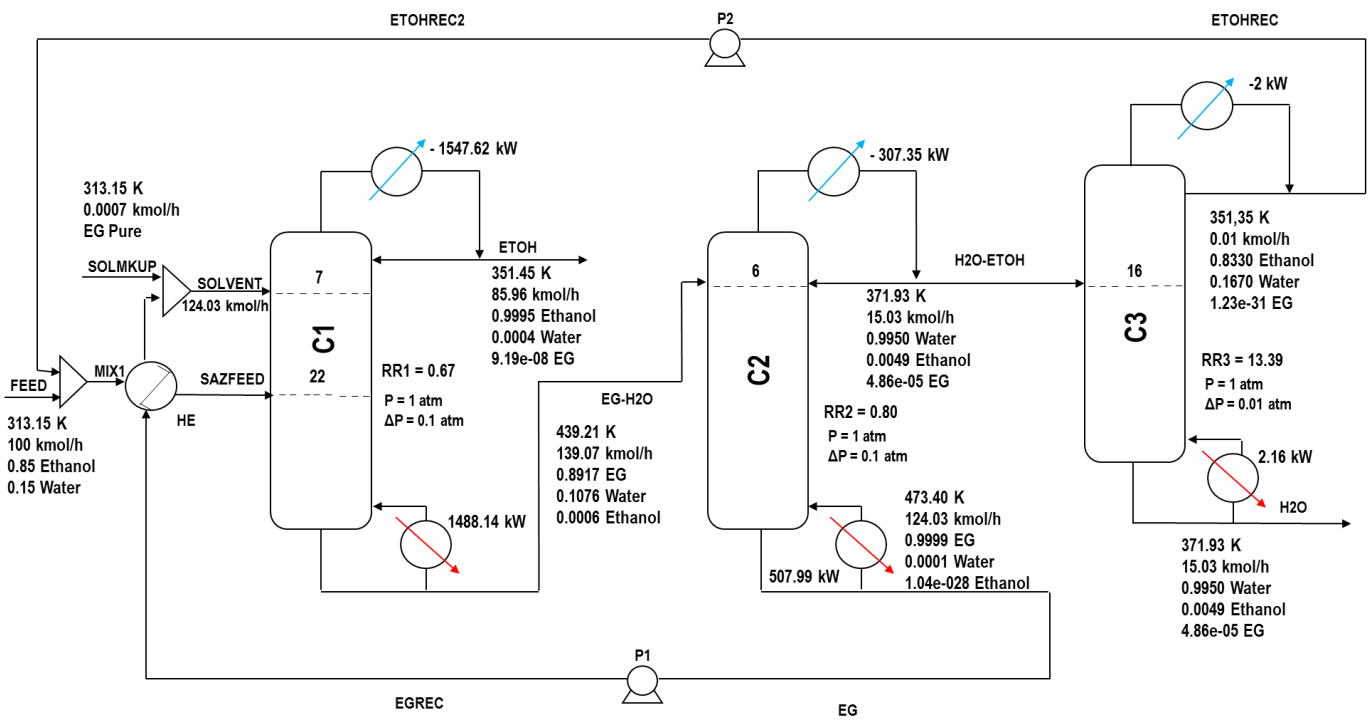
É importante ressaltar que foi mantida a equivalência no número de estágios de todas as quatro configurações. As informações acerca dos estágios de cada configuração está apresentada na Tabela 3.

Vale salientar que as informações abordadas nos fluxogramas acima fazem alusão a resultados já otimizados do ponto de vista energético (primeira lei) e termodinâmico (segunda lei) de cada simulação, os quais serão abordados em detalhes no capítulo seguinte.

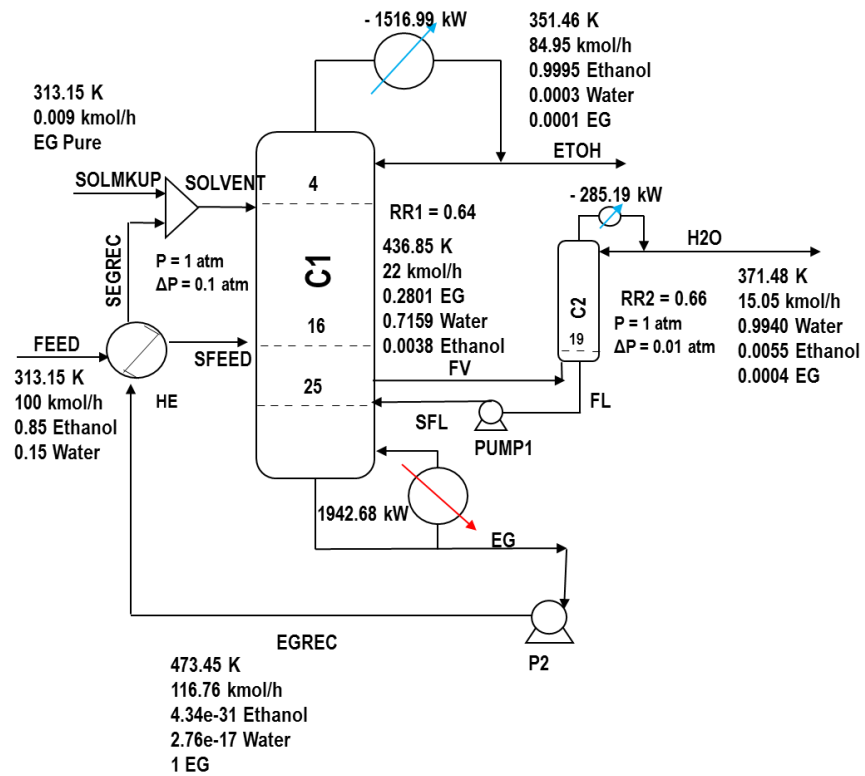
**Figura 9** - Fluxograma de duas colunas para destilação extrativa de etanol.



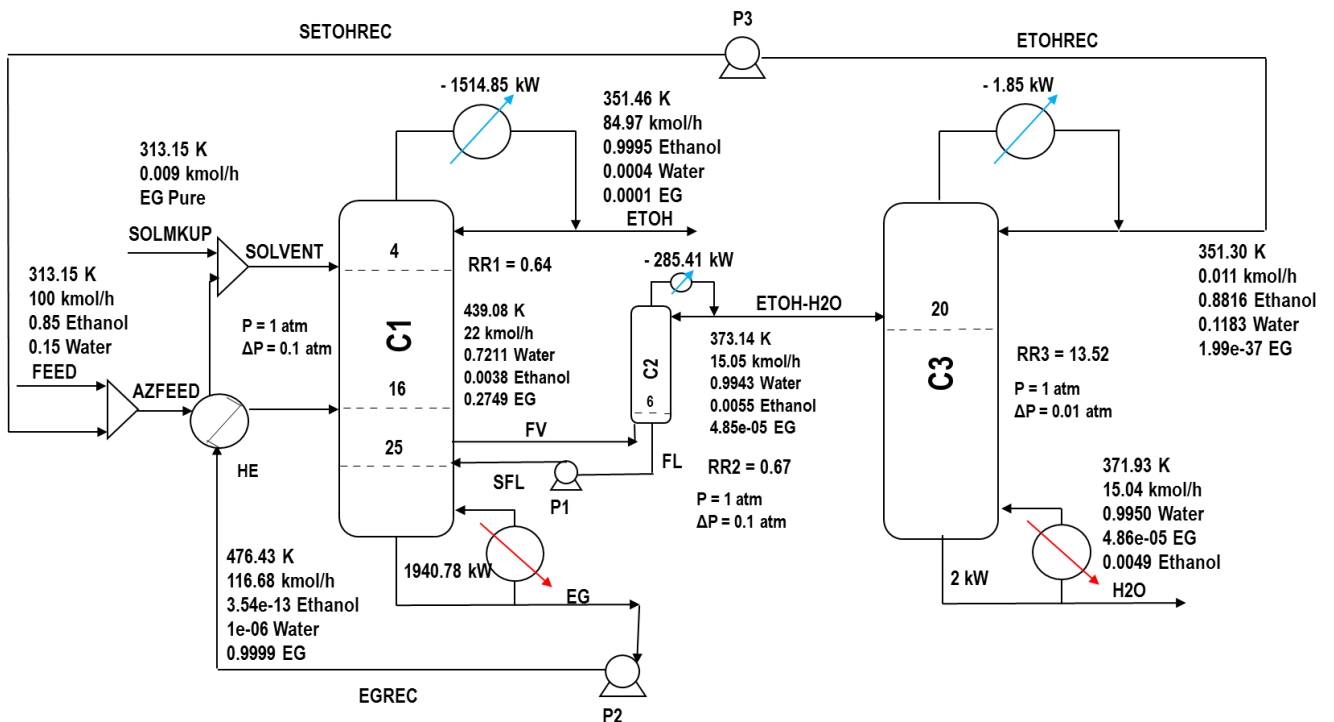
**Figura 10** - Fluxograma de três colunas para destilação extrativa de etanol.



**Figura 11** - Fluxograma de duas colunas usando uma TCEDS-SR para destilação extrativa de etanol.



**Figura 12** - Fluxograma de três colunas usando uma TCEDS-SR para destilação extrativa de etanol.



**Tabela 3** - Número de estágios para os fluxogramas avaliados.

Configuração	Número de estágios			Total
	C1	C2	C3	
CS	25	37	-	62
CS+C	25	12	25	62
TCS	43	19	-	62
TCS+C	31	6	25	62

#### 4.2 Cálculo da Eficiência Termodinâmica no Simulador Aspen Plus®

A seguir, será exemplificado o cálculo da eficiência termodinâmica para um sistema de destilação. A configuração TCS+C será utilizada como exemplo.

Conforme Figura 6, quaisquer uma das configurações avaliadas têm quatro correntes globais: duas entradas (make-up (*SOLMAKE-UP*) e mistura azeotrópica (*FEED*)) e duas saídas (etanol (*ETOH*) e água (*H2O*)).

A função de disponibilidade (Equação 4) é escrita para cada uma das correntes globais:

$$B_{makeup} = n_{makeup} * (H_{makeup} - T_0 * S_{makeup}) \quad (41)$$

$$B_{azeo} = n_{azeo} * (H_{azeo} - T_0 * S_{azeo}) \quad (42)$$

$$B_{etoh} = n_{etoh} * (H_{etoh} - T_0 * S_{etoh}) \quad (43)$$

$$B_{water} = n_{water} * (H_{water} - T_0 * S_{water}) \quad (44)$$

Reunindo as expressões em termos totais de entrada e saída:

$$B_{in} = B_{makeup} + B_{azeo} \quad (45)$$

$$B_{out} = B_{etoh} + B_{water} \quad (46)$$

Portanto, a variação da função de disponibilidade entre a saída e a entrada das correntes do processo global é:

$$\Delta B = B_{out} - B_{in} = (B_{etoh} + B_{water}) - (B_{makeup} + B_{azeo}) = W_{min} \quad (47)$$

De acordo com a Equação 7b, o cálculo do trabalho equivalente requer informações acerca das utilidades utilizadas no refeedor e condensador. A fonte de energia do refeedor

é vapor, e sua temperatura é  $T_s$ . Por sua vez, o trabalho equivalente do condensador foi considerado nulo, uma vez que se considerou a temperatura  $T_s$  igual à temperatura  $T_0$  do meio infinito. Ou seja, o trabalho equivalente ( $W_{eq}$ ) é dado pelo somatório do trabalho realizado em cada refeedor:

$$W_{eq} = \sum_i Q_i \left(1 - \frac{T_0}{T_s}\right) \quad (48)$$

Como a TCS+C tem três colunas de separação, o trabalho equivalente global ( $W_{eq}$ ) é igual ao somatório dos três equipamentos ( $W_{eq_1}$ ,  $W_{eq_2}$  e  $W_{eq_3}$ ):

$$W_{eq_1} = QR_1 * \left(1 - \frac{T_0}{T_{s1}}\right) \quad (49)$$

$$W_{eq_2} = QR_2 * \left(1 - \frac{T_0}{T_{s2}}\right) \quad (50)$$

$$W_{eq_3} = QR_3 * \left(1 - \frac{T_0}{T_{s3}}\right) \quad (51)$$

$$W_{eq} = W_{eq_1} + W_{eq_2} + W_{eq_3} \quad (52)$$

A temperatura  $T_s$  está relacionada com a qualidade do vapor utilizado (baixa, média ou alta pressão). A escolha do tipo de utilidade impacta no cálculo do trabalho equivalente, uma vez que está associada a diferentes temperaturas e pressões. A temperatura  $T_0$  foi escolhida como sendo igual a 303K. Para o vapor de alta pressão (HP) tem-se uma pressão de 450 psi, para o vapor de média pressão (MP) 150 psi e de baixa pressão 50 psi. O tipo de utilidade utilizada em cada configuração está especificado na Tabela 4.

**Tabela 4 - Utilidades dos Refevedores.**

	CS	TCS	CS+C	TCS+C
C1	MP	HP	MP	HP
C2	HP	-	HP	-
C3	-	-	LP	LP

Vale destacar que nas configurações termicamente acopladas, para a coluna de recuperação o trabalho equivalente ( $W_{eq_2}$ ) é zero devido à ausência do refeedor.

De acordo com a Equação 8, o  $LW$  (global) é calculado através da subtração entre o  $W_{eq}$  e o  $\Delta B$ . Dessa forma:

$$LW = W_{eq_1} + W_{eq_2} + W_{eq_3} - \Delta B \quad (53)$$

Finalmente, a eficiência termodinâmica global ( $\eta$ ) é encontrada:

$$\eta = \left( \frac{\Delta B}{W_{eq}} \right) * 100 = \frac{\Delta B}{\sum_i Q_i \left( 1 - \frac{T_0}{T_s} \right)} * 100 \quad (54)$$

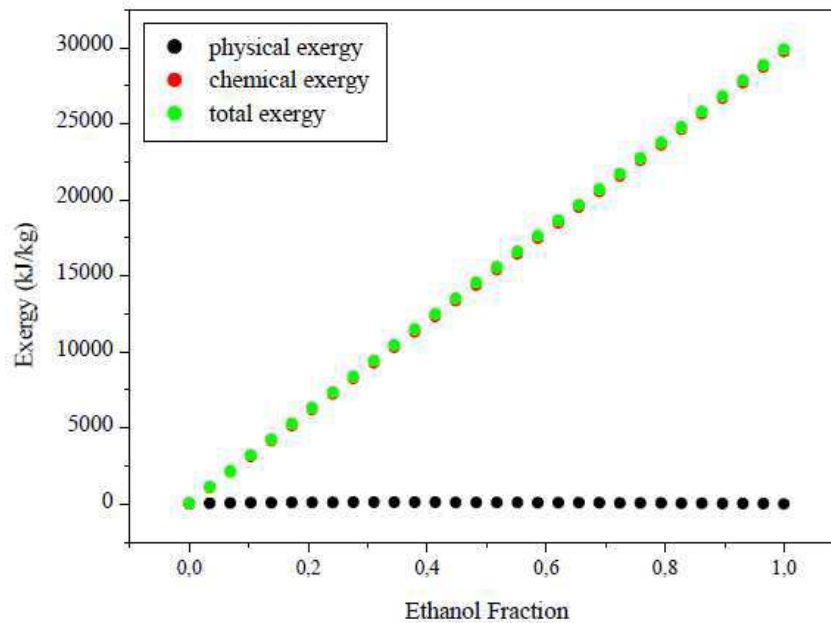
Esta equação mostra a relação do binômio eficiência da segunda lei/consumo energético. O denominador refere-se ao trabalho realizado pelo processo para promover a separação, e é dado pelo somatório do trabalho realizado em cada refeedor a partir da inserção de calor. É importante observar que, por se tratar de uma função de estado, a qual depende apenas do início e do final do processo,  $\Delta B$  deve ser praticamente o mesmo para todas as configurações. A fim de buscar tal equivalência, deve-se equalizar vazão molar, temperatura, pressão e composição das correntes globais do processo.

### 4.3 Função de disponibilidade e exergia

O software Aspen Plus tem a capacidade de calcular exergia (e perda de exergia em cada estágio da coluna de destilação). Porém, conforme afirma Gray (2019), os cálculos de exergia do Aspen Plus consideram apenas a exergia física. Todavia, sabemos que o cálculo do valor total da exergia de uma corrente é a soma entre a exergia química e física. Com objetivo de justificar a exclusão do cálculo da exergia química no simulador, Modesto et al (2005), considerando a mistura etanol-água, afirmam que a exergia química da mistura é um valor médio entre a exergia química do etanol e da água (como substâncias puras), considerando a composição da solução e que esses valores são muito maiores do que a exergia física (Figura 13).

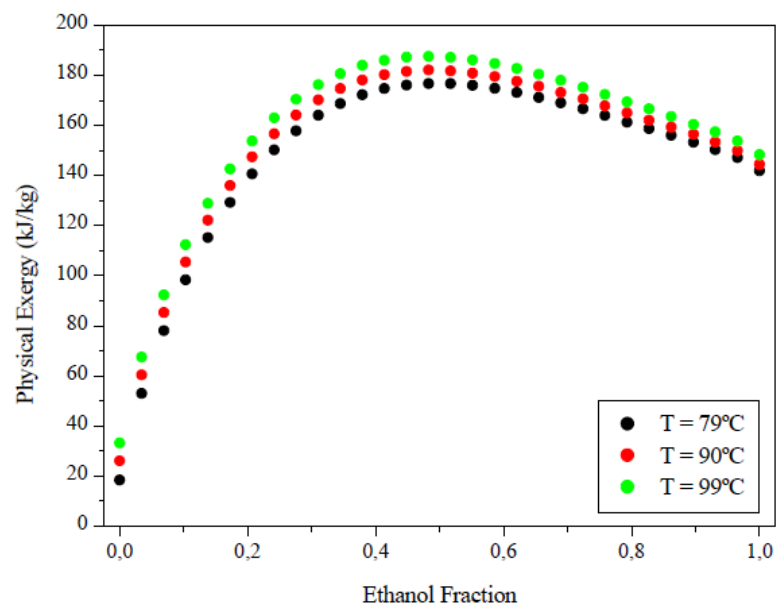


**Figura 13** - Exergia Física, Química e Total em função da fração de etanol (Modesto et al, 2005).



A Figura 14 aborda a variação da exergia física em função da composição de etanol, demonstrando que, de fato, ao longo da coluna a principal variação de exergia é a física (responsável por toda a irreversibilidade gerada).

**Figura 14**- Exergia Física em função da fração de etanol (Modesto et al, 2005).



Em função da discussão acima, os resultados abordados para análise da eficiência termodinâmica foram baseados na variação da função de disponibilidade, enquanto a avaliação da irreversibilidade ao longo da coluna foi realizada através da perda de exergia. Vale salientar que exergia e função de disponibilidade são duas variáveis diferentes. Exergia é calculada para qualquer estado de referência, inclusive para o estado morto. Para a função de disponibilidade, o estado de referência é sempre o estado morto.

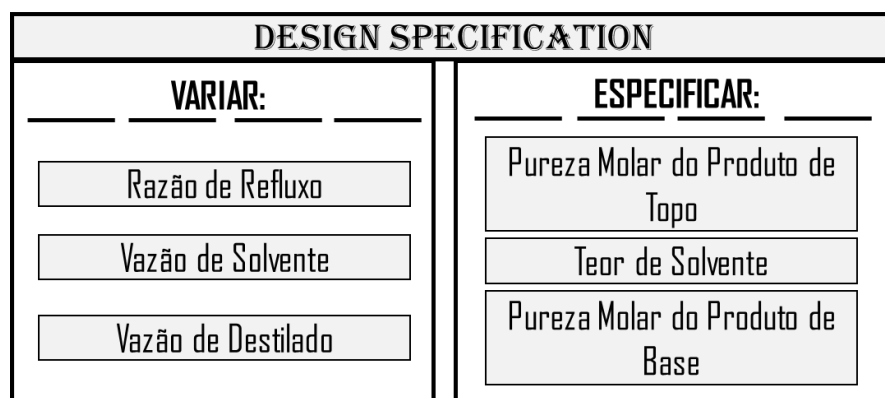
#### 4.4 Otimização

Esse trabalho visa analisar e comparar duas informações cruciais de cada configuração: o consumo de energia e a eficiência termodinâmica. Por este motivo, é necessário determinar as condições ótimas de operação que minimizam o consumo energético e maximizam a eficiência termodinâmica de cada configuração.

O teor de etilenoglicol na região extrativa (no prato de alimentação do solvente) ( $x_{EG}$ ) é utilizado como parâmetro de análise na busca pelo ponto operacional ótimo de cada sequência. O teor de etilenoglicol é um parâmetro que engloba simultaneamente o efeito da vazão de solvente e da razão de refluxo. De acordo com Figueirêdo et al. (2015), este parâmetro tem sido utilizado com êxito na busca pelo ótimo operacional de sistemas de destilação extrativa.

Na Figura 15 é apresentado o procedimento para obtenção do teor de solvente e dos produtos com especificações desejadas, através da ferramenta *Design Specification*. Esta etapa é realizada para obter os cenários operacionais apresentados nas Figuras 9 a 12.

**Figura 15** - Procedimento de otimização operacional através da ferramenta *Design Specification* do Aspen Plus®.



A ferramenta *Design Specification* permite a definição de variáveis no fluxograma da simulação, a especificação de valores-meta para as variáveis especificadas e das tolerâncias

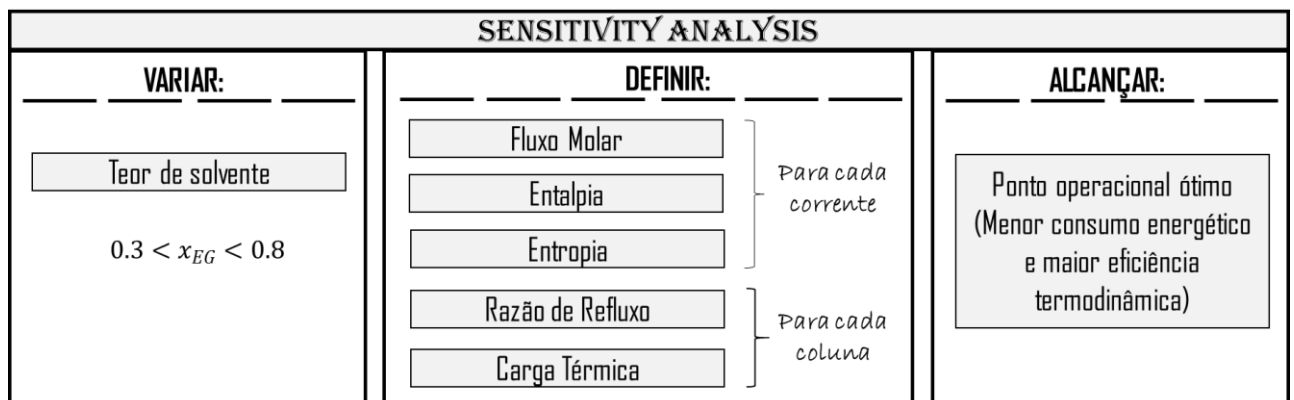
admissíveis para o cálculo iterativo, e a especificação da variável a ser manipulada (incluindo a faixa de variação da mesma) para atingir o valor-meta da variável especificada (BERECHE, 2011).

Uma análise de sensibilidade é realizada neste parâmetro utilizando a ferramenta *Sensitivity* do Aspen Plus®, conforme procedimento apresentado na Figura 16. No caso do processo em estudo, algumas variáveis foram definidas na análise de sensibilidade de modo a se tornar possível a implementação da modelagem matemática de Henley e Seader (2011), para cálculo da eficiência termodinâmica. Dessa forma, pode-se calcular o trabalho perdido, trabalho mínimo e exergia.

A análise de sensibilidade consistiu na variação do parâmetro de entrada (teor de solvente) previamente especificado, capaz de retornar o comportamento das variáveis de saída (fluxo molar, entalpia, entropia, razão de refluxo e carga térmica) de acordo com suas interdependências. O objetivo é determinar a alternativa elegida como a melhor do ponto de vista econômico e termodinâmico.

Cada caso da análise de sensibilidade resulta em uma condição operacional distinta, o que permitiu avaliar individualmente o comportamento de cada termo da análise termodinâmica (ANDRADE, 2019).

**Figura 16** - Procedimento de otimização operacional através da ferramenta *Sensitivity Analysis* do Aspen Plus®.



O intervalo definido para realizar a varredura no teor de solvente ( $x_{EG}$ ) foi:

$$0.3 < x_{EG} < 0.8$$

$$incremento = 0.05$$

O limite inferior e superior foi definido de modo garantir a convergência dos balanços de massa e energia sujeitas às restrições de pureza de etanol. A realização de uma análise de sensibilidade permite encontrar cenários próximos ao ótimo global do processo, sem a necessidade de usar métodos gráficos (que geralmente apresentam resultados qualitativos) ou técnicas de otimização (que normalmente apresentam problemas de convergência) (BRITO, 2014).

No caso das configurações TCS e TCS+C, além do teor de solvente, surge uma nova variável que impacta, significativamente, no consumo de energia: a vazão de vapor (FV) que interliga as colunas C1 e C2 (BRITO, 2014; MEDEIROS, 2019). Através de uma análise de sensibilidade e levando em consideração as restrições previamente incluídas no *Design Specification* para C1, C2 e C3, a vazão de vapor foi manipulada de forma a encontrar o mínimo consumo energético do refeedor.

As respostas desejadas para obter o ótimo teor de solvente são o consumo de energia dos reboilers de cada configuração e a eficiência termodinâmica do sistema completo. As equações para cálculo de eficiência termodinâmica são implementadas em linguagem Fortran.

## **Capítulo 5 – Resultados e Discussões**

---

## Capítulo 5 – Resultados e Discussões

Sabe-se que a busca por otimizações nos processos de destilação é antiga e diversos trabalhos na literatura mostram metodologias de análise e otimização de tais processos. Conforma cita Rocha et al. (2016), trabalhos como Dhole e Linhoff (1993), Zemp et al. (1997), Chang e Li (2005) e Tarighaleslami et al. (2012) abordaram procedimentos para análise termodinâmicas de colunas de destilação, na busca de otimização energética do processo de destilação avaliando a melhor combinação entre os parâmetros que influem diretamente sobre o projeto e operação da coluna de destilação, como número de estágios, razão de refluxo, condição térmica da alimentação, estágio de alimentação e a utilização de trocadores de calor intermediários, inclusive com o uso de perfis de perdas de exergia.

Utilizando uma metodologia de análise e comparação de quatro configurações diferentes para o processo de produção de etanol anidro, foram avaliadas respostas dos sistemas através dos conceitos termodinâmicos, obtendo dados a respeito das condições operacionais e, posteriormente, detalhando e quantificando a ineficiência dos processos.

### 5.1 Desempenho Termodinâmico

A análise de sensibilidade, realizada no teor de solvente, resulta em uma matriz (Figura 17) que é utilizada para análise de consumo energético, eficiência termodinâmica da segunda lei ( $\eta$ ), trabalho perdido (LW), trabalho equivalente ( $W_{eq}$ ), variação de disponibilidade ( $\Delta B$ ) e as variáveis envolvidas no seu cálculo: fluxo molar ( $n$ ), entalpia (H) e entropia (S). Parte dos resultados está sendo representados na Figura 6, exemplificando a matriz para a configuração TCS+C.

**Figura 17** - Exemplo da matriz de resultados no Aspen Plus®.

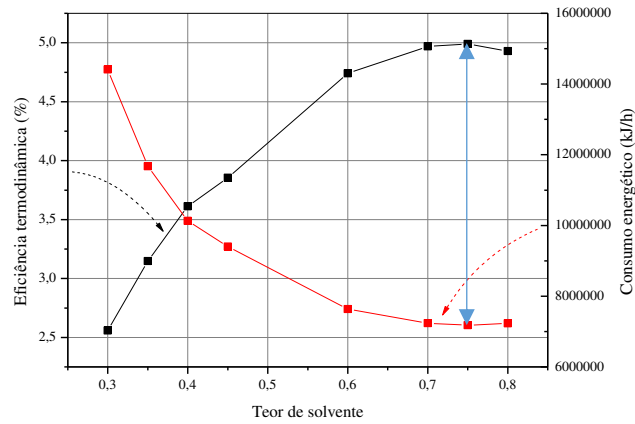
Caso	$X_{EG}$	FLUXO MOLAR	ENTALPIA	ENTROPIA	LW	$\eta$	WEQ	QR <sub>TOTAL</sub>
		(kmol/h)	(kJ/Kmol)	(kJ/kmol-K)	(10 <sup>6</sup> kJ/h)	(%)	(10 <sup>6</sup> kJ/h)	(10 <sup>6</sup> kJ/h)
1	0.3	100	-276984	-310,924	5.79	2.13	5.92	14.5
2	0.35	100	-276984	-310,924	4.73	2.59	4.86	11.94
3	0.4	100	-276984	-310,924	4.1	2.98	4.23	10.4
...	...	...	...	...	...	...	...	...
10	0.79	100	-276984	-310,924	2.68	4.49	2.8	6.9

A avaliação energética é realizada considerando o somatório dos consumos de todos os referedores. A eficiência termodinâmica é avaliada para o sistema global. As eficiências individuais de cada equipamento não foram consideradas neste trabalho.

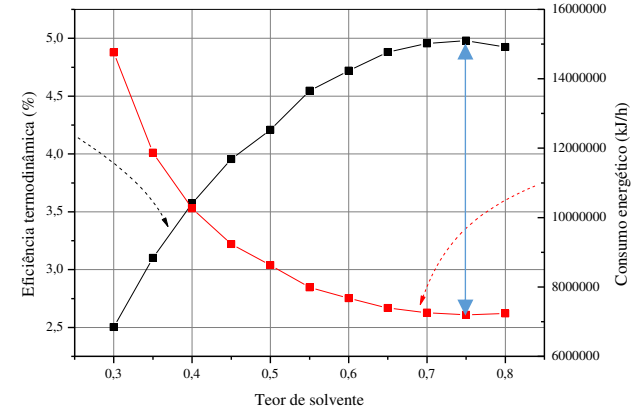
As Figuras 18 a 21 apresentam os resultados das análises do teor de solvente para eficiência termodinâmica e consumo energético total para as quatro configurações com integração térmica. Os resultados mostram que, para as quatro configurações avaliadas, o ponto de maior eficiência termodinâmica da segunda lei equivale ao ponto de menor consumo energético (indicado pela linha azul).

Com o intuito de avaliar a correlação da eficiência da segunda lei com o trabalho perdido, trabalho equivalente e consumo energético e, sobretudo, investigar qual a configuração é mais eficiente termodinamicamente e energeticamente, construiu-se a Tabela 5, que mostra os resultados das condições operacionais ótimas das quatro configurações. Os dados sobre a condição operacional ótima de cada configuração estão apresentados nas Figuras de 09 a 12 (Capítulo 4).

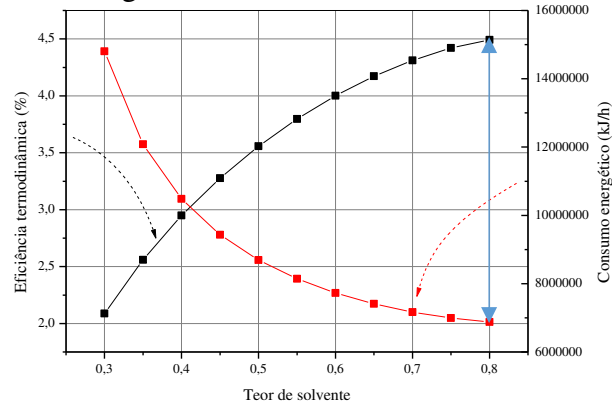
**Figura 18** - Análise de sensibilidade no teor de solvente para o sistema convencional com duas colunas (CS): consumo energético e eficiência termodinâmica.



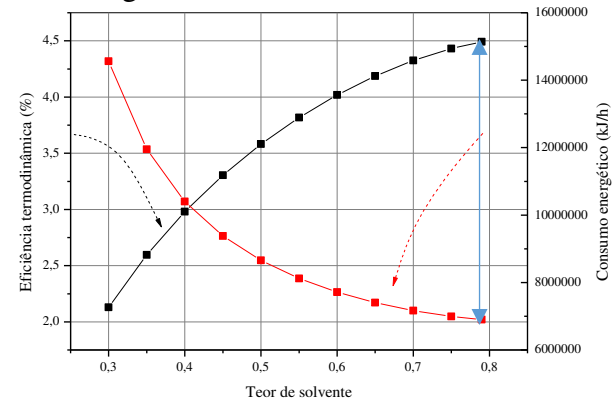
**Figura 19** - Análise de sensibilidade no teor de solvente para o sistema convencional com três colunas (CS+C): consumo energético e eficiência termodinâmica.



**Figura 20** - Análise de sensibilidade no teor de solvente para o sistema termicamente acoplado com duas colunas (TCS): consumo energético e eficiência termodinâmica.



**Figura 21** - Análise de sensibilidade no teor de solvente para o sistema termicamente acoplado com três colunas (TCS+C): consumo energético e eficiência termodinâmica.





**Tabela 5** - Condição operacional ótima de maior eficiência termodinâmica.

Configuração	$x_{EG}$	$\eta(\%)$	$LW$ ( $10^6$ KJ/h)	$Q_{RTotal}$ ( $10^6$ KJ/h)	$Weq$ ( $10^6$ KJ/h)	$\Delta B$ ( $10^5$ KJ/h)
CS	0,75	4,9878	2,3958	7,1785	2,5215	1,25774
CS+C	0,75	4,9802	2,4054	7,1938	2,5315	1,26079
TCS	0,80	4,4921	2,6724	6,8802	2,7981	1,25694
TCS+C	0,79	4,4916	2,6794	6,9006	2,8054	1,25991

Pode-se observar que as configurações convencionais apresentam as maiores eficiências termodinâmicas, porém, não são as de menores consumos energéticos. A fim de investigar tal fato, avaliou-se com maiores detalhes a Equação 54 ( $\eta = \left(\frac{\Delta B}{Weq}\right) * 100 = \frac{\Delta B}{\sum_i Q_i \left(1 - \frac{T_0}{T_s}\right)} * 100$ ).

É importante enfatizar que a eficiência termodinâmica está associada a três variáveis ( $\Delta B$ ,  $Q_i$  e  $T_s$ ), uma vez que  $T_0$  é constante.  $\Delta B$  está praticamente fixo para as quatro configurações, conforme observado na Tabela 5.  $T_s$  muda de acordo com a qualidade de vapor utilizado em cada coluna de separação, impactando no cálculo da eficiência.

Para investigar o porquê as configurações convencionais não obtiveram menor consumo energético, embora apresentem as maiores eficiências termodinâmicas, construiu-se a Tabela 6 que mostra os resultados das condições operacionais ótimas se a mesma qualidade de vapor (de alta pressão) fosse utilizado nos refeedores de todas as colunas nas quatro configurações.

**Tabela 6** - Condição operacional ótima de maior eficiência termodinâmica utilizando a mesma qualidade de vapor nos refeedores.

Configuração	$x_{EG}$	$\eta(\%)$	$LW$ ( $10^6$ KJ/h)	$Q_{RTotal}$ ( $10^6$ KJ/h)	$Weq$ ( $10^6$ KJ/h)
CS	0,75	4,3102	2,7922	7,1785	2,9180
CS+C	0,75	4,3094	2,7995	7,1938	2,9256
TCS	0,80	4,4921	2,6724	6,8802	2,7981
TCS+C	0,79	4,4902	2,6803	6,9006	2,8063

O aumento no valor de  $T_s$  impacta em uma menor eficiência termodinâmica. Por exemplo, para a CS, ao utilizar MP e HP como utilidade nos refeedores, tem-se uma eficiência de 4,9878, como mostra a Tabela 5. Alterando o vapor para HP e HP nas duas colunas (em outras palavras, aumentando  $T_s$ ), tem-se uma eficiência de 4,3102, conforme mostra a Tabela 6.

De acordo com a Equação 54, agora a única variável que influencia a eficiência é o consumo de energia, uma vez que  $T_s$  tornou-se constante. As configurações de maiores eficiências passam a ser as termicamente acopladas, resultado este já comentado por Guerra et al. (2009).

Os resultados da Tabela 6 mostram que a relação do binômio eficiência da segunda lei e consumo energético é satisfatória, de forma que a configuração mais eficiente é também a de menor consumo de energia. Esse resultado não foi possível observar na Tabela 5, quando diferentes tipos de vapores são utilizados.

Para comparar configurações diferentes em termos de eficiência da segunda lei e consumo energético, é preciso levar em consideração a influência das utilidades dos refeedores das colunas e a necessidade de se trabalhar com a mesma variação da função de disponibilidade, sendo este um resultado não discutido na literatura.

Tomando como exemplo a configuração CS+C, para a coluna extrativa, a temperatura da base é 439 K. Ao utilizar vapor de média pressão (resultados da Tabela 5) tem-se  $T_s = 454$  K, e quando se utiliza vapor de alta pressão (resultados da Tabela 6), tem-se  $T_s = 510$  K. Observa-se que ao se operar com um vapor de temperatura mais elevada (maior  $T_s$ ), há um maior  $\Delta T$  entre a temperatura da base da coluna e a temperatura da utilidade, resultando em maiores forças motrizes de temperatura. Ashrafizadeh et al. (2013) afirmam que há perdas de disponibilidade para realizar trabalho onde quer que haja forças motrizes e, além disso, seus resultados mostram que a transferência de calor no refeedor e no condensador é a fonte mais significativa de perdas de exergia. Por esse motivo, a CS+C tem maior eficiência e menor trabalho perdido nos resultados da Tabela 5 quando comparados aos resultados da Tabela 6.

Através das Tabelas 5 e 6 é possível, também, realizar a investigação para entender qual impacto que causa a inclusão da coluna concentradora aos processos. Contraditoriamente ao que Li e Bai (2012) defendem, a coluna C3 causa não causa diminuição do consumo energético global para as configurações convencionais, mesmo acontecendo diminuição da razão de refluxo da coluna C2 (Figuras 9 e 10). Para as configurações termicamente acopladas analisadas neste trabalho, a coluna concentradora também não traz benefícios energéticos.

Através da análise termodinâmica e energética da configuração TCS+C (inédita na literatura), pode-se concluir que a mesma não representa a melhor configuração para a produção de etanol anidro. A ideia de simular sistemas termicamente acoplados a fim de reduzir o consumo energético (Guerra et al., 2009) foi efetivada tanto para a TCS como para a TCS+C. No entanto, o conceito de melhoria energética através da inclusão da coluna C3 (Li and Bi,

2012) foi posto em contradição neste trabalho, revelando que os sistemas apenas com duas colunas (CS e TCS) são claramente mais eficientes e consomem menos energia quando comparados com seus respectivos sistemas com três colunas (CS+C e TCS+C).

Foi realizada a avaliação do trabalho perdido e equivalente para cada configuração com relação à variação do teor de solvente. Estes resultados levam em conta diferentes tipos de vapores utilizados nos refeeders. Conforme mostram as Figuras 22 e 23, as configurações convencionais (CS e CS+C) apresentam o menor trabalho perdido e menor trabalho equivalente ao longo de toda a variação do teor de solvente. Este resultado está de acordo com aqueles apresentados na Tabela 5, indicando que as configurações mais eficientes termodinamicamente são os sistemas convencionais e, portanto, as de menor trabalho perdido e trabalho equivalente.

A fim de avaliar a integração térmica entre as correntes, a Tabela 7 apresenta a comparação entre os processos com e sem integração térmica. O sobrescrito “-” significa sem integração térmica.

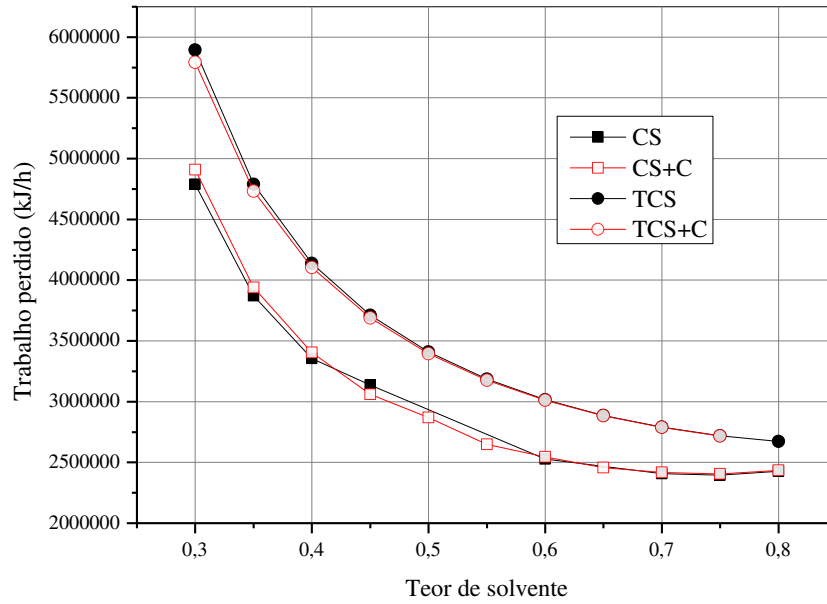
A retirada da integração térmica resulta em menores eficiências, maiores trabalhos perdido e trabalhos equivalente para as quatro configurações. Ao comparar apenas as configurações sem integração térmica, as sequências convencionais apresentam as maiores eficiências e os menores trabalhos perdidos e equivalentes.

**Tabela 7** - Condição operacional ótima de maior eficiência termodinâmica para os processos com e sem integração térmica.

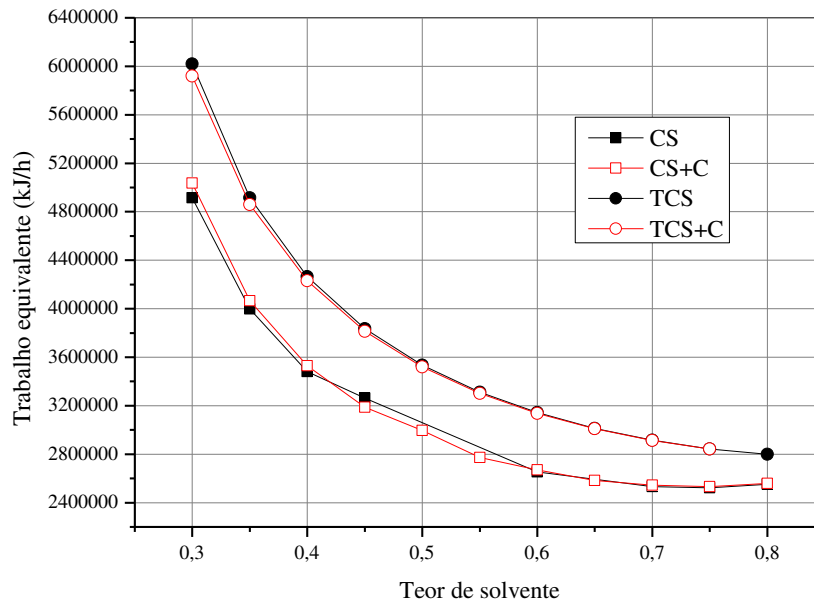
Configuração	$x_{EG}$	$\eta(\%)$	$LW$ ( $10^6$ KJ/h)	$Q_{RTotal}$ ( $10^6$ KJ/h)	$Weq$ ( $10^6$ KJ/h)
CS	0,75	4,9878	2,3958	7,1785	2,5215
CS <sup>-</sup>	0,65	4,0723	2,9627	8,9155	3,0884
CS+C	0,75	4,9802	2,4054	7,1938	2,5315
CS+C <sup>-</sup>	0,65	4,0711	2,9707	8,9494	3,0968
TCS	0,8	4,4921	2,6724	6,8802	2,7981
TCS <sup>-</sup>	0,75	3,6443	3,3233	8,4807	3,4490
TCS+C	0,79	4,4916	2,6794	6,9006	2,8054
TCS+C <sup>-</sup>	0,75	3,6201	3,3543	8,6209	3,4803

O presente trabalho permite verificar que a eficiência termodinâmica da segunda lei não é um parâmetro capaz de, por si só, revelar a configuração mais eficiente e de menor consumo energético. Ao comparar diferentes configurações, há a necessidade de avaliar outras variáveis concomitantemente à eficiência e ao consumo energético; são elas:  $\Delta B$  e  $T_s$ .

**Figura 22 - Avaliação do trabalho perdido.**



**Figura 23 - Avaliação do trabalho equivalente.**



## 5.2 Desempenho energético

A Tabela 8 apresenta os resultados deste trabalho para as quatro configurações estudadas em termos de MJ de energia total utilizados nas colunas por kg de etanol produzido (consumo específico), onde se percebe que a TCS é a configuração que demanda menos energia para produzir a mesma quantidade de etanol anidro, em concordância com os resultados da Tabela 5.

**Tabela 8** - Consumo específico de energia para diferentes configurações visando à obtenção de etanol anidro.

<b>Configuração</b>	<b>Concentração de etanol no destilado (%mol)</b>	<b>MJ/kg de etanol</b>
CS	0,9995	1,83
CS+C	0,9995	1,84
TCS	0,9995	1,75
TCS+C	0,9995	1,76

A Tabela 9 apresenta uma comparação dos consumos específicos entre os resultados obtidos no presente trabalho e o resultado de Li e Bai (2012). Este trabalho alcançou um consumo específico de 1,84 MJ/kg de etanol para o processo convencional com três colunas, ou seja, uma redução de aproximadamente 17,86% do consumo energético em relação à mesma configuração apresentada por Li e Bai (2012), que foi de 2,24 MJ/kg de etanol. Para a TCS, configuração eleita como a mais eficiente energeticamente, obteve-se uma redução de 21,87% em comparação à CS+C de Li e Bai (2012).

**Tabela 9** - Comparação do consumo de energia para desidratação de etanol (utilizando etilenoglicol como solvente) encontrada na literatura.

<b>Referência</b>	<b>Pureza de etanol no destilado (%mol)</b>	<b>MJ/kg de etanol</b>	<b>Configuração</b>
Li e Bai (2012)	0,9995	2,24	CS+C
Este trabalho	0,9995	1,84	CS+C
Este trabalho	0,9995	1,75	TCS

É importante destacar que as configurações simuladas neste trabalho apresentam integração térmica, enquanto Li e Bai (2012) não utilizaram este artifício. Além disso, o presente artigo utilizou um procedimento de Figueirêdo et al (2015) para otimizar as configurações propostas. Esta metodologia foi baseada na análise de sensibilidade do teor de EG no prato de alimentação do solvente na coluna extrativa. A união da integração térmica e da diferente técnica de otimização gerou melhores resultados quando comparados a mesma configuração do trabalho de Li e Bai (2012).

### 5.3 Perfil de perda exergética

O estudo do perfil de perdas de exergia para o sistema etanol-água com o solvente etileno glicol foi desenvolvido para as quatro configurações: CS, CS+C, TCS e TCS+C. Tal estudo visou analisar como os sistemas respondiam frente a mudanças no estágio e na temperatura de alimentação de determinadas correntes do processo.

O Aspen Plus® define “exergy loss” como uma medida de irreversibilidade na coluna devido à perda de momento (força motriz da pressão), perda térmica (força motriz da temperatura/mistura) e perda de potencial químico (força motriz da transferência de massa/mistura). Dessa forma, a análise do perfil da perda exergética representa o estudo estágio a estágio da coluna como uma ferramenta para examinar as irreversibilidades ao longo da coluna de destilação.

As mudanças realizadas tanto na localização quanto na temperatura das correntes do processo foram feitas para valores acima e abaixo do caso base. As respostas que não são abordadas nas figuras abaixo representam os casos que não obtiveram êxito nas simulações e/ou não representaram mudanças significativas para fins de estudo da otimização.

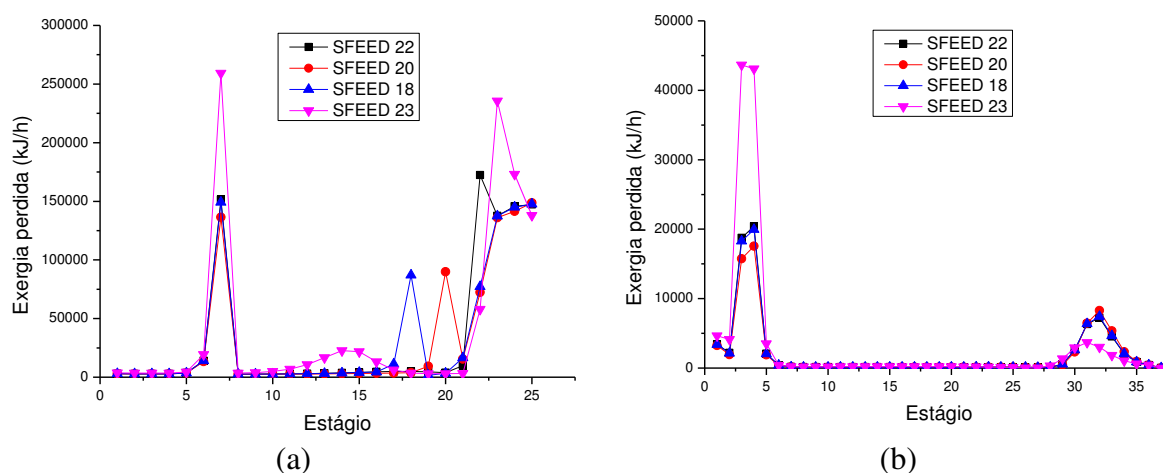
#### 5.3.1 Mudança no estágio de alimentação

A mudança no estágio de alimentação foi realizada no intuito de identificar desvios significativos de perda exergética no estágio relativo ao local de alimentação no gráfico e, dessa forma, minimizar as irreversibilidades do processo.

Na Figura 24 observam-se os perfis de exergia para mudanças no estágio de alimentação da corrente SFEED para a configuração CS. Esta corrente é constituída de etanol e água, alimentando a coluna extrativa com uma vazão de 100 kmol/h.

No caso base, a alimentação de azeótropo foi feita no estágio 22 e, ao se alterar para os estágios 18, 20 e 23 verificou-se mudanças da perda exergética tanto para a coluna extrativa, como para a coluna a coluna de recuperação. Através da Figura 24a, observa-se um desvio abrupto na perda de exergia exatamente onde é feita a alimentação da corrente SFEED, e onde acontece a alimentação do solvente (entre os estágios 6 e 8). A magnitude da perda exergética não é a mesma para os três casos analisados, tornando-se possível investigar qual oferece melhores resultados (menores perdas exergéticas).

**Figura 24** - Perfis de perdas de exergia para mudança no estágio de alimentação da corrente SFEED para a CS: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação.



Analisando o gráfico referente à coluna de recuperação, Figura 24b, observa-se que ao se alterar o local da alimentação da mistura azeotrópica (corrente SFEED) na coluna extrativa, há uma diminuição na exergia perdida entre os estágios 3 e 5 da coluna de recuperação (com exceção do caso SFEED 23), assim como, entre os estágios 28 e 35. Este fato mostra que alterar a localização da corrente SFEED gerou uma distribuição diferente de perdas de exergia ao longo das duas seções da coluna (retificação e esgotamento).

A Tabela 10 aborda de forma quantitativa a irreversibilidade associada ao processo frente às mudanças nos estágios de alimentação da corrente SFEED.

**Tabela 10** - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança no estágio de alimentação da corrente SFEED para a configuração CS.

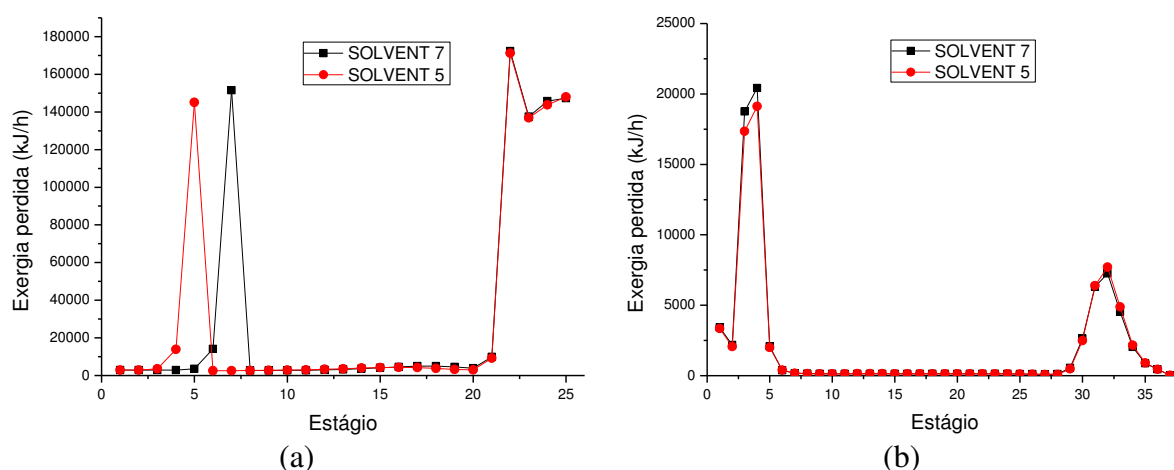
	Perdas exergéticas (kJ/h)			
	Estágio de alimentação da corrente SFEED			
	22 (caso base)	20	18	23
EXTRATIVA	238.488	311.339	326.802	420.072
RECUPERAÇÃO	74.803	70.226	74.046	118.222
TOTAL	313.291	381.565	400.848	538.294

As menores perdas de exergia na coluna extrativa ocorrem com a alimentação da corrente SFEED acontecendo no estágio 22, entretanto, para a coluna de recuperação, as menores irreversibilidades acontecem para a alimentação SFEED no estágio 20. Analisando globalmente o processo, consegue-se concluir que as perdas de exergia são menores no caso base do que nos demais casos analisados.

A Figura 25 representa os perfis da exergia perdida para mudanças no estágio de alimentação da corrente de solvente (SOLVENT) para a mesma configuração (CS). Esta corrente é constituída unicamente de etileno glicol e alimenta a coluna extrativa no estágio 7 (caso base). Todas as alimentações das demais correntes foram mantidas as mesmas (do caso base).

Através da Figura 25 e da Tabela 11, percebe-se que o caso analisado para a alimentação no estágio 5 mostrou melhores resultados, tanto para a coluna extrativa (Figura 25a) como para a coluna de recuperação (Figura 25b). Ou seja, alimentar a coluna extrativa no estágio 5 reflete na diminuição da perda exergética em ambas as colunas. Através da mudança da localização da alimentação da corrente SOLVENT para o estágio 5, houve redução de 15834 kJ/h nas perdas de exergia do processo.

**Figura 25** - Perfis de perdas de exergia para mudança no estágio de alimentação da corrente SOLVENT para a CS: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação.



**Tabela 11** - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança no estágio de alimentação da corrente SOLVENT para a configuração CS.

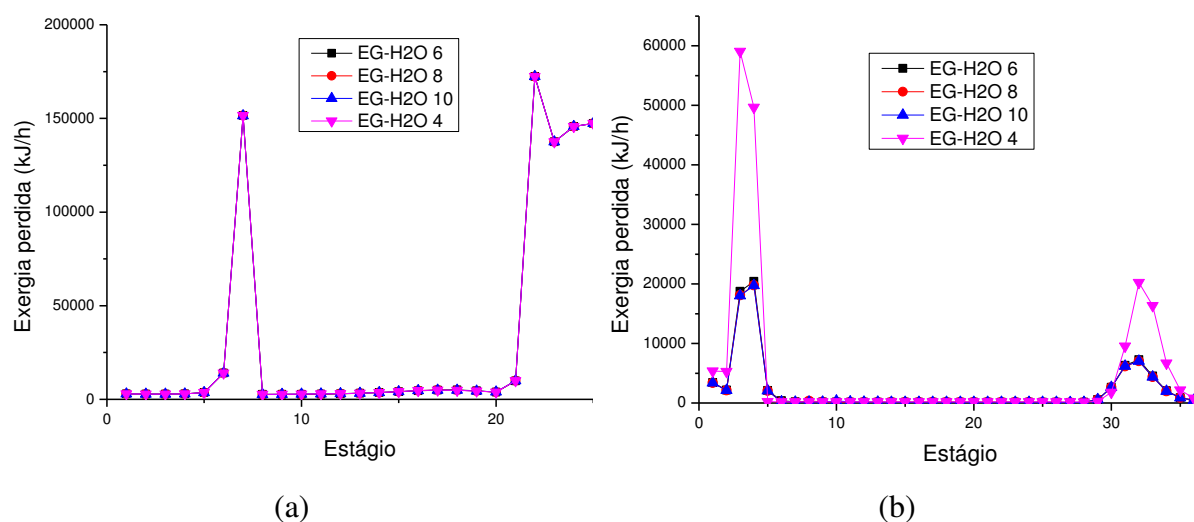
	Perdas exergéticas (kJ/h)	
	Estágio de alimentação da corrente SOLVENT	
	7 (caso base)	5
EXTRATIVA	841.364	827.665
RECUPERAÇÃO	74.803	72.668
TOTAL:	916.167	900.333

Através da Figura 26 é possível observar os perfis da exergia perdida para mudança no estágio de alimentação da corrente EG-H<sub>2</sub>O para a configuração CS. A corrente EG-H<sub>2</sub>O é



constituída de etileno glicol e água e alimenta a coluna de recuperação. Os gráficos da Figura 26 mostram os perfis para o caso base (estágio 6) e para as mudanças para os estágios 8, 10 e 4. Estas alterações não causaram alterações significativas nas perdas de exergia para a coluna extrativa, uma vez que tal corrente alimenta a coluna de recuperação. Na Figura 26b observa-se que o pico de exergia causado pela alimentação da corrente EG-H<sub>2</sub>O na seção de retificação da coluna de recuperação não permaneceu com a mesma magnitude após a mudança na localização do estágio 6 para o 4, mostrando que o maior pico exergético acontece para a alimentação no estágio 4.

**Figura 26** - Perfis de perdas de exergia para mudança no estágio de alimentação da corrente EG-H<sub>2</sub>O para a CS: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação.



**Tabela 12** - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança no estágio de alimentação da corrente EG-H<sub>2</sub>O para a configuração CS.

Perdas exergéticas (kJ/h)				
Estágio de alimentação da corrente EG-H <sub>2</sub> O				
	6 (caso base)	8	10	4
EXTRATIVA	841.364	841.390	841.345	841.379
RECUPERAÇÃO	74.803	72.830	72.715	182.018
TOTAL:	916.167	914.240	914.060	1.023.397

A Tabela 12 mostra o somatório das perdas de exergia ao longo de cada coluna para as mudanças no estágio de alimentação da corrente EG-H<sub>2</sub>O, uma vez que graficamente torna-se difícil identificar qual a melhor localização da alimentação para esta corrente. Pode-se observar

que a melhor alternativa é alimentar a coluna de recuperação no estágio 10, garantindo assim uma redução de 2107 kJ/h nas perdas de exergia do processo quando comparado ao caso base.

Essa avaliação foi realizada para as configurações CS+C, TCS e TCS+C. Os resultados encontram-se no Apêndice 2.

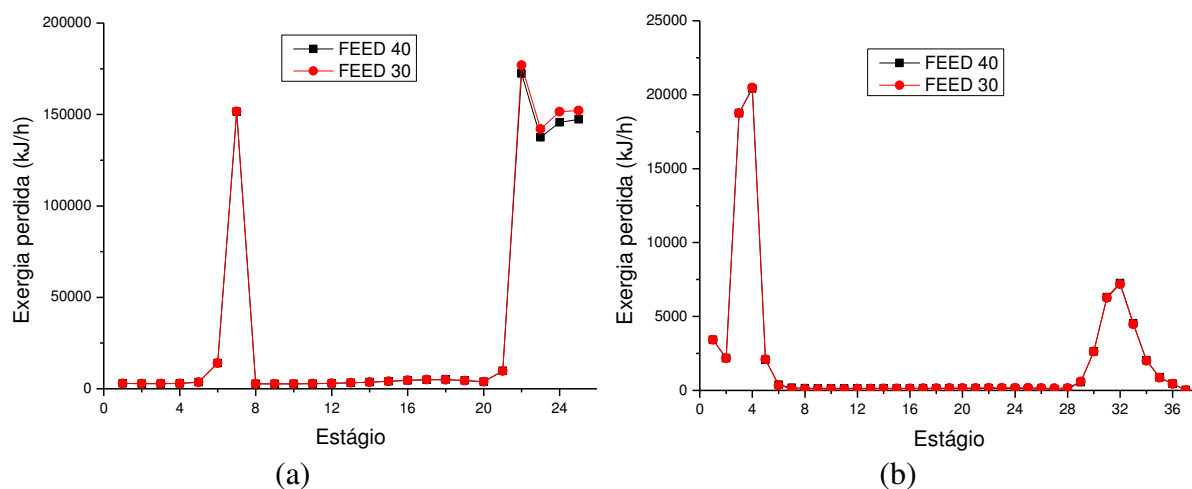
### 5.3.2 Mudança na temperatura de alimentação

As maiores perdas numa coluna de destilação são aquelas que correspondem às transferências de energia uma vez que a destilação é o processo pelo qual uma mistura (líquido ou vapor) é separada em duas correntes de composição por fornecimento ou remoção de calor (GOMES, 2012).

Realizar mudanças na temperatura da alimentação representam a busca pela minimização das perdas de energia no refeedor e condensador, evitando correntes excessivamente quentes ou excessivamente frias.

A Figura 27 apresenta as modificações propostas para o sistema CS na temperatura da alimentação da corrente FEED, constituída da mistura azeotrópica que alimenta a coluna extrativa. A mudança da temperatura do caso base (40°C) para 30°C aumentou sutilmente as perdas exergéticas na região de esgotamento da coluna extrativa, conforme pode ser também observado na Tabela 13. Os casos simulados para a coluna de recuperação não mostraram alterações significativas.

**Figura 27** - Perfis de perdas de exergia para mudança na temperatura de alimentação da corrente FEED para a CS: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação.



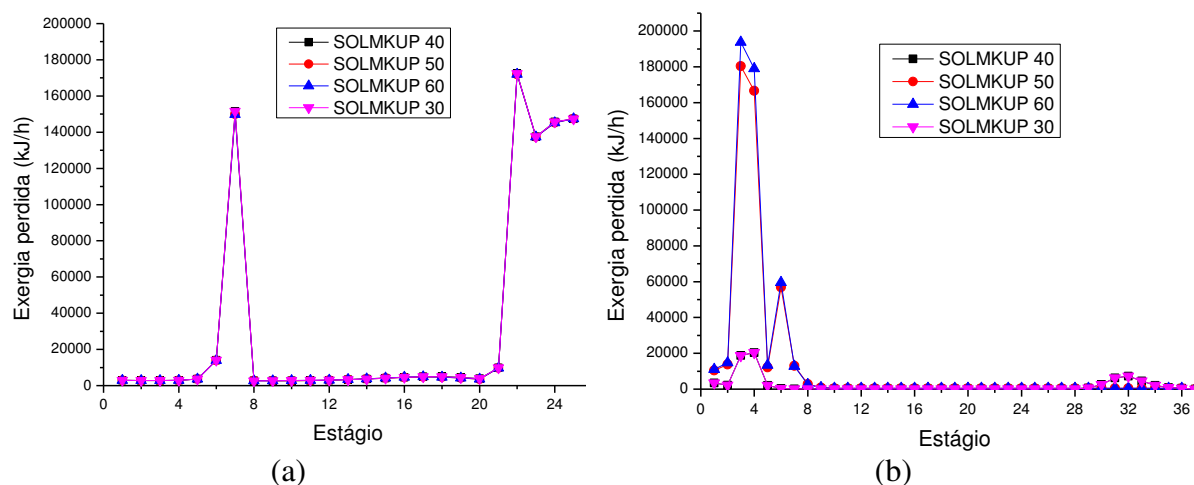
Ao analisar os resultados expostos na Figura 28 e Tabela 14, que representam as respostas do processo CS, frente às mudanças na temperatura de alimentação SOLMKUP,

conclui-se que o perfil exergetico não apresenta mudanças relativas para a coluna extrativa. Já na coluna de recuperação, quanto maior a temperatura da corrente, maiores os picos de exergia global perdida. Para este caso, o caso base (igual a 40) é o melhor resultado.

**Tabela 13** - Somatório do perfil de perdas exergeticas referente à mudança na temperatura de alimentação da corrente FEED para a configuração CS.

Perdas exergeticas (kJ/h)		
Temperatura de alimentação da corrente FEED (°C)		
	40 (caso base)	30
EXTRATIVA	841.364	861.173
RECUPERAÇÃO	74.803	74.868
TOTAL	916.167	936.041

**Figura 28** - Perfis de perdas de exergia para mudança na temperatura de alimentação da corrente SOLMKUP para a CS: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação.



**Tabela 14** - Somatório do perfil de perdas exergeticas referente à mudança na temperatura de alimentação da corrente SOLMKUP para a configuração CS.

Perdas Exergeticas (kJ/h)				
	SOLMKUP 40 (caso base)	SOLMKUP 50	SOLMKUP 60	SOLMKUP 30
EXTRATIVA	841364	838033	838053	841374
RECUPERAÇÃO	74803	469332	500578	74807
TOTAL:	916167	1307365	1338631	916181

Essa avaliação foi realizada para as configurações CS+C, TCS e TCS+C. Os resultados encontram-se no Apêndice 2.

### **5.3.3 Otimização dos resultados do perfil exerético para as configurações CS, CS+C, TCS e TCS+C**

Como foi mencionado anteriormente, o objetivo de alterar o estágio e a temperatura de alimentação é o de buscar fontes de perdas exeréticas e, assim, diminuí-las com o consequente aumento da eficiência termodinâmica do processo. A Tabela 15 sumariza os resultados dos casos bases e do caso em estudo otimizado (aquele que representa o melhor cenário dentre todos os casos analisados) para as quatro configurações do processo, abordando quantitativamente a energia consumido pelo refervedor, a eficiência global e as perdas exeréticas globais em cada processo. Nesta tabela constam apenas os resultados para a alteração no estágio de alimentação, já que não se observou melhorias significativas nos resultados das mudanças na temperatura de alimentação.

Na configuração CS, ao se alterar a localização do estágio de alimentação, verificou-se uma diminuição de 25,83% das perdas de exergia global do sistema, É de salientar que o consumo enerético dos refervedores reduziu (1,12 %) após tal mudança, mostrando que se conseguiu minimizar consumo enerético através da minimização de perdas de exergia mantendo o mesmo grau de pureza dos produtos. Além disso, a eficiência global aumentou, suportando a ideia de que ao minimizar perdas de exergia, por consequência, aumenta-se a eficiência do processo, devido à redução das irreversibilidades evitáveis.

Para a configuração CS+C, ao alterar a localização do estágio de alimentação verificou-se uma diminuição das perdas de exergia global do processo e a consequente redução de 5,84% do consumo enerético dos refervedores, apresentando a respectiva mudança aumento da eficiência global para 5,30%. Esta eficiência passa a ser a mais alta dentre os quatro processos analisados e, também, aquele de menores perdas de exergia.

No caso da configuração TCS, verificou-se uma redução de 2,62% do consumo enerético global e um aumento de 2,60% da eficiência global após a otimização nos estágios de alimentação de determinadas correntes do processo.

No caso otimizado da configuração TCS+C, foi observado a minimização do consumo enerético global de 2,75% e aumento da eficiência global de 2,60% quando comparado ao caso base.

**Tabela 15** - Comparação da alteração no estágio de alimentação dos resultados dos casos base e em estudo para as configurações CS, CS+C, TCS e TCS+C.

Configurações		CS	CS+C	TCS	TCS+C
Correntes		SOLVENT/ SFEED/ EG-H2O	SOLVENT/ SFEED/ EG-H2O/ H2O-ETOH	SOLVENT/ SFEED/ SFL	SFEED/ SFL
Estágio de alimentação	Caso base	7/ 22/ 6	7/ 22/ 6/ 16	4/ 16/ 25	16/ 25
	Caso em estudo otimizado	5/ 22/ 10	5/ 20/ 8/ 18	4/ 20/ 25	20/ 22
Energia total dos refeedores (10 <sup>6</sup> kJ/h)	Caso base	7,17	7,19	6,88	6,90
	Caso em estudo otimizado	7,09	6,77	6,70	6,71
Eficiência Global (%)	Caso base	4,98	4,98	4,49	4,49
	Caso em estudo otimizado	5,07	5,30	4,61	4,61
Teor de solvente ótimo	Caso base	0,75	0,75	0,80	0,79
	Caso em estudo otimizado	0,75	0,75	0,80	0,79
Perdas de exergia (10 <sup>6</sup> kJ/h)	Caso base	1,20	0,89	1,12	1,14
	Caso em estudo otimizado	0,89	0,83	1,11	1,13

De maneira geral, verifica-se para todos os casos que se conseguiu minimizar perda de exergia e consumo energético e maximizar eficiência, sendo possível afirmar que o trinômio perda de exergia/consumo energético/eficiência termodinâmica tem correlação direta quando a análise é feita dentro da mesma configuração.

Como se pode observar na Tabela 15, com as modificações propostas, a configuração CS+C passa a ser a de maior eficiência, em outras palavras a que tem menos imperfeições em termos termodinâmicos e, portanto, a de menores perdas de exergia. Esse novo resultado (diferente do obtido sem a análise do perfil de perda exérgica) vem a afirmar o que Li e Bai

(2012) defendem. A configuração TCS continua a ser a que demanda menos energia necessária para o processo.

# **Capítulo 6 – Conclusões e Sugestões para**

---

## **Trabalhos Futuros**

## Capítulo 6 – Conclusões e Sugestões Para Trabalhos Futuros

### 6.1 Conclusões

O objetivo desta tese consistiu na avaliação termodinâmica e energética de quatro configurações diferentes para o processo de produção de etanol anidro, visando analisar a viabilidade de cada configuração em seus casos base e otimizados. Para isso, considerou-se a primeira e segunda leis da termodinâmica concomitantemente, abordando uma análise termodinâmica fundamentada no balanço de disponibilidade (ou de exergia). Na análise termodinâmica efetuada foram construídos os perfis estágio-perdas de exergia obtidos em cada simulação para cada configuração com o intuito de avaliar o comportamento dos casos em estudo frente a tentativas de otimizações, ou seja, de redução de imperfeições termodinâmicas.

A análise conjunta da primeira e segunda leis da termodinâmica forneceu informações muito úteis quanto a eficiência/ineficiência de sistemas de conversão de energia. No entanto, apesar de estabelecer um critério único de desempenho avaliativo, o balanço de disponibilidade (ou exergia) não aponta para um único caminho com relação à máxima eficiência termodinâmica e o mínimo consumo energético, quando se comparam diferentes configurações com variações da função de disponibilidade e temperatura da fonte quente (refervedor).

Um parâmetro recentemente estudado na literatura, o teor de solvente, é utilizado na análise de sensibilidade na busca pelo ponto operacional ótimo de casa sequência. Neste sentido, as configurações convencionais e termicamente acopladas foram comparadas. A sequêcia CS apresentou os melhores resultados termodinâmicos e a TCS apresentou os menores consumos energéticos. No entanto, após realizar a otimização baseada na análise do perfil de perdas exérgicas, a configuração CS+C passou a ser a de maior eficiência termodinâmica, mantendo os melhores resultados energéticos para a TCS.

Visando examinar o desempenho das configurações, os seguintes questionamentos foram respondidos:

*1) A inclusão da coluna concentradora garante requisitos mínimos de energia?*

Apenas para a configuração convencional. Para as sequências termicamente acopladas, os requisitos de energia são praticamente os mesmos entre as configurações TCS e TCS+C.

*2) A sequêcia termicamente acoplada da destilação extrativa é mais atrativa que a sequêcia convencional do ponto de vista energético e termodinâmico?*



Do ponto de vista energético sim. Mas as sequências convencionais são as de maiores eficiências termodinâmicas.

*3) De que forma os cálculos de eficiência termodinâmica da segunda lei ajudam a decidir qual processo é mais eficiente?*

Através da quantificação da eficiência ( $\eta$ ) ou ineficiência (LW) do processo e localização das seções termodinamicamente ineficientes de uma coluna de destilação.

*4) Como a análise do perfil de perdas exérgicas serve como método de otimização?*

Através da identificação gráfica das regiões de maiores perdas de exergia ao longo da coluna, assim como da quantificação de tais perdas. Mudanças são propostas e compara-se a condição base com as condições em estudo até encontrar o caso otimizado (de menor perda exérgica e, conseqüentemente, de maior eficiência termodinâmica e de menor consumo energético).

## **6.2 Sugestões para trabalhos futuros**

- Investigação do comportamento dinâmico das configurações propostas acima;
- Proposição do sistema de controle das configurações propostas acima.

## Referências Bibliográficas

(22 de Maio de 2020). Obtido de Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos: [http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com\\_content&task=view&id=67&Itemid=143](http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=67&Itemid=143)

ABREU, Á. S. *Análise Exergética Avançada Aplicada a uma Unidade Marítima de Produção de Petróleo* – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.

AGHBASHLO, M.; TABATABAEI, M.; KARIMI, K. Exergy-based sustainability assessment of ethanol production via *Mucor indicus* from fructose, glucose, sucrose, and molasses. *Energy* **2016**, 98, 240.

ANDRADE, M. H. C. *Modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido-vapor e simulação de colunas de destilação trifásicas*. Campinas, SP: [s.n.], 1997.

ANDRADE, N. P. *Um novo entendimento da segunda lei da termodinâmica para sistemas de destilação extrativa*. Campina Grande - PB, 2019.

ARAÚJO, A. C. B. *Análise exergética como ferramenta para otimização do processo de destilação*. Campina Grande, PB: [s.n.], 2002.

ASPRION, N.; KAIBEL, G. Dividing wall columns: Fundamentals and recent advances. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, p. 139-146, 2010.

ASHRAFIZADEH, S. A., Majid, A., Abolmashadi, M. Exergy Analysis of Distillation Column Using Concept of Driving Forces. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 2013, 46, 434-443.

AVELAR, A. M. *Cálculo de disponibilidade em simulador de processos* Rio de Janeiro – RJ, 2013.

BACELLAR, D. F. Análise exergética e termoeconômica da destilação combinada de uma refinaria de petróleo – São Paulo, 2010.

BERECHE, R. P. Modelagem e integração energética do processo de produção de etanol a partir da biomassa de cana-deaçúcar. Campinas, SP: [s.n.], 2011.

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

CORDEIRO, Gardênia Marinho. Análise crítica de estratégias para redução do consumo energético do processo de destilação extrativa / Gardênia Marinho Cordeiro. – Campina Grande, 2016.

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

CHANG, H.; Li, J. A new exergy method for process analysis and optimization. *Chemical Engineering Science*, v. 60, p. 2771 – 2784, 2005.

CHENGLEI, Y., LIPING. Lv., SHUN'NA W., ALI E., WEIFEND S. (2019). Application of retrofitted design and optimization framework based on the exergy analysis to a crude oil distillation plant. *Applied Thermal Engineering*, 154, 637-649.

DADAK, A.; AGHBASHLO, M.; TABATABAEI, M.; YOUNESI, H.; NAJAFPOUR, G. Using exergy to analyse the sustainability of fermentative ethanol and acetate production from syngas via anaerobic bacteria (*Clostridium ljungdahlii*). *Sustainable Energy Technologies and Assessments* **2016**, 15, 11.

DEMIREL, Y. (2004). Thermodynamic Analysis of Separation Systems. *Separation Science and Technology*, 39(16), 3897–3942.

DEMIREL, Y. (2006). Retrofit of Distillation Columns Using Thermodynamic Analysis. *Separation Science and Technology*, 41(5), 791–817.

DEMIREL, Y. Thermodynamic Analysis. *Arab J Sci Eng* 38, 221-249 (2013).

DIAS, M. O. S.; MATEUS, F.A.D.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M.R.W.; ROSSELL, C.E.V. Anhydrous Bioethanol for Fuel and Chemicals – Evaluations of Alternative Distillations and Solvents. **18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering (Escape18)**, Lyon. Amsterdam: Elsevier, 2008.

DOMENEGHINI, E. C. Proposta de Índice de Eficiência Energética Baseado na Exergia para UPGN. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2015

DHOLE, V. R., LINNHOFF, B. Distillation columns targets. *Computers and Chemical Engineering*. v. 17, p. 549-560, 1993.

FARIA, S.H.B., Estudo Energético de Colunas de Destilação através de Análise Exergética. Tese de Mestrado, UNICAMP, São Paulo-Brasil, 1996.

FARIA, Sérgio Henrique Bernardo de. Estudo energético de colunas de destilação através de análise exergética- sistemas não ideais. Campinas, SP: [s.n.], 2003.

FIGUEIRÊDO et al. **Optimization of the Design and Operation of an Extractive Distillation Process**. *Separation Science and Technology*, 2015.

GAO, C., Zhang, M., Ding, J., Pan, F., Jiang, Z., Li, Y., & Zhao, J. Pervaporation dehydration of ethanol by hyaluronic acid/sodium alginate two-active-layer composite membranes. *Carbohydrate Polymers*. (2014); 99, p158–165.

GOMES, I. M. T. S. F. Efeito do Conteúdo Energético da Alimentação em Colunas de Destilação Reativa. INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA. 2012

GUERRA, R. G.; HERNÁNDEZ, J. G. S.; HERNÁNDEZ, S. Reducing Energy Consumption and CO<sub>2</sub> Emissions in Extractive Distillation. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 87, p. 145-152, 2009.

GRAY, T. D. An introduction to exergy and its evaluation using Aspen Plus. Departamento de Engenharia Química, Kansas State University. Manhattan, Kansas, 2019.

HINDERINK, A. P.; KERKHOFF, F. P. J. M.; LIE, A. B. K.; DE SWAAN ARONS, J., VAN DER KOOI, H. J., *Exergy Analysis with a Flowsheeting Simulator ~ I. Theory: Calculating Exergies of Material Streams*. Chemical Engineering Science, (51), 4693-4700, The Netherlands, 1996.

JIANG, Z., Tony Joseph Mathew, Haibo Zhang, Joshua Huff, Ulaganathan Nallasivam, Mohit Tawarmalani, Rakesh Agrawal. Global optimization of multicomponent distillation configurations: Global minimization of total cost for multicomponent mixture separations. Computers & Chemical Engineering. 2019, 249-262.

JUNQUEIRA, T.L., Simulação de colunas de destilação convencional, extrativa e azeotrópica no processo de produção de bioetanol através da modelagem de não equilíbrio e da modelagem de estágios de equilíbrio com eficiência. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2010.

KAHRAMAN, N.; CENGEL, Y. A. Exergy analysis of a MSF distillation plant. **Energy Conversion and Management**, January 2005. 2625-2636.

KANOGLU, M.; DINCER, I.; CENGEL, Y. A. Exergy for better environment and sustainability. *Environment, Development and Sustainability* **2009**, *11*, 971

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

KISS, A. A., Flores Landaeta, S. J., & Infante Ferreira, C. A. (2012). Towards energy efficient distillation technologies – Making the right choice. *Energy*, 47(1), 531–542.

KOEIJER, G. D.; RIVERO, R. Entropy production and exergy loss in experimental distillation columns. **Chemical Engineering Science**, 58, 2003. 1587-1597.

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

KOTAS, T. J. "The Exergy Method of Thermal Plant Analysis". Ed 2. Florida: Krieger Publishing Company, 1995.

L. Zhao, X. Lyu, W. Wang, J. Shan, T. Qiu, Comparison of heterogeneous azeotropic distillation and extractive distillation methods for ternary azeotrope ethanol/toluene/water separation, *Comp. Chem. Eng.* 100 (2017) 27-37.

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

LEI, Z., DAI, C., ZHU, J., CHEN, B. Extractive Distillation with Ionic Liquids: A Review. Beijing, China: American Institute of Chemical Engineers, 2014.

LI, G., BAI, P. (2012). New operation strategy for separation of ethanol-water by extractive distillation. *Industrial e engineering chemistry research*.

LI, L., TU, Y., SUN, L., HOU, Y., ZHU, M., GUO, L., TIAN, Y. (2016). *Enhanced Efficient Extractive Distillation by Combining Heat-Integrated Technology and Intermediate Heating. Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(32), 8837–8847.

LONG, N.V.D.; LEE, M. Review of retrofitting distillation columns using thermally coupled distillation sequences and dividing wall columns to improve energy efficiency. **Journal of Chemical Engineering of Japan**. v. 47, pp. 87-108. 2014.

MAIA, M. L. O. Síntese e otimização de sistemas de destilação utilizando a análise exérgica. Campinas, SP: [s.n.], 2001.

Manley, D.B., Chan, P.S., Crawford, D.B., 1992, "Thermodynamic Analysis of Ethylene Plant Distillation Columns", AIChE Spring National Meeting, New Orleans, Louisiana.

MEDEIROS, E. A. Otimização e estudo de colunas de destilação com parede dividida para separações extrativas. Campina Grande – PB, 2019.

MENEGUELO, A. P. M.; MARTINS, L. B. Simulação da síntese de ETBE em coluna de destilação. Latin American Journal of Energy Research. 2014

MODESTO, M.; NEBRA, S. A.; ZEMP, R. J. A proposal to calculate the exergy of non ideal mixtures ethanol-water using properties of excess. European Biomass Conference, 17-21, 2005.

MOUSSA, L. S. Análise termodinâmica de colunas de destilação visando à otimização energética - Campinas, SP, 2001.

NGUYEN, N.; DEMIREL, Y. Retrofit of distillation columns in biodiesel production plants. **Energy**, 35, 2010. 1625-1632.

Ognisty, T.P., 1993, "Thermodynamic Analysis of Distillation Columns", AIChE Spring National Meeting, New Orleans, Louisiana.

Ognisty, T.P., 1995, "Analyze Distillation Columns With Thermodynamics", Chemical Engineering Progress, pp. 40-46.

OLIVEIRA JR, S. de. "Fundamentos da Análise Exergética e Termoeconômica de Processos de Conversão de Energia". Apostila. São Paulo: 2006.

OSUOLALE, F. N., & ZHANG, J. (2016). Energy efficiency optimisation for distillation column using artificial neural network models. *Energy*, 106, 562–578.

PRAUSNITZ, J. M.; R. N. LICHTENTHALER; E. G. AZEVEDO. Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria, Chap. 9, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1986.

ROCHA, L.B.; FARIA, S. H. B.; GIMENES, M. L.; ESTELLER, L. J.; BOER, D. Validação da análise exergética usando Aspen Plus para o sistema Metanol/Água – Um caso de estudo. Universidade Estadual de Maringá. 2016

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. Engenharia de reservatórios de petróleo. 1ª. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011.

SALINAS, J. Z.; FERNÁNDEZ, J. B.; GARCÍA, R. G. Modified method to improve the design of Petlyuk distillation columns. *Chemistry Central Journal*, v. 41, p. 1-10, 2014.

SEADER, J. D., HENLEY, E. J. "Separation Process Principles". Ed 2. John Wiley & Sons, 2006.

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

SEIDER, W.D., LEWIN, D.R., Seader, J.D., WIDAGDO, S., GANI, R., Ng, K.M. (2017). *Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Design*, 4th ed. Wiley.

S. Tututi-Avila, N. Medina-Herrera, J. Hahn, A. Jiménez-Gutiérrez, Design of an energyefficient side-stream extractive distillation system, *Comp. Chem. Eng.* 102 (2017) 17-25.

SMITH J.M.; VAN NESS, H.C.; "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics"; McGraw-Hill- Intemational Editions/ Chemical Engineering Series; fourth edition, 1987.

SONNTAG, R. E.; BORGNAKKE, C.; VAN WYLEN, G. J. Fundamentos da Termodinâmica. 6ª edição. 2003. ISBN 85-212-0327-6.

SOUTO, R. M. L. O. (2017). Avaliação econômica e termodinâmica do processo de destilação extrativa. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

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



SORIN, M., HAMMACHE, A., & DIALLO, O. (2000). *Exergy load distribution approach for multi-step process design. Applied Thermal Engineering*, 20(15-16), 1365–1380.

SUN, L.; WANG, Q.; LI, L.; ZHAI, J. LIU, YULIANG. Design and Control of Extractive Dividing Wall Column for Separating Benzene/Cyclohexane Mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 53, p. 8120-8131, 2014.

TARIGHALESAMI, A. H.; OMIDKHAH, M. R.; GHANNADZADEH, A.; HESAS, R. H. Thermodynamic evaluation of distillation columns using exergy loss profiles: a case study on the crude oil atmospheric distillation column. *Clean Tech. Env. Policy*. v. 14, p. 381–387, 2012.

VALERO, A., LOZANO, M. A., SERRA, L., TORRES, C. Application of the exergetic cost theory to the CGAM problem. *Energy*, vol. 19, no. 3, pp. 365-381, Mar. 1994.

W.L. Luyben, Comparison of Extractive Distillation and Pressure-Swing Distillation for Acetone-Methanol Separation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 2696-2707.

W.L. Luyben, Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for acetone/chloroform separation, *Comput. Chem. Eng.* 50 (2013) 1-7

Wang, C. Guang, Y. Cui, C. Wang, Z. Zhang, Compared novel thermally coupled extractive distillation sequences for separating multi-azeotropic mixture of acetonitrile/benzene/methanol, *Chem. Eng. Res. Des.* 136 (2018) 513-528.

YANG A., ZOU, H. C., CHIEN I. L., WANG D., WEI S. A., REN J. Z., SHEN W. F. Optimal Design and Effective Control of Triple-Column Extractive Distillation for Separating Ethyl Acetate/Ethanol/Water with Multiazeotrope, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 7265-7283.

YANG, T., SHI, S., SUN, S.A., WEI, W., SHEN, J. Dynamic controllability investigation of an energy-saving double side-stream ternary extractive distillation process, *Sep. Purif. Technol.* 225 (2019) 41-53.

Z. Zhu, X. Yu, Y. Ma, J. Yang, Y. Wang, P. Cui, X. Li, Efficient extractive distillation design for separating binary azeotrope via thermodynamic and dynamic analyses, *Separation and Purification Technology* (2019)

ZHANG Q., SHI P., ZENG A., MA Y., YUAN X. Dynamic control analysis of intensified extractive distillation process with vapor recompression. *Separation and Purification Technology* 233, 2020.

ZEMP, R.J. *Thermodynamic Analysis of Separation Systems*, Tese de Doutorado, UMISTManchester, Inglaterra, 1994.



# Apêndice A

*Arquivos m-file para cálculo da eficiência termodinâmica.*

SEQUÊNCIA CS

$$T0 = 303$$

C Cálculo da eficiência global

$$B_{makeup} = MAKEUP * (HMAKEUP - T0 * SMAKEUP)$$

$$B_{feed} = FEED * (HFEED - T0 * SFEED)$$

$$B_{in} = B_{makeup} + B_{feed}$$

$$B_{mix2} = MIX2 * (HMIX2 - T0 * SMIX2)$$

$$B_{c2h6o} = C2H6O * (HC2H6O - T0 * SC2H6O)$$

$$B_{out} = B_{c2h6o} + B_{mix2}$$

$$D_b = B_{out} - B_{in}$$

$$W_{eq1} = QR1 * (1 - T0 / T_{STEAM1})$$

$$W_{eq2} = QR2 * (1 - T0 / T_{STEAM2})$$

$$W_{eq} = W_{eq1} + W_{eq2}$$

$$LW = W_{eq1} + W_{eq2} - D_b$$

if (D<sub>b</sub>.LT.0) then

$$EffG = (D_b / W_{eq}) * 100$$

else

$$EffG = (D_b / W_{eq}) * 100$$

end if

$$DSirr = LW / T0$$

$$D_{bGG} = (D_{bC1} + D_{bC2})$$

if (D<sub>bGG</sub>.LT.0) then

$$EffGG = (W_{eq} / D_{bGG}) * 100$$

else

$$EffGG = (D_{bGG} / W_{eq}) * 100$$

end if

$$LWGG = W_{eq} - D_{bGG}$$

$$DSirrH = LWH / T0$$

$$DSirrGG = LWGG / T0$$

SEQUÊNCIA CS+C

$$T0 = 303$$

C Cálculo da eficiência global

$$B_{\text{makeup}} = \text{MAKEUP} * (\text{HMAKEUP} - T0 * \text{SMAKEUP})$$

$$B_{\text{feed}} = \text{FEED} * (\text{HFEED} - T0 * \text{SFEED})$$

$$B_{\text{in}} = B_{\text{makeup}} + B_{\text{feed}}$$

$$B_{\text{c2h6o}} = \text{C2H6O} * (\text{HC2H6O} - T0 * \text{SC2H6O})$$

$$B_{\text{water}} = \text{WATER} * (\text{HWATER} - T0 * \text{SWATER})$$

$$B_{\text{out}} = B_{\text{c2h6o}} + B_{\text{water}}$$

$$D_b = B_{\text{out}} - B_{\text{in}}$$

$$W_{\text{eq1}} = \text{QR1} * (1 - T0 / \text{TSTEAM1})$$

$$W_{\text{eq2}} = \text{QR2} * (1 - T0 / \text{TSTEAM2})$$

$$W_{\text{eq3}} = \text{QR3} * (1 - T0 / \text{TSTEAM3})$$

$$W_{\text{eq}} = W_{\text{eq1}} + W_{\text{eq2}} + W_{\text{eq3}}$$

$$LW = W_{\text{eq1}} + W_{\text{eq2}} + W_{\text{eq3}} - D_b$$

if (Db.LT.0) then

$$\text{EffG} = (D_b / W_{\text{eq}}) * 100$$

else

$$\text{EffG} = (D_b / W_{\text{eq}}) * 100$$

end if

$$D_{\text{Sirr}} = LW / T0$$

$$D_{\text{bGG}} = (D_{\text{bC1}} + D_{\text{bC2}} + D_{\text{bC3}})$$

if (DbGG.LT.0) then

$$\text{EffGG} = (W_{\text{eq}} / D_{\text{bGG}}) * 100$$

else

$$\text{EffGG} = (\text{DbGG}/\text{Weq}) * 100$$

end if

$$\text{LWGG} = \text{Weq} - \text{DbGG}$$

$$\text{DSirrH} = \text{LWH}/\text{T0}$$

$$\text{DSirrGG} = \text{LWGG}/\text{T0}$$

SEQUÊNCIA TCS

$$T0 = 303$$

C Cálculo da eficiência global

$$B_{makeup} = MAKEUP * (HMAKEUP - T0 * SMAKEUP)$$

$$B_{azeo} = AZEO * (HAZEO - T0 * SAZEO)$$

$$B_{in} = B_{makeup} + B_{azeo}$$

$$B_{etoh} = ETOH * (HETOH - T0 * SETOH)$$

$$B_{mix2} = MIX2 * (HMIX2 - T0 * SMIX2)$$

$$B_{out} = B_{etoh} + B_{mix2}$$

$$D_b = B_{out} - B_{in}$$

$$W_{eq1} = QR1 * (1 - T0 / T_{STEAM1})$$

$$W_{eq2} = QR2 * (1 - T0 / T_{STEAM2})$$

$$W_{eq} = W_{eq1} + W_{eq2}$$

$$LW = W_{eq1} + W_{eq2} - D_b$$

if (D<sub>b</sub>.LT.0) then

$$EffG = (D_b / W_{eq}) * 100$$

else

$$EffG = (D_b / W_{eq}) * 100$$

end if

$$D_{Sirr} = LW / T0$$

$$D_{bGG} = (D_{bC1} + D_{bC2})$$

if (D<sub>bGG</sub>.LT.0) then

$$EffGG = (W_{eq} / D_{bGG}) * 100$$



else

$$\text{EffGG} = (\text{DbGG}/\text{Weq}) * 100$$

end if

$$\text{LWGG} = \text{Weq} - \text{DbGG}$$

$$\text{DSirrH} = \text{LWH}/\text{T0}$$

$$\text{DSirrGG} = \text{LWGG}/\text{T0}$$

SEQUÊNCIA TCS+C

$$T0 = 303$$

C Cálculo da eficiência global

$$B_{\text{makeup}} = \text{MAKEUP} * (\text{HMAKEUP} - T0 * \text{SMAKEUP})$$

$$B_{\text{azeo}} = \text{AZE0} * (\text{HAZE0} - T0 * \text{SAZE0})$$

$$B_{\text{in}} = B_{\text{makeup}} + B_{\text{azeo}}$$

$$B_{\text{etoh}} = \text{ETOH} * (\text{HETOH} - T0 * \text{SETOH})$$

$$B_{\text{water}} = \text{WATER} * (\text{HWATER} - T0 * \text{SWATER})$$

$$B_{\text{out}} = B_{\text{etoh}} + B_{\text{water}}$$

$$D_b = B_{\text{out}} - B_{\text{in}}$$

$$W_{\text{eq1}} = \text{QR1} * (1 - T0 / T_{\text{STEAM1}})$$

$$W_{\text{eq2}} = \text{QR2} * (1 - T0 / T_{\text{STEAM2}})$$

$$W_{\text{eq3}} = \text{QR3} * (1 - T0 / T_{\text{STEAM3}})$$

$$W_{\text{eq}} = W_{\text{eq1}} + W_{\text{eq2}} + W_{\text{eq3}}$$

$$LW = W_{\text{eq1}} + W_{\text{eq2}} + W_{\text{eq3}} - D_b$$

if (Db.LT.0) then

$$\text{EffG} = (D_b / W_{\text{eq}}) * 100$$

else

$$\text{EffG} = (D_b / W_{\text{eq}}) * 100$$

end if

$$D_{\text{Sirr}} = LW / T0$$

$$D_{\text{bGG}} = (D_{\text{bC1}} + D_{\text{bC2}} + D_{\text{bC3}})$$

if (DbGG.LT.0) then

$$\text{EffGG} = (W_{\text{eq}} / D_{\text{bGG}}) * 100$$

else

$$\text{EffGG} = (\text{DbGG}/\text{Weq}) * 100$$

end if

$$\text{LWGG} = \text{Weq} - \text{DbGG}$$

$$\text{DSirrH} = \text{LWH}/\text{T0}$$

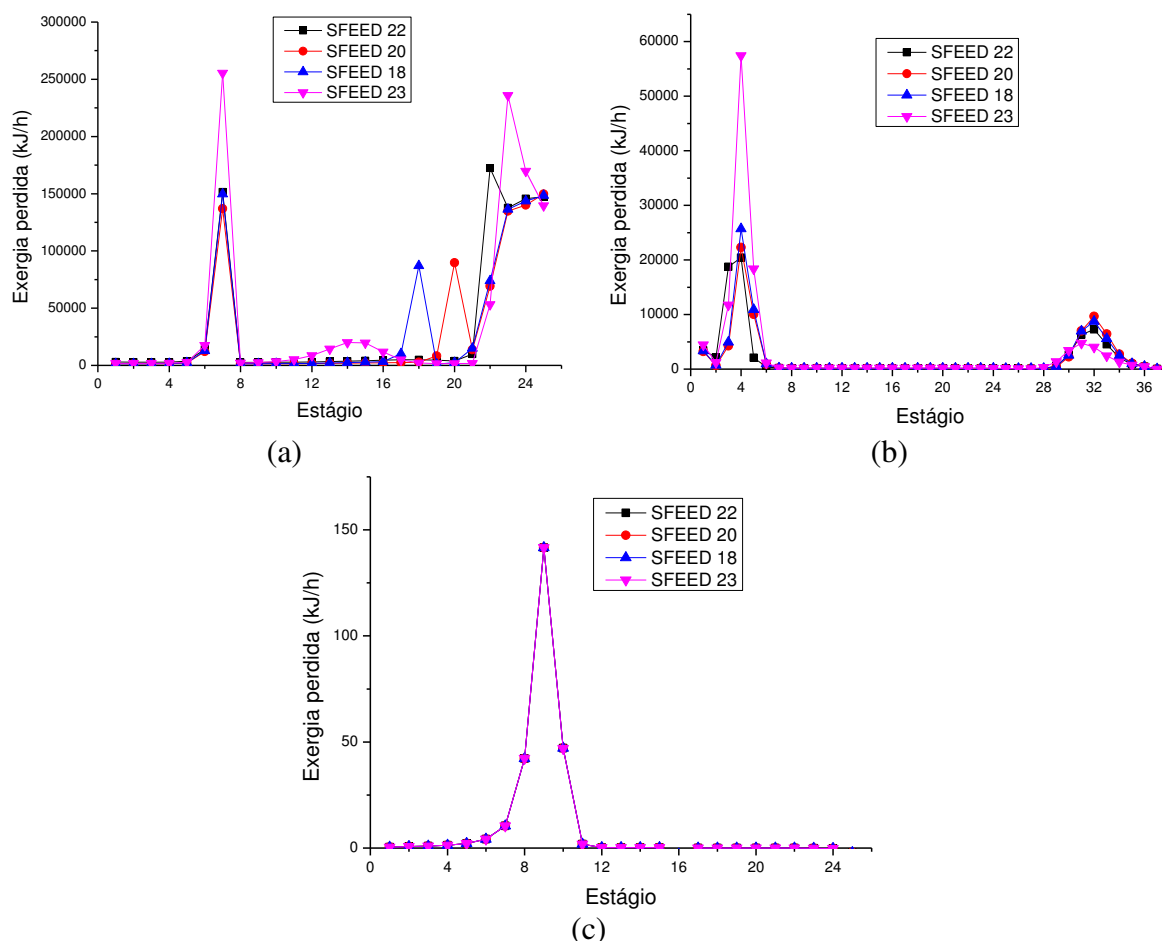
$$\text{DSirrGG} = \text{LWGG}/\text{T0}$$

## Apêndice B

*Resultados para a análise de perdas exergéticas ao longo da coluna*

## Avaliação de perdas exergéticas para mudança no estágio de alimentação - CONFIGURAÇÃO CS + C

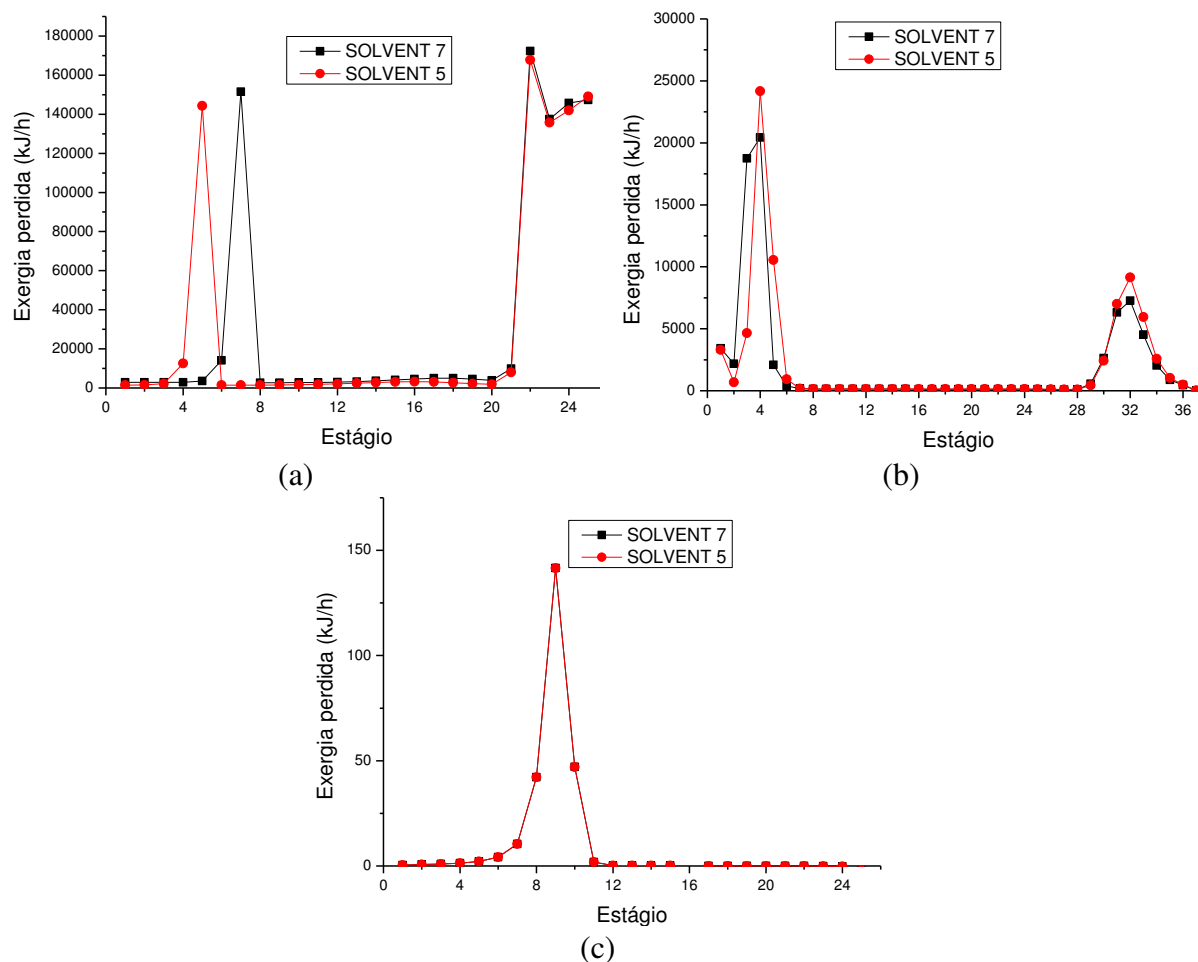
**Figura 29** - Perfis de perdas de exergia para mudança no estágio de alimentação da corrente SFEED para a CS+C: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação; c) Coluna Concentradora.



**Tabela 16** - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança no estágio de alimentação da corrente SFEED para a configuração CS+C.

	Perdas exergéticas (kJ/h)			
	Estágio de alimentação da corrente SFEED			
	22	20	18	23
EXTRATIVA	841.364	782.845	807.141	980.450
RECUPERAÇÃO	74.803	74.392	77.962	116.639
CONCENTRADORA	247	247	247	247
TOTAL	916.414	857.484	885.350	1.097.336

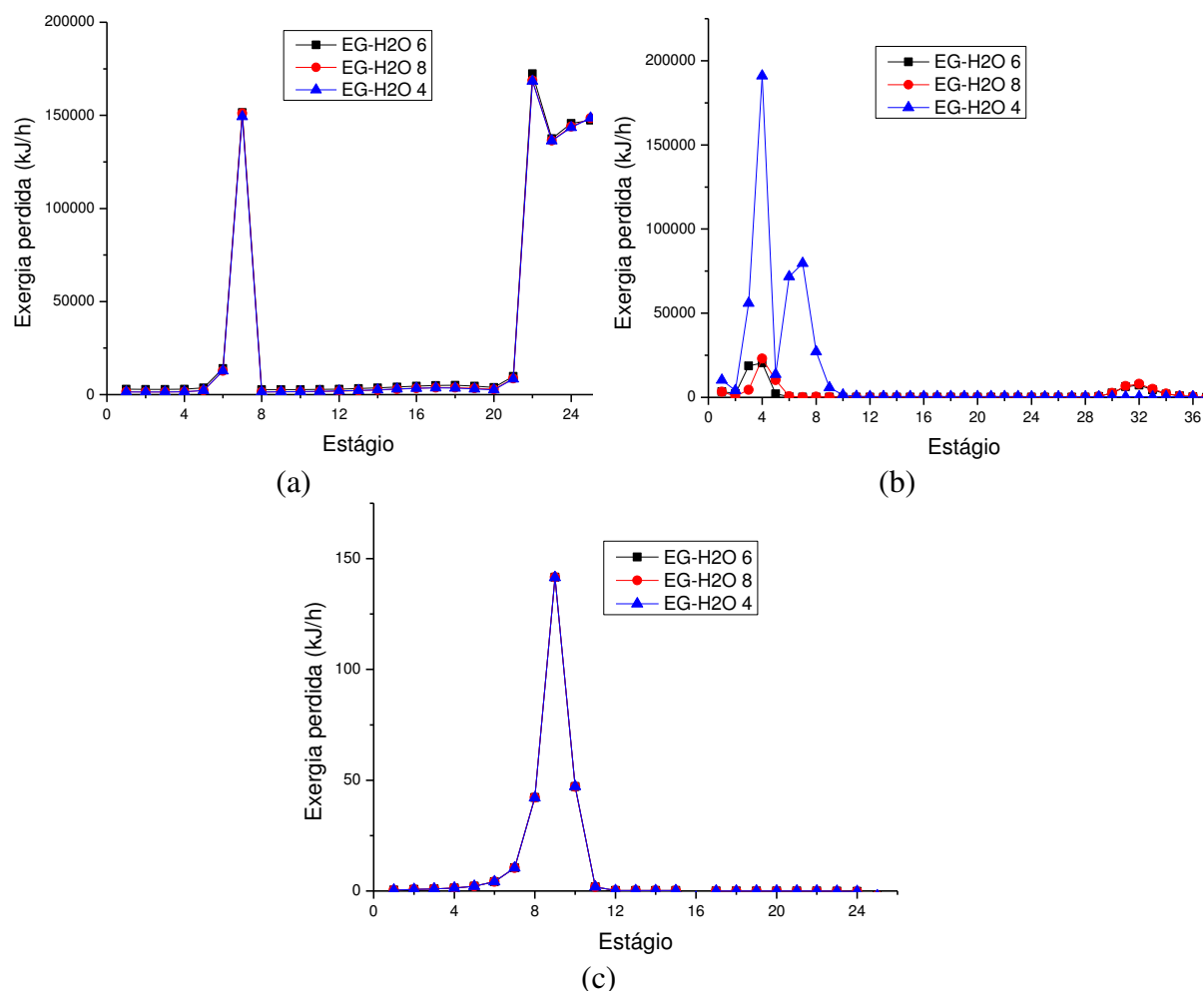
**Figura 30** - Perfis de perdas de exergia para mudança no estágio de alimentação da corrente SOLVENT para a CS+C: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação; c) Coluna Concentradora.



**Tabela 17** - Somatório do perfil de perdas exérgicas referente à mudança no estágio de alimentação da corrente SOLVENT para a configuração CS+C.

	Perdas exérgicas (kJ/h)	
	Estágio de alimentação da corrente SOLVENT	
	7	5
EXTRATIVA	841.364	797.549
RECUPERAÇÃO	74.803	76.346
CONCENTRADORA	247	247
TOTAL	916.414	874.142

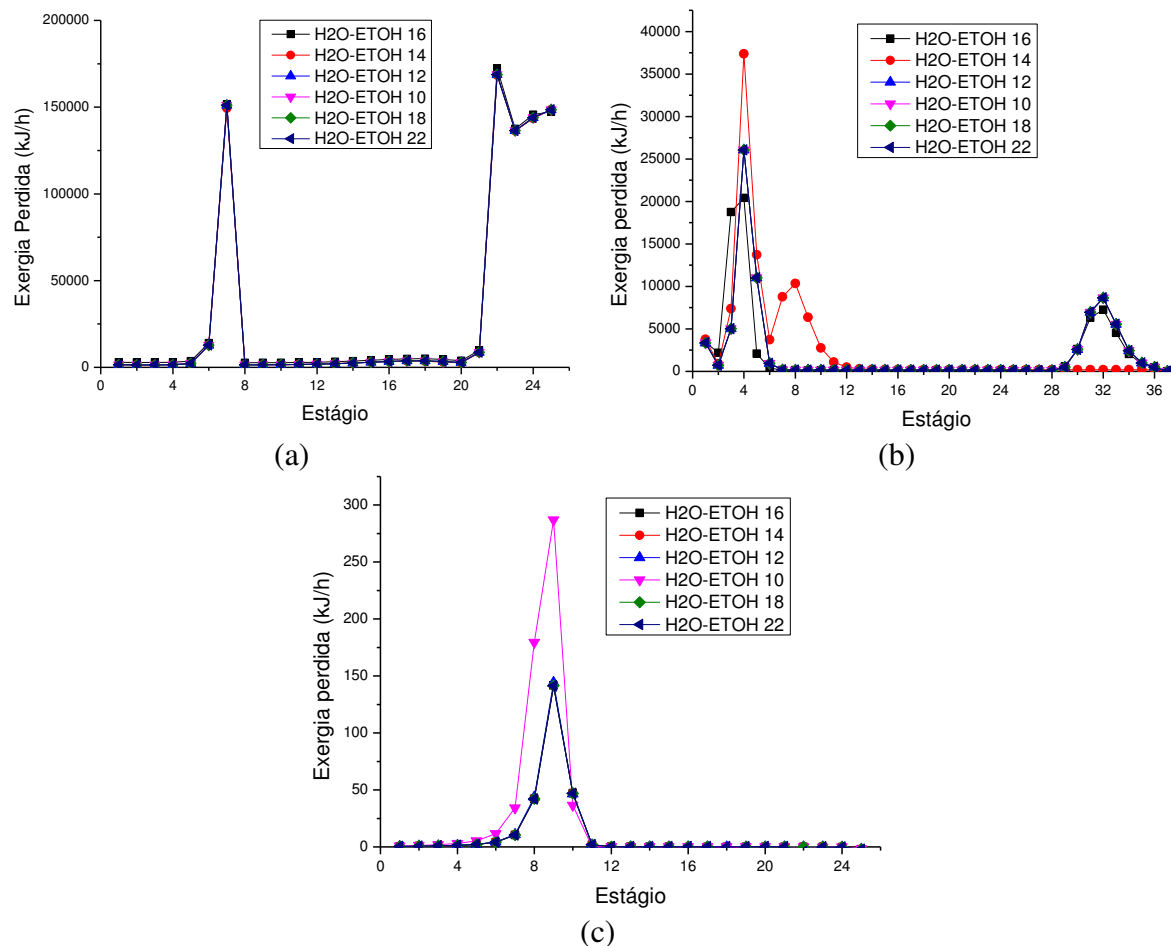
**Figura 31** - Perfis de perdas de exergia para mudança no estágio de alimentação da corrente EG-H<sub>2</sub>O para a CS+C: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação; c) Coluna Concentradora.



**Tabela 18** - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança no estágio de alimentação da corrente EG-H<sub>2</sub>O para a configuração CS+C.

	Perdas exergéticas (kJ/h)		
	Estágio de alimentação da corrente EG-H <sub>2</sub> O		
	6	8	4
EXTRATIVA	841.364	810.912	807.672
RECUPERAÇÃO	74.803	71.903	473.005
CONCENTRADORA	247	247	247
TOTAL	916.414	883.062	1.280.924

**Figura 32** - Perfis de perdas de exergia para mudança no estágio de alimentação da corrente H<sub>2</sub>O-ETOH para a CS+C: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação; c) Coluna Concentradora.



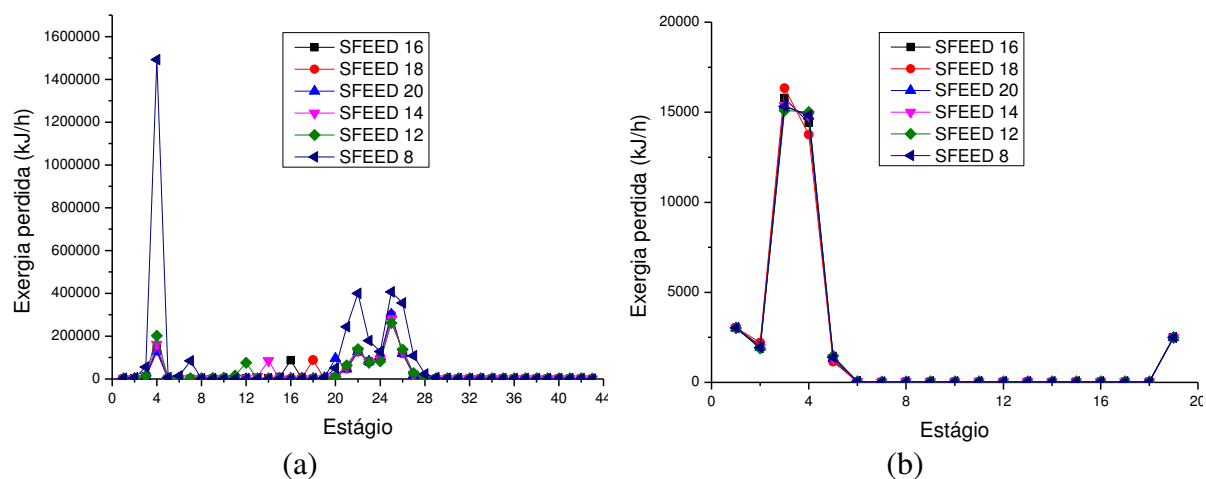
**Tabela 19** - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança no estágio de alimentação da corrente H<sub>2</sub>O-ETOH para a configuração CS+C.

	Perdas exergéticas (kJ/h)					
	Estágio de alimentação da corrente H <sub>2</sub> O-ETOH					
		14	12	10	18	22
EXTRATIVA	841.364	807.653	810.907	810.916	810.879	810.910
RECUPERAÇÃO	74.803	101.817	78.335	78.335	78.335	78.334
CONCENTRADORA	247	248	252	560	247	247
TOTAL	916.414	909.718	889.494	889.811	889.461	889.491



### Avaliação de perdas exergéticas para mudança no estágio de alimentação - CONFIGURAÇÃO TCS

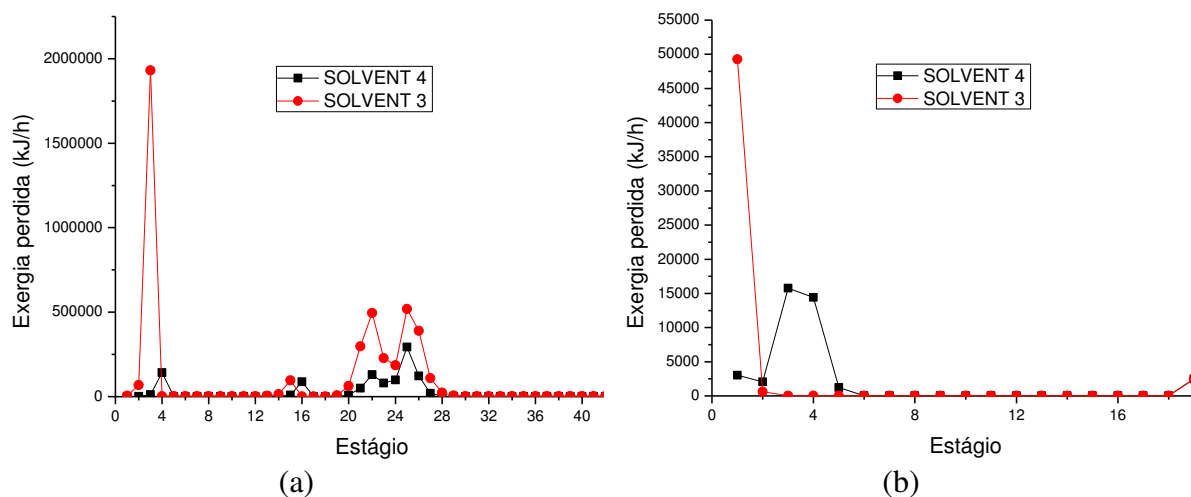
**Figura 33** - Perfis de perdas de exergia para mudança no estágio de alimentação da corrente SFEED para a TCS: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação.



**Tabela 20** - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança no estágio de alimentação da corrente SFEED para a configuração TCS.

	Perdas exergéticas (kJ/h)					
	Estágio de alimentação da corrente SFEED					
	16	18	20	14	12	8
EXTRATIVA	1.087.990	1.077.009	1074590	1.107.300	1.146.032	3.606.023
RECUPERAÇÃO	39.368	39.373	39355	39.369	39.376	39.410
TOTAL	1.127.358	1.116.382	1113945	1.146.669	1.185.408	3.645.433

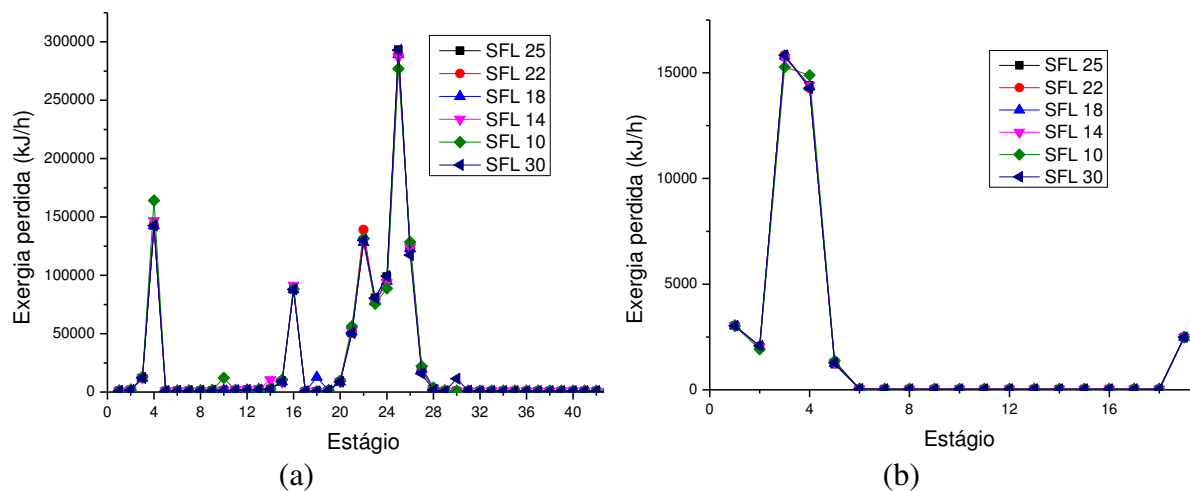
**Figura 34** - Perfis de perdas de exergia para mudança no estágio de alimentação da corrente SOLVENT para a TCS: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação.



**Tabela 21** - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança no estágio de alimentação da corrente SOLVENT para a configuração TCS.

Perdas exergéticas (kJ/h)		
	Estágio de alimentação da corrente SOLVENT	
	4	3
EXTRATIVA	1.087.990	4.501.116
RECUPERAÇÃO	39.368	52.846
TOTAL	1.127.358	4.553.962

**Figura 35** - Perfis de perdas de exergia para mudança no estágio de alimentação da corrente SFL para a TCS: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação.

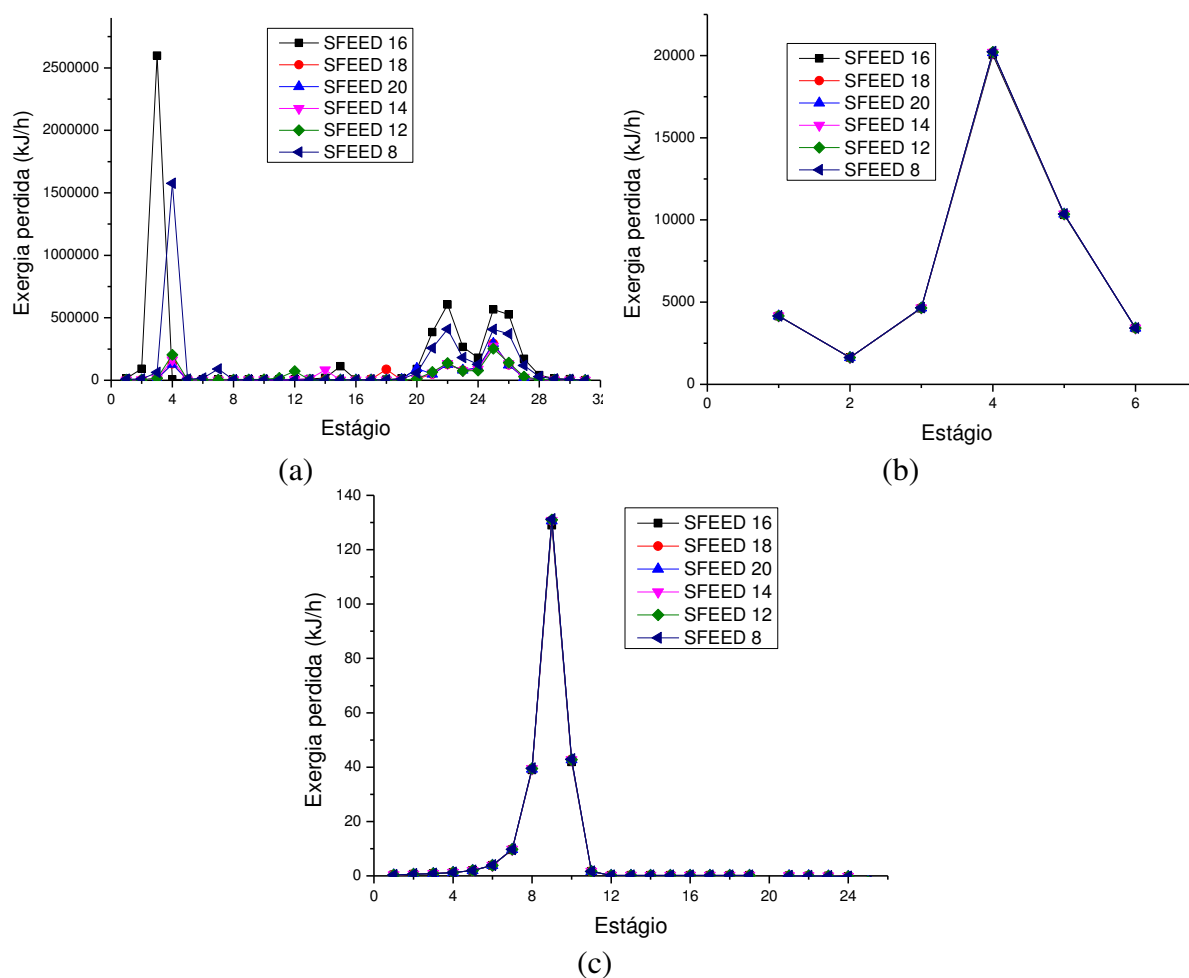


**Tabela 22** - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança no estágio de alimentação da corrente SFL para a configuração TCS.

	Perdas Exergéticas (kJ/h)						
	Estágio de alimentação da corrente SFL						
	25	22	18	14	10	30	35
EXTRATIVA	1.087.990	1.087.996	1.088.018	1.092.201	1.109.451	1.088.014	1.087.990
RECUPERAÇÃO	39.368	39.370	39.369	39.371	39.368	39.371	39.370
TOTAL	1.127.358	1.127.366	1.127.387	1.131.572	1.148.819	1.127.385	1.127.360

### Avaliação de perdas exergéticas para mudança no estágio de alimentação - CONFIGURAÇÃO TCS+C

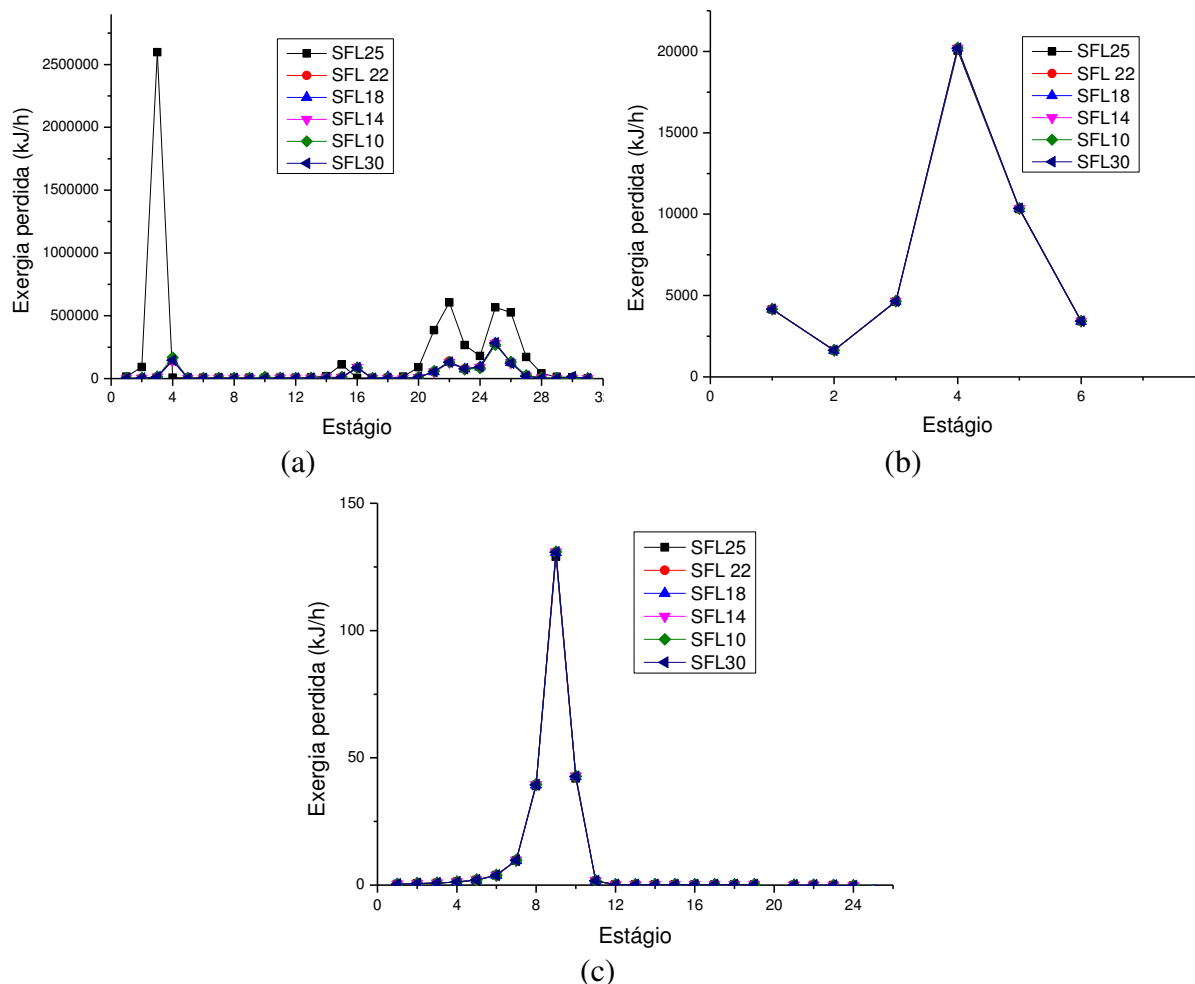
**Figura 36** - Perfis de perdas de exergia para mudança no estágio de alimentação da corrente SFEED para a TCS+C: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação; c) Coluna Concentradora.



**Tabela 23** - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança no estágio de alimentação da corrente SFEED para a configuração TCS+C.

	Perdas exergéticas (kJ/h)					
	Estágio de alimentação da corrente SFEED					
	16	18	20	14	12	8
EXTRATIVA	5.790.769	1.088.429	1.086.547	1.117.109	1.154.454	3.792.106
RECUPERAÇÃO	44.162	44.400	44.399	44.414	44.426	44.456
CONCENTRADORA	225	228	228	228	228	229
<b>TOTAL</b>	<b>5.835.156</b>	<b>1.133.057</b>	<b>1.131.174</b>	<b>1.161.751</b>	<b>1.199.108</b>	<b>3.836.791</b>

**Figura 37** - Perfis de perdas de exergia para mudança no estágio de alimentação da corrente SFL para a TCS+C: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação; c) Coluna Concentradora.

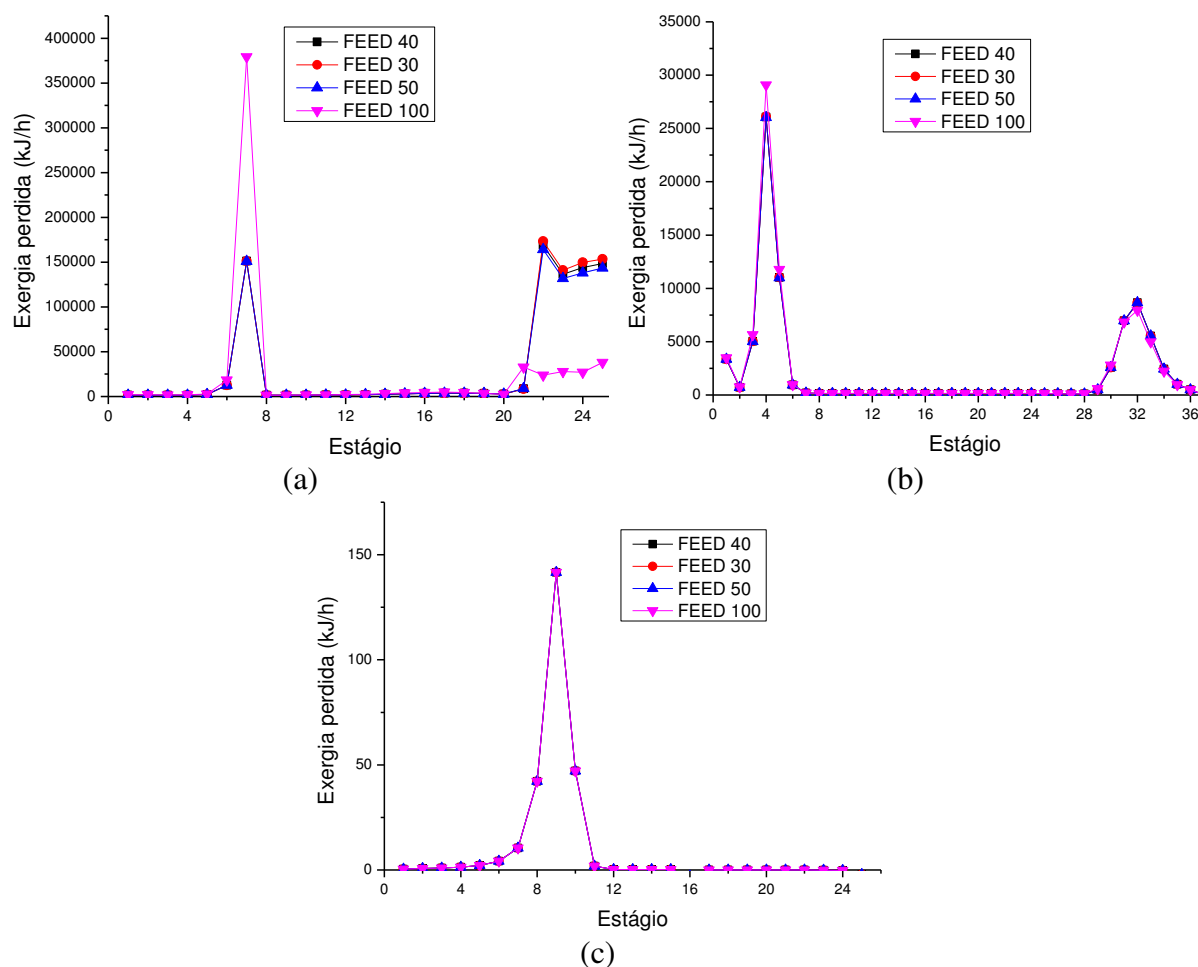


**Tabela 24** - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança no estágio de alimentação da corrente SFL para a configuração TCS+C.

	Perdas Exergéticas (kJ/h)					
	Estágio de alimentação da corrente SFL					
	25	22	18	14	10	30
EXTRATIVA	5.790.769	1.098.689	1.098.731	1.103.312	1.122.190	1.101.510
RECUPERAÇÃO	44.162	44.407	44.406	44.408	44.415	44.407
CONCENTRADORA	225	228	228	228	228	228
<b>TOTAL</b>	<b>5.835.156</b>	<b>1.143.324</b>	<b>1.143.365</b>	<b>1.147.948</b>	<b>1.166.833</b>	<b>1.146.145</b>

### Avaliação de perdas exergéticas para mudança na temperatura de alimentação - CONFIGURAÇÃO CS+C

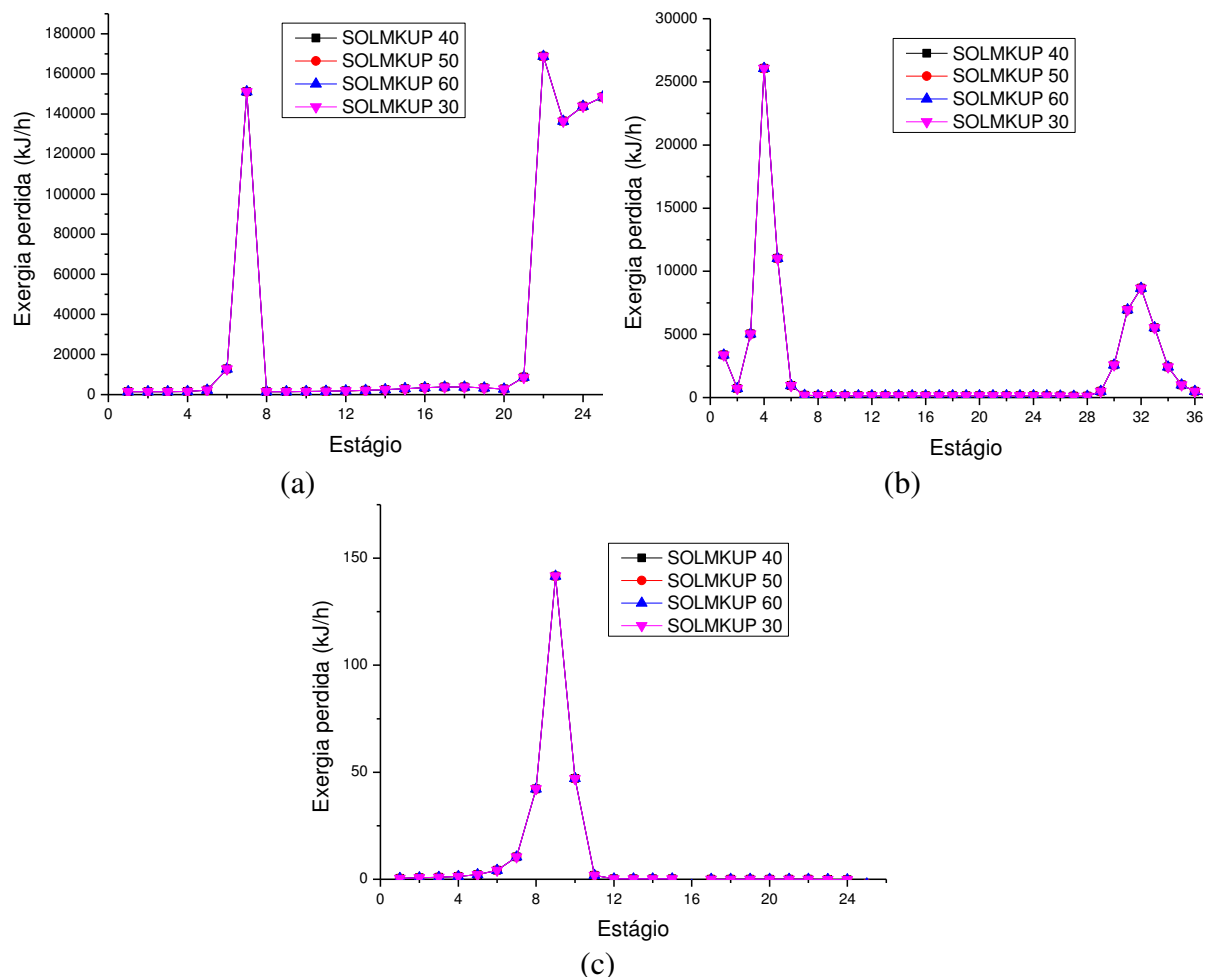
**Figura 38** - Perfis de perdas de exergia para mudança na temperatura de alimentação da corrente FEED para a CS+C: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação; c) Coluna Concentradora.



**Tabela 25** - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança na temperatura de alimentação da corrente FEED para a configuração CS+C.

	Perdas exergéticas (kJ/h)			
	Temperatura de alimentação da corrente FEED (°C)			
	40	30	50	100
EXTRATIVA	810.912	830.688	790.570	595.940
RECUPERAÇÃO	78.334	78.375	78.294	81.621
CONCENTRADORA	247	247	247	247
TOTAL	889.493	909.310	869.111	677.808

**Figura 39** - Perfis de perdas de exergia para mudança na temperatura de alimentação da corrente SOLMKUP para a CS+C: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação; c) Coluna Concentradora.

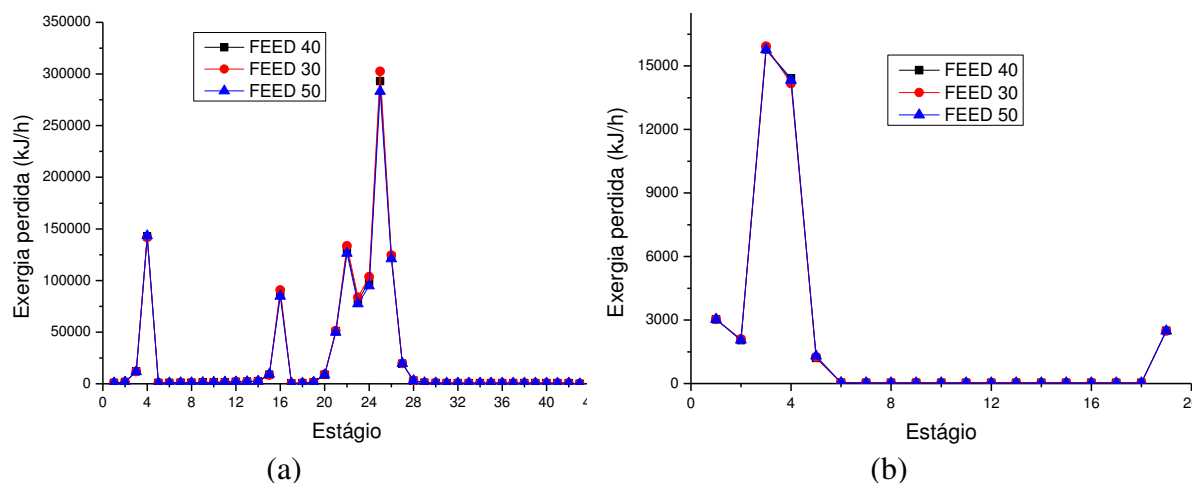


**Tabela 26** - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança na temperatura de alimentação da corrente SOLMKUP para a configuração CS+C.

	Perdas exergéticas (kJ/h)			
	Temperatura de alimentação da corrente SOLMKUP (°C)			
	40	50	60	30
EXTRATIVA	810.912	810.909	810.912	810.914
RECUPERAÇÃO	78.334	78.333	78.334	78.332
CONCENTRADORA	247	247	247	247
TOTAL	889.493	889.489	889.493	889.493

## Avaliação de perdas exergéticas para mudança na temperatura de alimentação - CONFIGURAÇÃO TCS

**Figura 40** - Perfis de perdas de exergia para mudança na temperatura de alimentação da corrente FEED para a TCS: a) Coluna Extrativa, b) Coluna de Recuperação.

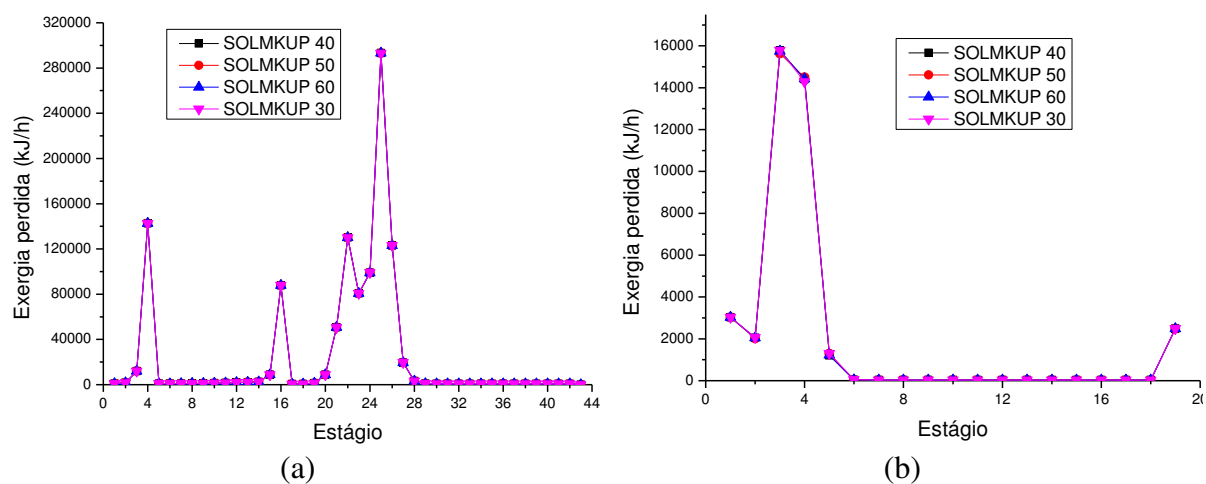


**Tabela 27** - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança na temperatura de alimentação da corrente FEED para a configuração TCS.

	Perdas exergéticas (kJ/h)		
	Temperatura de alimentação da corrente FEED (°C)		
	40	30	50
EXTRATIVA	1.087.990	1.112.823	1.062.323
RECUPERAÇÃO	39.368	39.371	39.370
TOTAL	1.127.358	1.152.194	1.101.693



**Figura 41** - Perfis de perdas de exergia para mudança na temperatura de alimentação da corrente SOLMKUP para a TCS: a) Coluna Extrativa, b) Coluna de Recuperação.

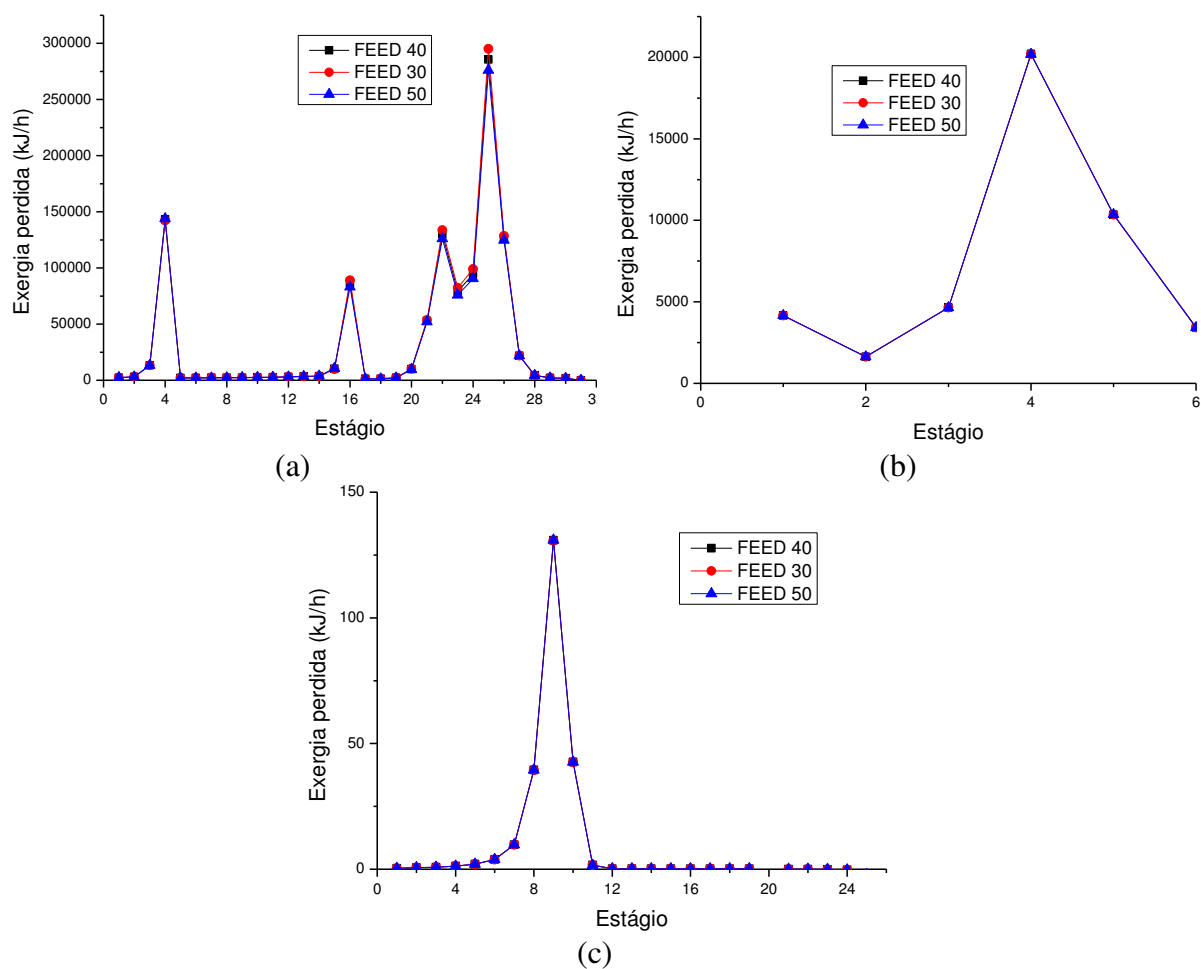


**Tabela 28** - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança na temperatura de alimentação da corrente SOLMKUP para a configuração TCS.

	Perdas exergéticas (kJ/h)			
	Temperatura de alimentação da corrente SOLMKUP (°C)			
	40	50	60	30
EXTRATIVA	1.087.990	1.087.988	1.087.988	1.088.004
RECUPERAÇÃO	39.368	39.366	39.368	39.370
TOTAL	1.127.358	1.127.354	1.127.356	1.127.374

### Avaliação de perdas exergéticas para mudança na temperatura de alimentação - CONFIGURAÇÃO TCS+C

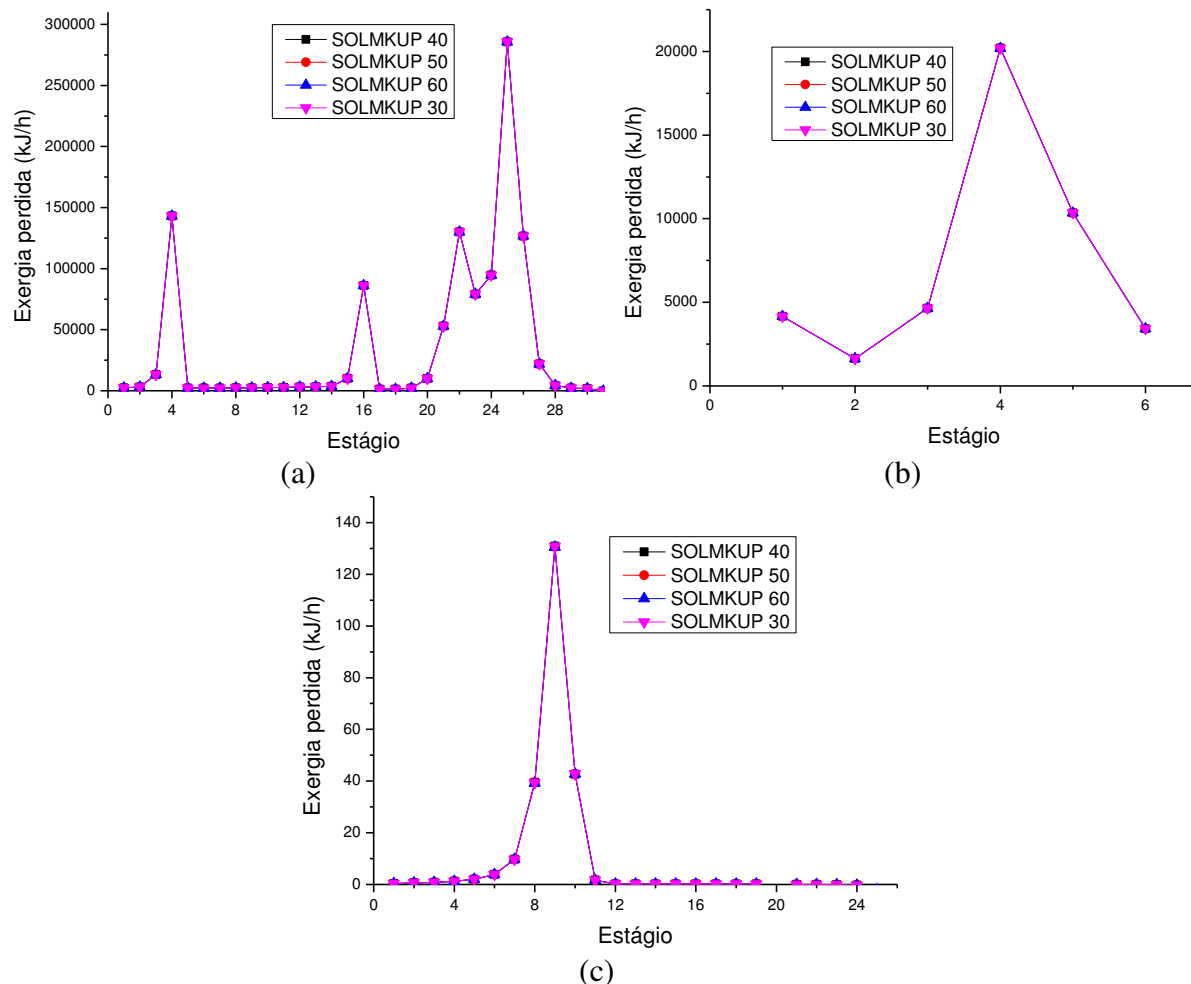
**Figura 42** - Perfis de perdas de exergia para mudança na temperatura de alimentação da corrente FEED para a TCS+C: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação; c) Coluna Concentradora.



**Tabela 29** - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança na temperatura de alimentação da corrente FEED para a configuração TCS+C.

	Perdas exergéticas (kJ/h)		
	Temperatura de alimentação da corrente FEED (°C)		
	40	30	50
EXTRATIVA	1.098.698	1.123.657	1.073.075
RECUPERAÇÃO	44.407	44.406	44.406
CONCENTRADORA	228	228	228
TOTAL	1.143.333	1.168.291	1.117.709

**Figura 43** - Perfis de perdas de exergia para mudança na temperatura de alimentação da corrente SOLMKUP para a TCS+C: a) Coluna Extrativa; b) Coluna de Recuperação; c) Coluna Concentradora.



**Tabela 30** - Somatório do perfil de perdas exergéticas referente à mudança na temperatura de alimentação da corrente SOLMKUP para a configuração TCS+C.

	Perdas exergéticas (kJ/h)			
	Temperatura de alimentação da corrente SOLMKUP (°C)			
	40	50	60	30
EXTRATIVA	1.098.698	1.098.710	1.098.708	1.098.707
RECUPERAÇÃO	44.407	44.407	44.407	44.406
CONCENTRADORA	228	228	227	228
TOTAL	1.143.333	1.143.345	1.143.342	1.143.341

# Apêndice C

*Artigo submetido para publicação na revista Chemical Engineering and Processing:  
Process Intensification.*

**First and Second Law Performance in an Extractive Distillation Process:  
Conventional and Alternative Configurations**

S. Villar, R. Mabel, L. Carneiro, N. Andrade, R. Brito, K. Brito

Federal University of Campina Grande, Brazil

karoline.dantas@ufcg.edu.br

**ABSTRACT**

This work investigates and compares four distillation configurations for anhydrous ethanol production. Two of these configurations are conventional systems and two are thermally coupled to a side rectifier, the difference between each pair being the addition of a third separation column (concentrator). To verify which configuration is more efficient and less energy demanding, the first and second laws of thermodynamics were applied to carry out the energy and availability balance, respectively; thus, the quantity and quality of the energy used, as well as the identification of the sources of irreversibility of the processes, were accounted for. The profiles of the availability balance (lost work, equivalent work, and thermodynamic efficiency) and energy consumption were compared. The results suggest that the conventional configuration with two columns and thermal integration is the most thermodynamically sustainable process for anhydrous ethanol production; the thermally coupled configuration with two columns presents the lowest energy consumption. The main conclusion of this work is that it is only correct to correlate the efficiency according to the second law and the energy consumption of the global process when also taking into account the variations in the availability function and the temperature of the hot source.

**KEYWORDS:** Efficiency, Lost Work, Equivalent Work, Extractive distillation, Solvent content.

## 1. INTRODUCTION

The recovery and separation systems are essential to obtain products with high purity. When the mixtures present the formation of azeotropes, extractive distillation is the most appropriate technology to perform the purification. However, this technology requires a high supply of high-quality energy for the reboilers, while it rejects low-quality energy in the condensers, at approximately the same amount.

In recent years, researchers have concentrated efforts to overcome the problem of high-energy consumption associated with distillation processes. Among the most investigated solutions is the proposal of new configurations.

According to Li and Bai [1], extractive distillation with ethylene glycol is the most competitive alternative for the production of anhydrous ethanol. The authors propose an extractive distillation configuration with three columns (extractive, recovery, and concentrator) to produce anhydrous alcohol. The proposed configuration aims to consume a smaller amount of energy when compared to the conventional two-column process.

In the context of process intensification, the work of Guerra et al. [2] proposes an extractive distillation sequence thermally coupled to a side rectifier. The authors compared the new configuration with conventional extractive distillation regarding energy consumption and thermodynamic efficiency. According to the study, the new configuration reduces the total annual cost by up to 30%. Also, the authors found that the thermally coupled configuration is more thermodynamically efficient.

Another research area focused on obtaining minimum energy requirements is the identification of sources of thermodynamic inefficiencies.

The first law of thermodynamics (energy analysis) is often expressed in terms of total energy consumption. Although very widespread, the first law does not account for the quality of the energy used and does not indicate where irreversibility occurs. Alternatively, the second law of thermodynamics indicates where energy losses occur and where modifications can be made to improve energy usage, aiming at increasing the process performance [3].

The combination of the first and second laws of thermodynamics is known as thermodynamic availability. According to Kotas [4], availability is a thermodynamic function defined as the maximum available work. It can be obtained when considering a system through a reversible process with the environment.

Irreversibility analyses make it possible to identify and quantify thermodynamic imperfections in chemical processes. Losses in availability indicate losses in the quality or utility of energy, either due to waste of work or potential to produce work. In addition, it determines the causes of these imperfections [5]. For example, the availability assessment in distillation columns allows one to state that their low thermodynamic efficiency is mainly due to the work required to supply heat to – and remove heat from – the column, instead of the separation process itself [6].

Some authors evaluate distillation systems from the perspective of the second law of thermodynamics. Mehrpooya et al. [7] concluded that an optimization based on the availability balance of a device can reduce its irreversibility. Beyounes et al. [3] evaluated the sources of entropy production in an extractive distillation of an azeotropic mixture, with maximum and minimum boiling points, at each stage of the column. Souto et al. [8] evaluated the operating conditions of an extractive distillation process that result in a maximum thermodynamic efficiency according to the second law.

The purpose of this work is to investigate different distillation configurations to obtain anhydrous ethanol, through first and second thermodynamic laws. Four different configurations were evaluated: two conventional and two thermally coupled to a side rectifier. One of these four is a novel configuration; it is a combination of the schemes proposed by Guerra et al. [2] – thermal coupling – and by Li and Bai [1] – including a concentrator column.

To assess the performance of these configurations, the following questions are discussed: 1) Does the inclusion of the concentrator column guarantee minimum energy requirements? 2) Is the thermally coupled sequence of extractive distillation more attractive than the conventional sequence from an energy and thermodynamic point of view? 3) Finally, it is discussed how the calculations of thermodynamic efficiency according to the second law help to decide which process is the most efficient.

The optimization of each configuration is performed using the solvent content parameter. Previous works ([9], [8]) have successfully used this parameter to find the minimum energy requirements. In the present study, the solvent content is also used to find the lowest thermodynamic efficiency. The evaluation of thermodynamic efficiency using this parameter for thermally coupled configurations was not found in the literature.

The chemical system used as a case study is the azeotropic ethanol/water mixture with ethylene glycol as solvent.

## 2. THERMODYNAMIC EFFICIENCY ACCORDING TO THE SECOND LAW

The analysis of the thermodynamic efficiency in this paper, as well as its intrinsic terms, is based on the equations of Seader et al. [10] and Seider et al. [11].

From the first law of thermodynamics for a closed system, all energy exchanged between the system and the neighborhood is in the form of heat and work; thus, the energy variation of the neighborhood is equal to the net energy entering or leaving as heat ( $Q_i$ ) and the total work crossing the boundary ( $W_s$ ). Neglecting variations in kinetic and potential energy and considering a separation process in steady-state and continuous flow, the energy conservation is given by:

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

where  $n$  is the molar flow.

Considering the existence of entropy ( $S$ ), whose variations are given by the ratio  $Q/T$ , according to the second law of thermodynamics:

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

where  $T_i$  is the temperature of a finite heat source (or heat sink), and  $\Delta S_{irr}$  is the entropy production due to the irreversibility of the system.

The combination of Eq. (1) and (2) results in the availability balance:

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

where  $T_0$  is the temperature of a heat source (or heat sink) of an infinite medium.

The lost work ( $LW$ ) represents, quantitatively, the process inefficiency. In a reversible process, there is no lost work. Eq. (4) gives the availability function ( $B$ ):



$$B = H - T_0S \quad (4)$$

The availability function represents the mathematical formulation of the first and second laws of thermodynamics, referring to any state, which addresses what useful work can be extracted from a material.

Exergy ( $A$ ) represents the availability between the initial state and the state of thermal, mechanical, and chemical equilibrium with the environment:

$$A = H - T_0S - (H_0 - T_0S_0) \quad (5)$$

In the present study, the analysis of thermodynamic efficiency considers the variation of the availability function ( $\Delta B$ ). When a process do not involve exchange of material between the process and the environment, the term ( $H_0 - T_0S_0$ ) is null, so the variation in exergy will be equal to the variation in the availability function ([4], [10]). This agrees with Seader et al. [10], which states that  $\Delta A$  is equal to  $\Delta B$ .

The minimum work ( $W_{min}$ ) to promote the separation represents the minimum amount of work that must be performed to achieve the required separation. It can be obtained from the variation of the availability function.  $W_{min}$  depends only on the conditions of the input and output streams:

$$W_{min} = \sum_{Output} (nB) - \sum_{Input} (nB) \quad (6)$$

Thermodynamic efficiency is given as a relationship between the minimum work required and the actual work employed to promote separation ( $W_{eq}$ ), the latter being given by the sum of Eq. (3) and (6).

$$W_{eq} = LW + W_{min} \quad (7a)$$

Relating Eq. (3), (6) and (7a),  $W_{eq}$  is also given by:

$$W_{eq} = \sum_{Input} \left[ Q_i \left( 1 - \frac{T_0}{T_i} \right) \right] - \sum_{Output} \left[ Q_i \left( 1 - \frac{T_0}{T_i} \right) \right] \quad (7b)$$

Finally, the thermodynamic efficiency according to the second law of thermodynamics is given by:

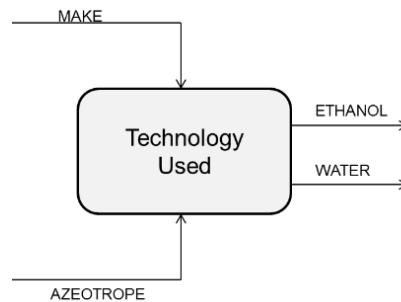
$$\eta = \frac{W_{min}}{W_{min} + LW}$$

or

$$\eta = \frac{W_{min}}{W_{eq}}$$

(8)

It is worth mentioning that thermodynamic efficiency will be addressed for the global process; therefore, analogous to the definition of black box in the study of Souto et al. [8], as shown in Fig. 1.



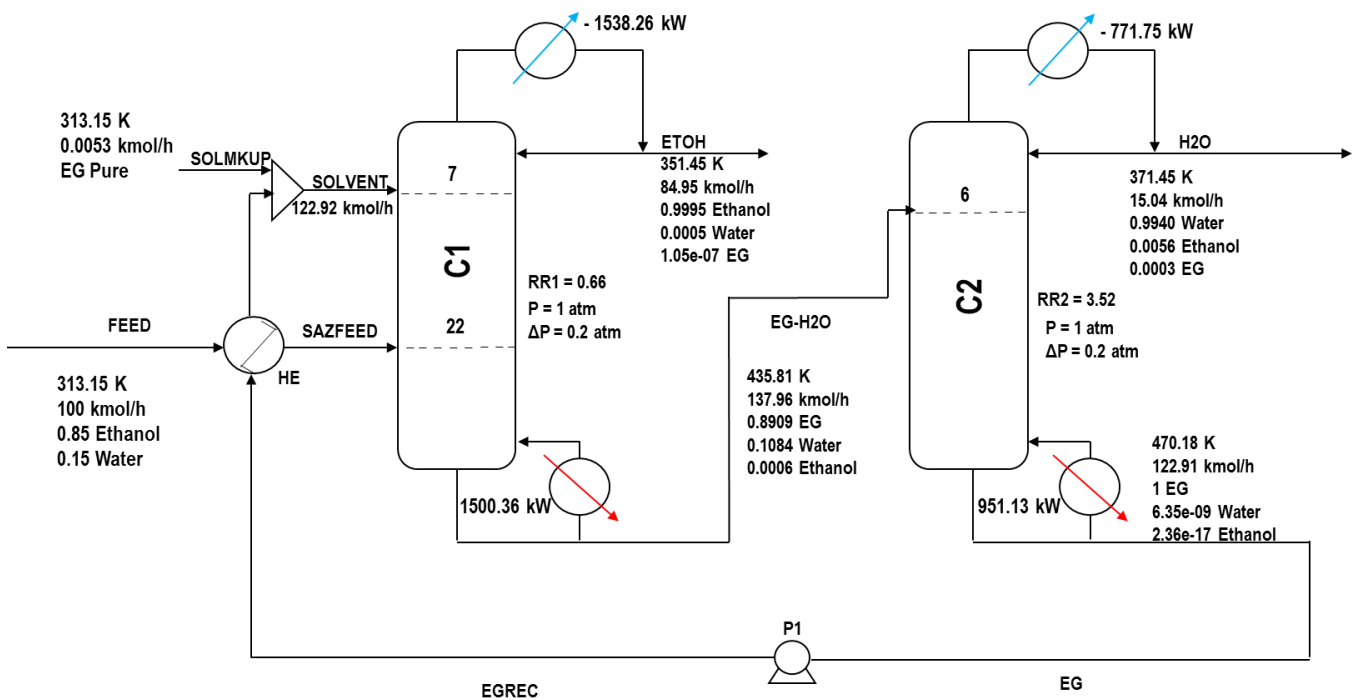
**Fig. 1.** Black box considered in this study.

### 3. METHODOLOGY

The configurations evaluated in this work are presented in Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4 and Fig. 5. As one of the goals is to evaluate whether the addition of the concentrator

column guarantees a lower energy consumption, for the two conventional configurations (CS and CS+C), the information on the main input and design variables was based on the work of Li and Bai [1]. The design of the thermally coupled sequence (TCS) was based on the work of Brito [12] and modified to guarantee the same input conditions, specifications, and stage equivalence of conventional sequences. In case of the TCS+C scheme, the concentrator column was included, and the same strategy used for the TCS was employed to achieve the thermal coupling and the other operating conditions. All the schemes have a thermal integration between the solvent recovery and azeotropic feed.

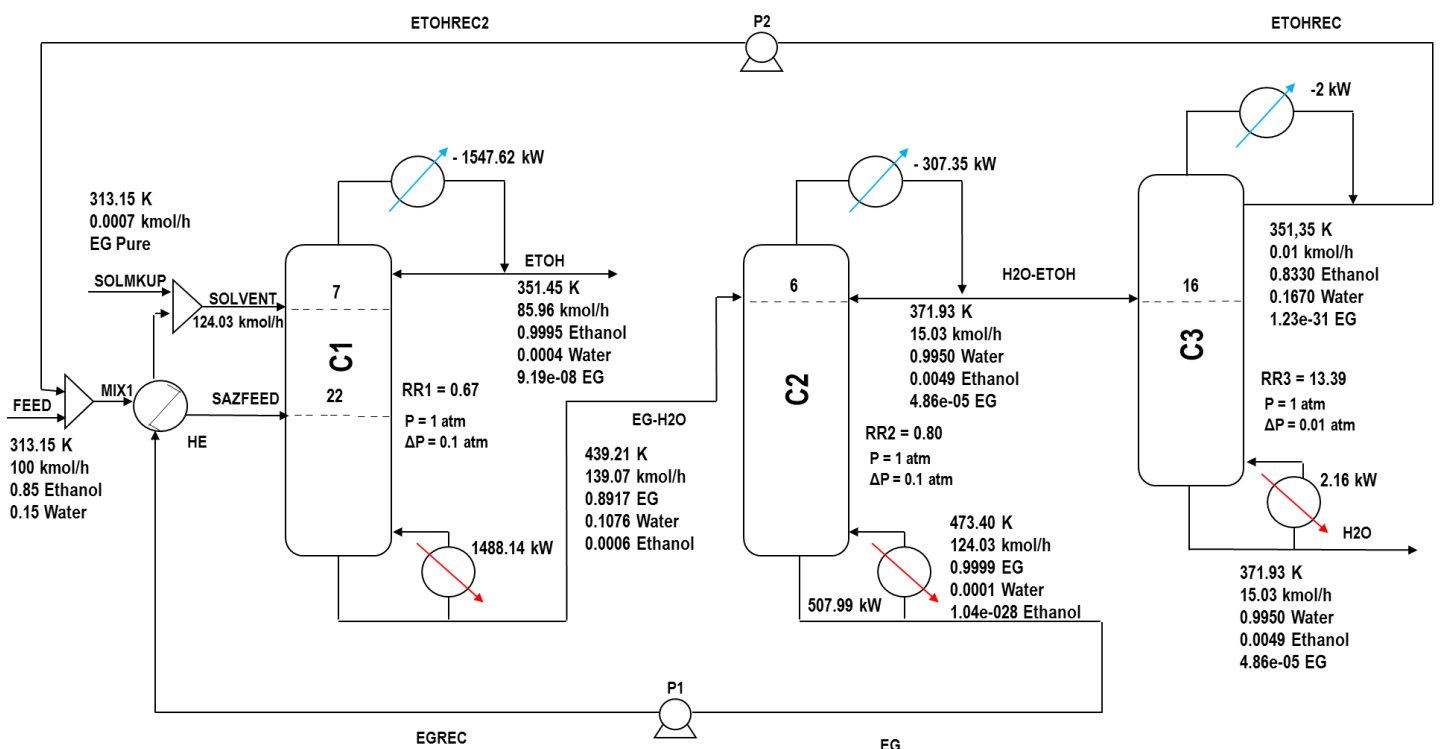
Fig. 2 shows the flowsheet of the conventional sequence (CS), which contains the extractive column (C1) and the recovery column (C2). The main function of the first column is to separate the ethanol until the desired concentration is met. The recovery column separates water from solvent, the latter being recovered as the bottom product and recycled to the extractive column.



**Fig. 2.** Two-column flowsheet of the conventional sequence for extractive distillation (CS).

The conventional sequence with three columns – extractive, recovery, and concentrator (CS+C) – is shown in Fig. 3. The concentrator column (C3) is aimed at concentrating the top stream of the recovery column (C2) – constituted mainly of water and remaining ethanol and ethylene glycol – in a stream of ethanol and water to be recycled back and mixed with the fresh azeotrope feed. According to Li and Bai [1], the purpose of including this column in the process is to minimize the reflux ratios of columns C1 and C2, which would result in a decrease in the overall energy consumption.

For thermally coupled configurations, as recommended by Guerra et al. [2], the stripping section of the recovery column is moved to the base of the extractive column.

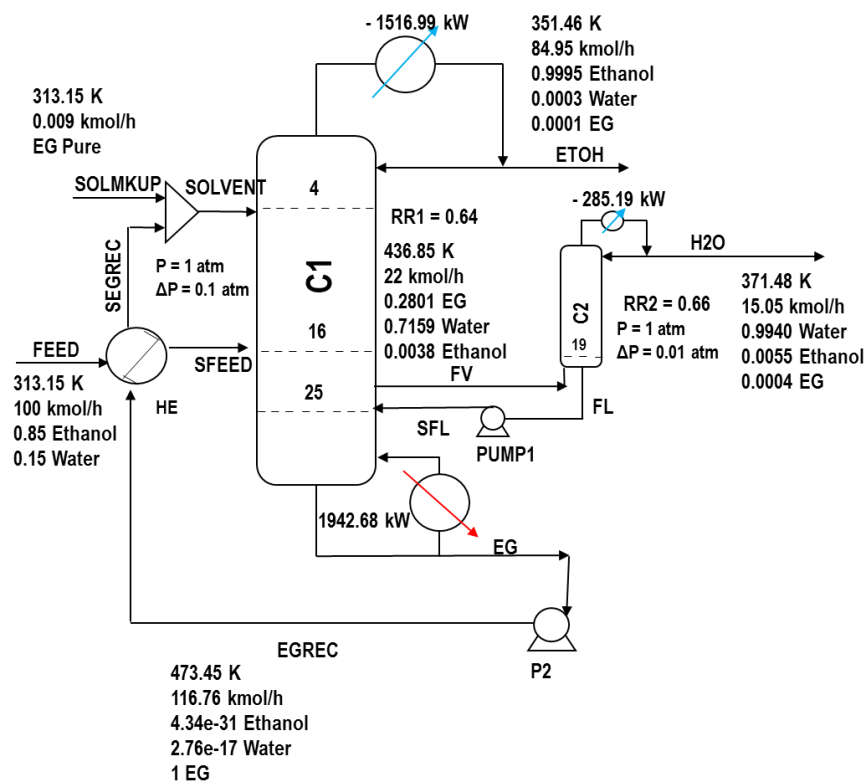


**Fig. 3.** Three-column flowsheet of the conventional sequence for extractive distillation (CS+C).

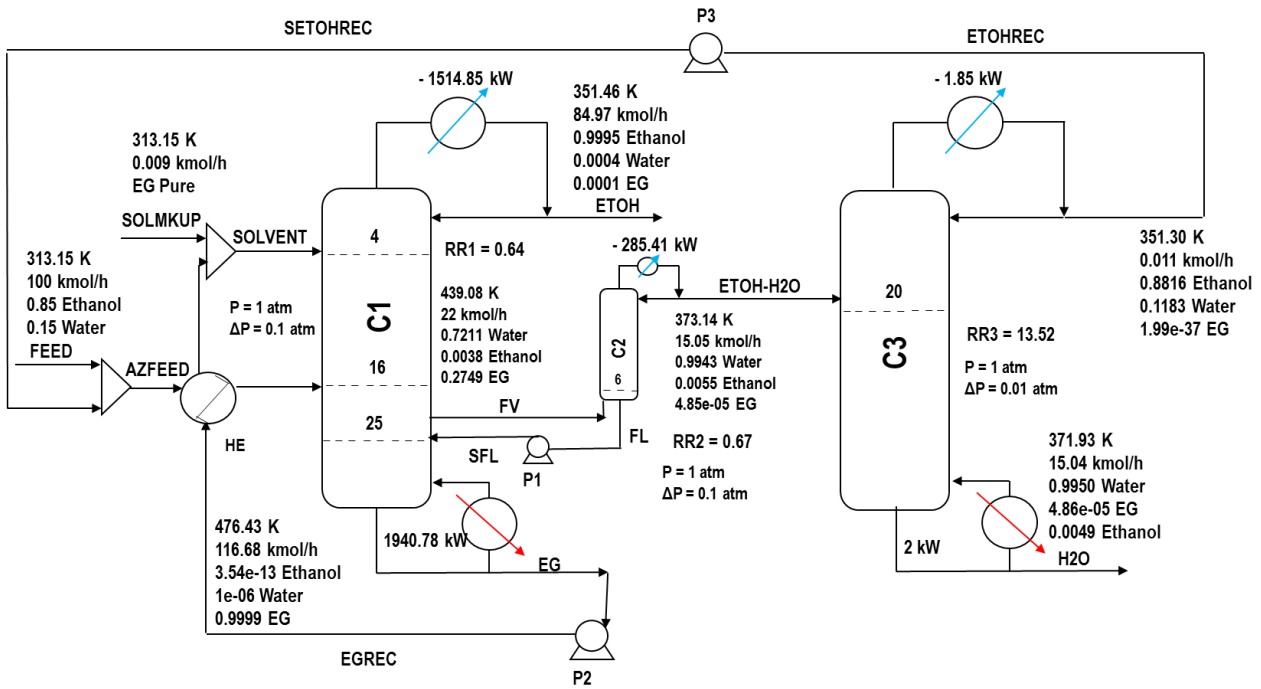
Fig. 4 shows the flowsheet of the thermally coupled sequence (TCS), where a single reboiler is used for the whole extractive distillation system. This configuration is obtained by including interconnection streams – one in liquid phase and the other in vapor phase – between the extractive and recovery columns ([2], [13]). Pure dehydrated ethanol is obtained at the top of C1, while the heavier product consists of almost pure solvent, which is recycled to the beginning of the process. The top product of the side rectifier is

mainly composed of water. According to Guerra et al. [2], TCS presents a lower energy consumption than that of the conventional two-column sequence of extractive distillation.

The combination of thermal coupling and the concentrator column results in a new configuration (TCS+C) of extractive distillation, as shown in Fig. 5. There is not any register in the literature about the TCS+C scheme. Based on the original proposal by Guerra et al. [2], the concentrator column was included. It has the function of recirculating the remaining ethanol to be recovered. The condenser of C2 is replaced by a liquid-vapor interconnection between C1 and C2, and the top of C2 is recycled to the concentrator column (C3).



**Fig. 4.** Two-column flowsheet of the thermally coupled sequence for extractive distillation (TCS).



**Fig. 5.** Three-column flowsheet of the thermally coupled sequence for extractive distillation (TCS+C).

By combining two ideas that reduce energy consumption, it is expected that the lowest possible energy usage is achieved. This will be investigated in Results section.

It is important to highlight that the equivalence in the number of stages of all four configurations was maintained. Information about the stages of each configuration is shown in Table 1.

**Table 1.** Number of stages.

Configuration	Number of stages				Total
	C1	C2	C3		
CS	25	37	-		62
CS+C	25	12	25		62
TCS	43	19	-		62
TCS+C	31	6	25		62

### 3.1. Simulation and Optimization

The flowsheets were implemented using the Aspen Plus<sup>®</sup> software. The Radfrac model was used to represent the distillation columns; it includes the equations of mass

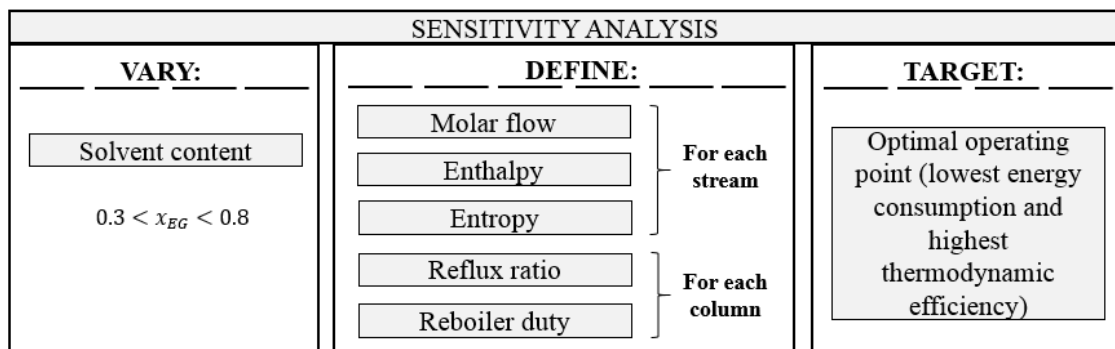
and energy balances, equilibrium relationships, and sum of compositions (MESH equations). The NRTL thermodynamic model was used to calculate the activity coefficients of the liquid phase ([1], [14]). The vapor phase was considered ideal.

This study aims to analyze and compare two crucial metrics: energy consumption and thermodynamic efficiency. For this reason, it is necessary to determine the optimal operating conditions that minimize energy consumption and maximize the thermodynamic efficiency of each configuration.

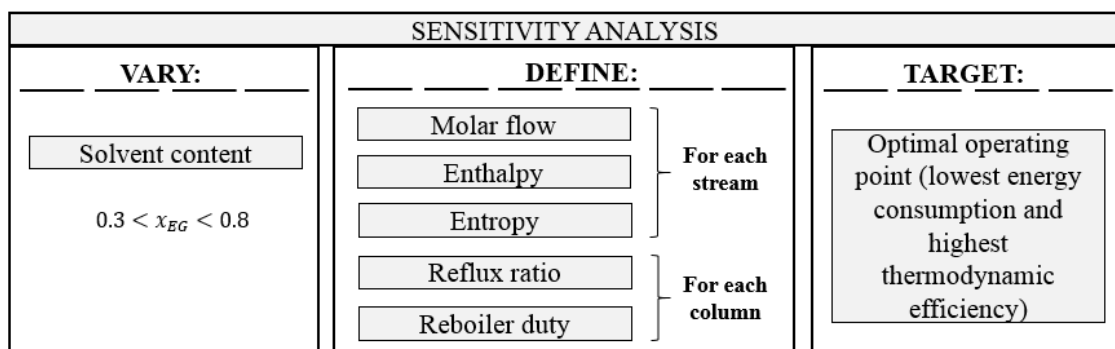
The content of ethylene glycol in the solvent feed stage ( $x_{EG}$ ) is used as an analysis parameter in the search for the optimum operating conditions of each sequence; it encompasses both the effect of solvent flow rate and reflux ratio. According to Figueirêdo et al. [9], this parameter has been successfully used in the optimization of extractive distillation systems.

Fig. 6 shows the procedure for obtaining the solvent content and products with the desired specifications by using the *Design Specification* tool.

A sensitivity analysis was performed on the solvent content parameter using the Aspen Plus® *Sensitivity Analysis* tool, according to the procedure shown in Fig. 7.



**Fig. 6.** Simulation procedure using Aspen Plus® Design Specification tool.



**Fig. 7.** Optimization procedure using Aspen Plus® Sensitivity Analysis tool.

The mathematical modeling by Henley and Seader [10] was implemented in Fortran language to calculate thermodynamic efficiency; thus, it is possible to calculate the lost work, minimum work, and exergy.

When a sensitivity analysis is performed on the solvent content, the outputs are molar flow, enthalpy, entropy, reflux ratio, and heat duty. The goal is to determine the best alternative from an energy and efficiency point of view.

Each case of the sensitivity analysis results in a different operating condition. That enabled the individual assessment of the behavior of each term of the thermodynamic analysis.

The defined range to perform the solvent content ( $x_{EG}$ ) parameter sweep was:

$$0.3 < x_{EG} < 0.8$$

$$increment = 0.05$$

The lower and upper limits were defined in order to guarantee the convergence of the mass and energy balances subject to the ethanol purity restrictions. The sensitivity analysis allows finding scenarios close to the global optimum without the need to use graphical methods – which generally present qualitative results – or optimization techniques – which usually present convergence issues [12].

In addition to the solvent content, another variable significantly impacts the energy consumption of TCS and TCS+C schemes: the steam flow rate (FV), which links columns C1 and C2 [12]. Through a sensitivity analysis, and considering the restrictions previously included in the *Design Specification* for C1, C2, and C3, the steam flow rate was manipulated to find the minimum energy consumption.

The optimal result of each configuration is presented in Fig. 2 to Fig. 5

### 3.2. Efficiency Calculations in Aspen Plus Simulator

It may be found in literature that efficiencies (according to the second law) of up to 50% are achieved in distillation systems ([15], [16], [17]). Based on the knowledge of the authors of this study, these efficiencies do not exceed 10%. These values are in accordance with Seader et al. [10], Kotas [4], Nguyen et al. [18], Kiss et al. [19]. Perhaps, this divergence is caused by the way the efficiency is calculated. To clarify how the



calculations were performed in the present work, the TCS+C configuration will be used as an example.

As shown in Fig. 1, any configuration has four global streams: two inputs – make-up (*SOLMAKE-UP*) and azeotropic mixture (*FEED*) – and two outputs – ethanol (*ETOH*) and water (*H2O*).

The availability function (Eq. (4)) is written for each global stream:

$$B_{makeup} = n_{makeup} * (H_{makeup} - T_0 * S_{makeup}) \quad (9)$$

$$B_{azeo} = n_{azeo} * (H_{azeo} - T_0 * S_{azeo}) \quad (10)$$

$$B_{etoh} = n_{etoh} * (H_{etoh} - T_0 * S_{etoh}) \quad (11)$$

$$B_{water} = n_{water} * (H_{water} - T_0 * S_{water}) \quad (12)$$

Combining the above equations:

$$B_{in} = B_{makeup} + B_{azeo} \quad (13)$$

$$B_{out} = B_{etoh} + B_{water} \quad (14)$$

Therefore, the variation in availability function between output and input of global streams is:

$$\Delta B = B_{out} - B_{in} = (B_{etoh} + B_{water}) - (B_{makeup} + B_{azeo}) = W_{min} \quad (15)$$

According to Eq. 7b, the calculation of equivalent work requires information about the utilities used in the reboiler and condenser. The energy source of the reboiler is steam, and its temperature is  $T_s$ . In turn, the equivalent work of the condenser was considered null since temperature  $T_s$  was considered equal to temperature  $T_0$  of the infinite medium. That is, the equivalent work ( $W_{eq}$ ) is given by the sum of work done in each reboiler:

$$W_{eq} = \sum_i Q_i \left(1 - \frac{T_0}{T_s}\right) \quad (16)$$

As TCS+C has three separation columns, the global equivalent work ( $W_{eq}$ ) is equal to the sum of the work for the three equipment ( $W_{eq_1}$ ,  $W_{eq_2}$ , and  $W_{eq_3}$ ):

$$W_{eq_1} = QR_1 * \left(1 - \frac{T_0}{T_{s1}}\right) \quad (17)$$

$$W_{eq_2} = QR_2 * \left(1 - \frac{T_0}{T_{s2}}\right) \quad (18)$$

$$W_{eq_3} = QR_3 * \left(1 - \frac{T_0}{T_{s3}}\right) \quad (19)$$

$$W_{eq} = W_{eq_1} + W_{eq_2} + W_{eq_3} \quad (20)$$

The temperature  $T_s$  is related to the type of steam used (low, medium, or high pressure). The utility choice affects the calculation of equivalent work, as it is associated with different temperatures and pressures. The temperature  $T_0$  was chosen to be equal to 303 K. For high-pressure steam (HP), the pressure is 450 psi; for medium-pressure steam (MP), 150 psi; and, for low-pressure steam (LP), 50 psi. The type of utility used in each reboiler is specified in Table 2.

In thermally coupled configurations, the equivalent work of the recovery column ( $W_{eq_2}$ ) is zero, due to the absence of the reboiler.

**Table 2.** Utility type in reboilers.

	CS	TCS	CS+C	TCS+C
C1	MP	HP	MP	HP
C2	HP	-	HP	-
C3	-	-	LP	LP

According to Eq. (8), the global lost work is calculated by subtracting  $\Delta B$  from the  $W_{eq}$ . Therefore:

$$LW = W_{eq_1} + W_{eq_2} + W_{eq_3} - \Delta B \quad (21)$$

Finally, the thermodynamic efficiency ( $\eta$ ) is given by:

$$\eta = \left( \frac{\Delta B}{W_{eq}} \right) * 100 = \frac{\Delta B}{\sum_i Q_i \left( 1 - \frac{T_0}{T_s} \right)} * 100 \quad (22)$$

This equation shows the relationship between the efficiency, according to the second law, and energy consumption. The denominator refers to the work done by the process to promote the separation and is given by the sum of the work done in each reboiler. As  $\Delta B$  is a state function, which depends solely on the beginning and end of a process, it must be almost the same for all configurations. To achieve such equivalence, one must equalize molar flow, temperature, pressure, and composition of all global streams.

## 4. RESULTS AND DISCUSSION

### 4.1. First and Second Law Performance

The sensitivity analysis provides, as a result, a matrix (Fig. 8) that is used for evaluating energy consumption, thermodynamic efficiency according to the second law ( $\eta$ ), lost work ( $LW$ ), equivalent work ( $W_{eq}$ ), availability variation ( $\Delta B$ ) and variables involved in its calculation: molar flow ( $n$ ), enthalpy ( $H$ ), and entropy ( $S$ ). Part of the results is being represented in Fig. 8, exemplifying the matrix for the TCS+C configuration.

Row/Case	$X_{EG}$	MOLAR FLOW RATE	ENTHALPY	ENTROPY	LW	$\eta$	$W_{EQ}$
		(kmol/h)	(kJ/Kmol)	(kJ/kmol-K)	( $10^5$ kJ/h)	(%)	( $10^5$ kJ/h)
1	0.3	0.001676	-456274	-442,958	5.7938	2.1294	5.9199
2	0.35	0.001933	-456274	-442,958	4.7323	2.5949	4.8584
3	0.4	0.002249	-456274	-442,958	4.1036	2.9798	4.2296
...	...	...	...	...	...	...	...
10	0.75	0.009558	-456274	-442,958	2.7174	4.4309	2.8434

**Fig. 8.** Example of the results matrix in Aspen Plus.

The energy evaluation is performed considering the sum of the consumption of all reboilers. The thermodynamic efficiency is assessed for the global system. The individual efficiencies of each equipment were not considered in this study.

Fig. 9 to

**Fig. 12** show the results of the sensitivity analysis on the solvent content for thermodynamic efficiency and total energy consumption.

For all the evaluated configurations, the point of highest thermodynamic efficiency was also the point of lowest energy consumption.

Table 3 shows the results of optimal operating conditions for all schemes. More details are shown in Fig. 2 to Fig. 5.

The conventional configurations presented the highest thermodynamic efficiencies; however, they did not present the lowest energy consumption. To investigate this result, Eq. (22)  $\left( \eta = \left( \frac{\Delta B}{W_{eq}} \right) * 100 = \frac{\Delta B}{\sum_i Q_i \left( 1 - \frac{T_0}{T_s} \right)} * 100 \right)$  was evaluated in more detail.

It is important to emphasize that thermodynamic efficiency is associated with three variables ( $\Delta B$ ,  $Q_i$ , and  $T_s$ ), since  $T_0$  is constant.  $\Delta B$  remains almost unchanged for all configurations, as observed in Table 3.  $T_s$  changes according to the type of steam used in each column, impacting efficiency calculations.

To investigate why the conventional configurations did not achieve the lowest energy consumption, although they present the highest thermodynamic efficiencies,

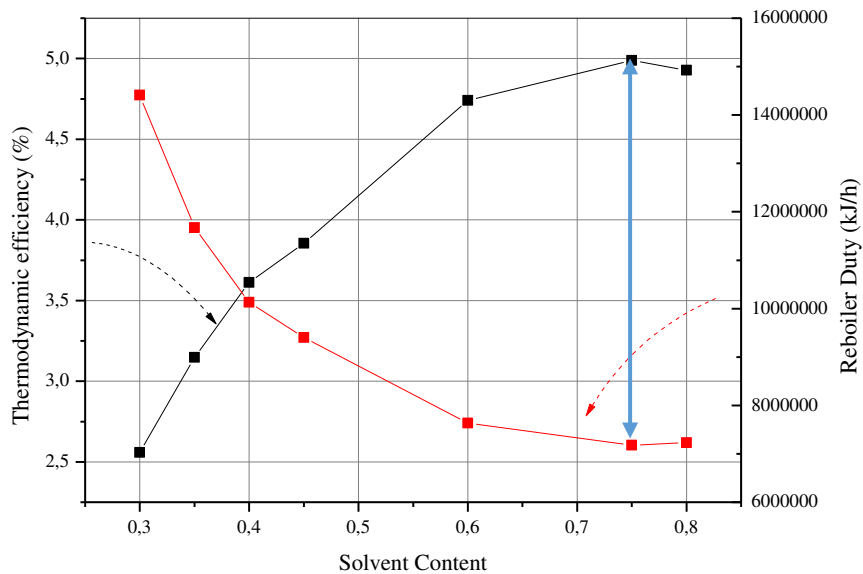
Table 4 was elaborated. It shows the results of the optimal operating conditions if the same type of steam (high-pressure) was used in all reboilers.

The increase in value of  $T_s$  results in lower thermodynamic efficiency. In the case of the CS scheme, when using MP and HP as utility, an efficiency of 4.9878 is obtained,

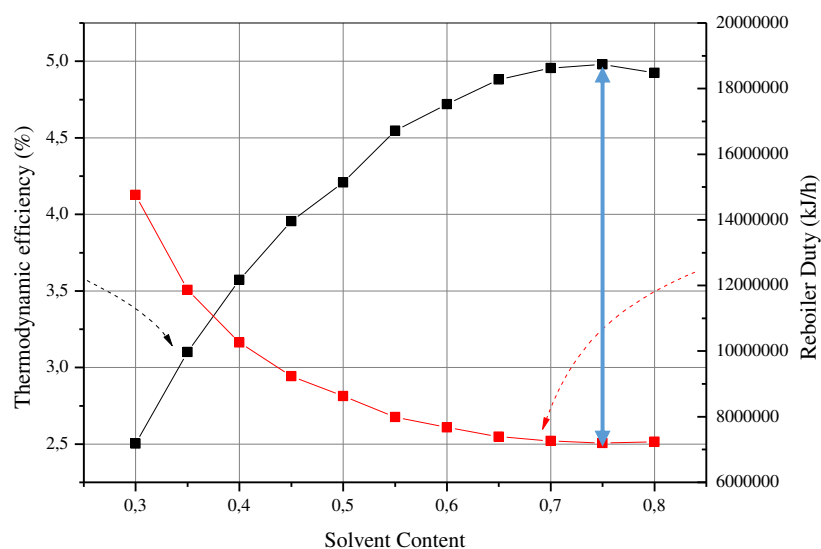
as shown in Table 3 . Changing the steam for HP in both columns – therefore, increasing  $T_s$  –, there is an efficiency of 4.3102, as shown in

**Table 4.**

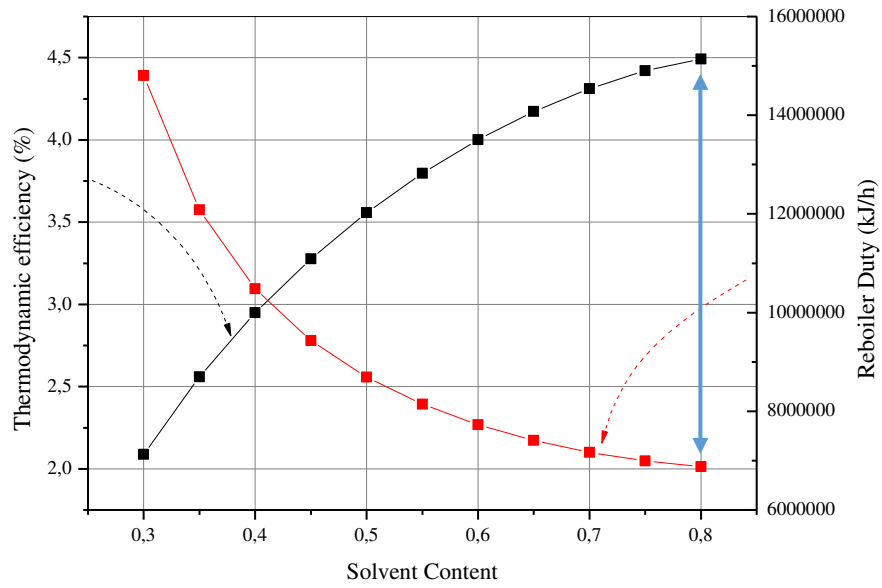
If the same type of steam is used in all reboilers,  $T_s$  becomes constant. Therefore, Eq (22) indicates that the only variable that influences efficiency is energy consumption. In this case, the most efficient configuration is the TCS. This result has been commented on by Guerra et al. [2].



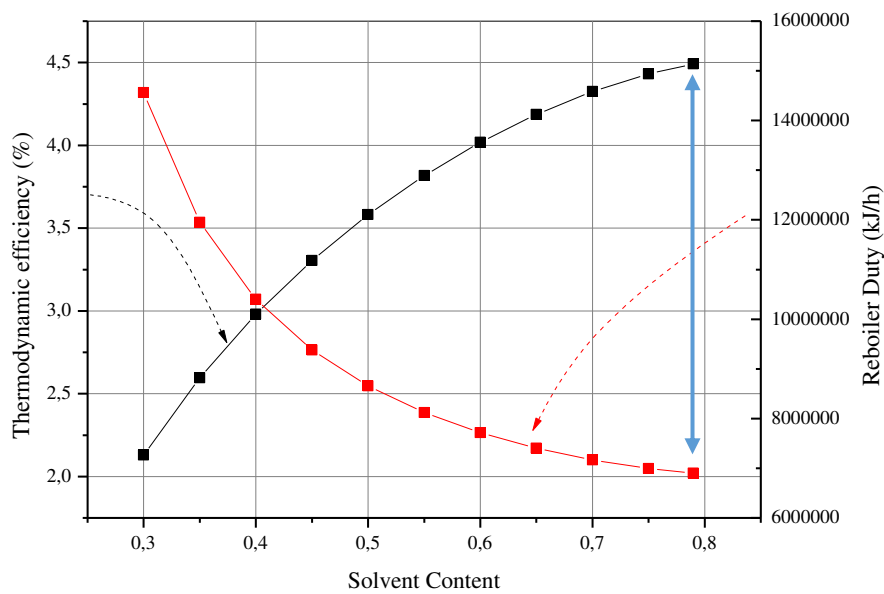
**Fig. 9.** Sensitivity analysis on the solvent content for the CS configuration: energy consumption and thermodynamic efficiency.



**Fig. 10.** Sensitivity analysis on the solvent content for the CS+C configuration: energy consumption and thermodynamic efficiency.



**Fig. 11.** Sensitivity analysis on the solvent content for the TCS configuration: energy consumption and thermodynamic efficiency.



**Fig. 12.** Sensitivity analysis on the solvent content for the TCS+C configuration: energy consumption and thermodynamic efficiency.

**Table 3.** Operating conditions for the highest thermodynamic efficiency.

Configuration	$x_{EG}$	$\eta(\%)$	$LW$ ( $10^6 kJ/h$ )	$Q_{RTotal}$ ( $10^6 kJ/h$ )	$Weq$ ( $10^6 kJ/h$ )	$\Delta B$ ( $10^5 kJ/h$ )
CS	0.75	4.9878	2.3958	7.1785	2.5215	1.2577
CS+C	0.75	4.9802	2.4054	7.1938	2.5315	1.2607
TCS	0.80	4.4921	2.6724	6.8802	2.7981	1.2569
TCS+C	0.79	4.4916	2.6794	6.9006	2.8054	1.2599

**Table 4.** Optimal operating conditions for the highest thermodynamic efficiency using the same type of steam in reboilers.

Configuration	$x_{EG}$	$\eta(\%)$	$LW$ ( $10^6 kJ/h$ )	$Q_{RTotal}$ ( $10^6 kJ/h$ )	$Weq$ ( $10^6 kJ/h$ )
CS	0.75	4.3102	2.7922	7.1785	2.9180
CS+C	0.75	4.3094	2.7995	7.1938	2.9256
TCS	0.80	4.4921	2.6724	6.8802	2.7981
TCS+C	0.79	4.4902	2.6803	6.9006	2.8063

Table 4 shows that the relationship between efficiency and energy consumption is satisfactory, so that the most efficient configuration is also the one with the lowest energy consumption. This result could not be seen in Table 3 due to the use of different types of steam.

To compare different configurations in terms of efficiency and energy consumption, it is necessary to take the influence of utilities into account, and the variation in the availability function must be equal – or approximately equal – for all of them. The latter has not yet been discussed in the literature.

Taking the CS+C scheme as an example, the bottom temperature of the extractive column is 439 K. If medium-pressure steam is used,  $T_s$  is 454 K. In case of high-pressure steam,  $T_s$  is 510 K. When a larger  $T_s$  is used, there is a larger  $\Delta T$ , which causes a greater temperature driving force. Ashrafizadeh et al. [20] state that there are losses of availability to perform work if driving forces exist. Also, their results show that heat transfer in the reboiler and condenser is the most significant source of exergy losses. For this reason, the CS scheme presents the highest efficiency and lowest lost work in the results of Table 3, when compared to the results in

**Table 4.**

Through Table 3 and

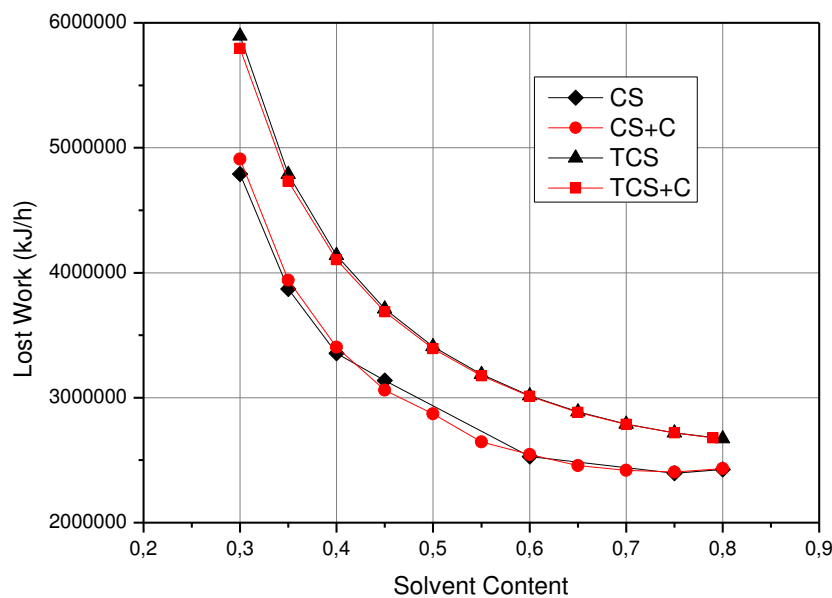
**Table 4** it is also possible to investigate how the addition of the concentrator column impacts the processes. Contrary to what Li and Bai [1] argue, column C3 does

not cause a decrease in global energy consumption for conventional configurations, even if, as stated by the authors, there is a decrease in the reflux ratios of columns C1 and C2 (Fig. 2 and Fig. 3). For the thermally coupled configurations analyzed in this study, the concentrator column also does not bring energy benefits.

In the case of TCS+C configuration, it can be concluded that it is not the best configuration for anhydrous ethanol production.

The concept of energy improvement through the introduction of column C3 does not result in energy savings. In fact, systems with only two columns (CS and TCS) are clearly more efficient and consume less energy when compared to their respective systems with three columns (CS+C and TCS+C).

The evaluation of lost work and equivalent work for each configuration was carried out with respect to the variation in solvent content. These results consider different types of steam used in reboilers. As shown in Fig. 13 and Fig. 14, the conventional configurations (CS and CS+C) present the lowest lost work and equivalent work over the entire range of solvent content. This result is in agreement with those presented in Table 3, indicating that the most efficient thermodynamic configurations are the conventional sequences and, therefore, those with the lowest lost work and equivalent work.



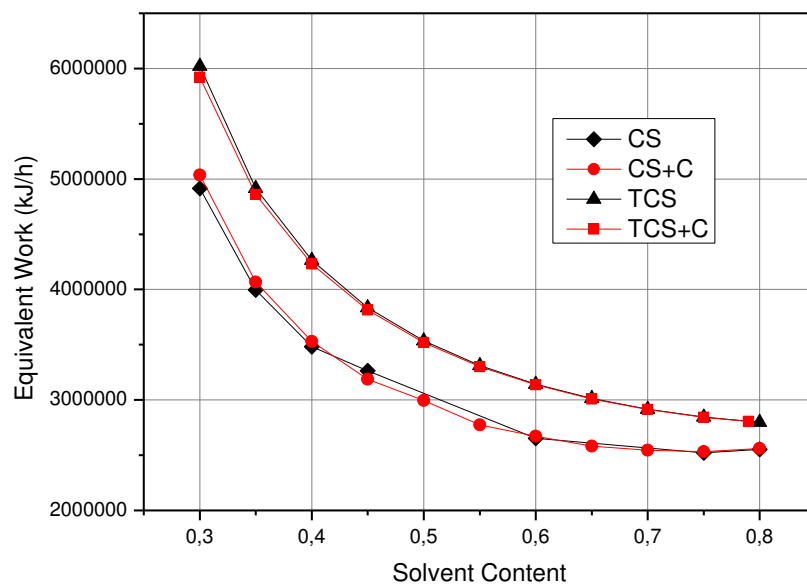
**Fig. 13.** Evaluation of lost work.



To assess the thermal integration between the solvent and azeotropic feed, Table 5 shows a comparison between the processes with and without it. The superscript “–” means that is a process without thermal integration.

The absence of thermal integration results in lower efficiency, higher lost work, and higher equivalent work for the four configurations. When comparing only the configurations without thermal integration, the conventional sequences present the highest efficiencies and the lowest lost and equivalent works.

As can be concluded, the efficiency according to the second law of thermodynamics is not a parameter capable of, by itself, revealing the most efficient and less energy demanding configuration. When comparing different configurations, there is a need to evaluate other variables concomitantly with efficiency and energy consumption, which are  $\Delta B$  and  $T_s$ .



**Fig. 14.** Evaluation of equivalent work.

**Table 5.** Optimal operating conditions for the highest thermodynamic efficiency for processes with and without thermal integration.

Configuration	$x_{EG}$	$\eta(\%)$	$LW$ ( $10^6 kJ/h$ )	$Q_{CTotal}$ ( $10^6 kJ/h$ )	$Weq$ ( $10^6 kJ/h$ )
CS	0.75	4.9878	2.3958	7.1785	2.5215
CS <sup>-</sup>	0.65	4.0723	2.9627	8.9155	3.0884
CS+C	0.75	4.9802	2.4054	7.1938	2.5315

CS+C <sup>-</sup>	0.65	4.0711	2.9707	8.9494	3.0968
TCS	0.8	4.4921	2.6724	6.8802	2.7981
TCS <sup>-</sup>	0.75	3.6443	3.3233	8.4807	3.4490
TCS+C	0.79	4.4916	2.6794	6.9006	2.8054
TCS+C <sup>-</sup>	0.75	3.6201	3.3543	8.6209	3.4803

#### 4.2. Comparison of Specific Energy Consumption

Table 6 presents the results for all configurations in terms of MJ of total energy used in columns per kg of ethanol produced (specific consumption). It may be noticed that the TCS is the scheme that requires less energy to produce the same amount of anhydrous ethanol. This result is in agreement with the results of Table 3.

Table 7 presents a comparison of the specific consumptions between the results obtained in the present study and those obtained by Li and Bai [1].

**Table 6.** Specific energy consumption.

Configuration	Ethanol purity in distillate (mol %)	MJ/kg of ethanol
CS	0.9995	1.83
CS+C	0.9995	1.84
TCS	0.9995	1.75
TCS+C	0.9995	1.76

**Table 7.** Comparison of energy consumption for ethanol dehydration using ethylene glycol as solvent.

Reference	Ethanol purity in distillate (mol %)	MJ/kg of ethanol	Configuration
Li e Bai (2012)	0.9995	2.24	CS+C
This work	0.9995	1.84	CS+C
This work	0.9995	1.75	TCS

In the current study, the conventional three-column process (CS+C) presented a specific consumption of 1.84 MJ/kg of ethanol. This value is approximately 17.86% less than the result achieved by Li and Bai [1], which was 2.24 MJ/kg of ethanol. This study's results pointed to the TCS as the most energy-efficient configuration, with a decrease of 21.87% in specific consumption when compared to that of the CS+C of Li and Bai [1].

It is important to highlight that the simulated configurations in this study present a thermal integration, while that of Li and Bai [1] did not. Also, this study used the procedure proposed by Figueirêdo et al. [9] to optimize configurations. The combination of thermal integration and a different optimization method generated better results when compared to the same configuration in the study of Li and Bai [1].

## 5. CONCLUSION

This study has shown the strong relationship between thermodynamic efficiency, lost work, and equivalent work, supported by the result that the optimal point of highest efficiency is also the minimum point of lost and equivalent works.

The main conclusion of this work is that, when different configurations are compared, it is only correct to correlate efficiency according to the second law and the energy consumption of the global process when also taking into account the variations in the availability function and the temperature of the heat source (reboiler).

The inclusion of a concentrator column to conventional and thermally coupled distillation processes does not guarantee minimum energy requirements, since there is no decrease in the overall energy consumption of the process.

The thermally coupled sequence with two columns (TCS) performed better than the others in terms of energy consumption, while the CS configuration was the most thermodynamic efficient.

Finally, the efficiency according to the second law cannot be used as a single performance criterion to compare different configurations of a distillation process. Higher thermodynamic efficiencies results in less energy-demanding when there is an equivalence between  $\Delta B$  and  $T_s$ .

## FUNDING

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

## LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

Symbol	Description	Units
$n$	Molar flow	kmol/h
$h$	Molar enthalpy	MJ/kmol
$Q$	Heat	MJ/h
$W_s$	Shaft work	MJ/h
$s$	Molar entropy	MJ/kmol-K
$T_i$	Absolute temperature	K
$\Delta S_{irr}$	Production of entropy	MJ/h-K
$LW$	Lost work	MJ/h
$b$	Availability function	MJ/h
$T_0$	Reference temperature	K
$W_{min}$	Minimum work	MJ/h
$W_{eq}$	Equivalent work	MJ/h
$\eta$	Second-law efficiency	-
Abbreviations	Description	
CS	Conventional Sequence (2 columns)	
CS+C	Conventional Sequence (3 columns)	
TCS	Thermally Coupled Sequence (2 columns)	
TCS+C	Thermally Coupled Sequence (3 columns)	
C1	Extractive Column	
C2	Recovery Column	
C3	Concentrator Column	
ETOH	Ethanol	
H <sub>2</sub> O	Water	
EG	Ethylene Glycol	
TOP	Top	
BOT	Bottom	
NRTL	Non-random two-liquid model	
MESH	Material balances, equilibrium relationships, summation equations and heat (enthalpy) balances	
RR	Reflux Ratio	
RD	Distillate Flow Rate	
S	Solvent Flow Rate	
HP	High-Pressure Steam	
MP	Medium-Pressure Steam	
LP	Low-Pressure Steam	



**REFERENCES**

- [1] G. Li, P. Bai, New operation strategy for separation of ethanol-water by extractive distillation, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2012). <https://doi.org/10.1021/ie2026579>.
- [2] R. Gutiérrez-Guerra, J.G. Segovia-Hernández, S. Hernández, Reducing energy consumption and CO<sub>2</sub> emissions in extractive distillation, *Chem. Eng. Res. Des.* (2009). <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2008.07.004>.
- [3] H. Benyounes, W. Shen, V. Gerbaud, Entropy flow and energy efficiency analysis of extractive distillation with a heavy entrainer, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2014). <https://doi.org/10.1021/ie402872n>.
- [4] T.J. Kotas, Exergy analysis of simple processes, in: *Exergy Method Therm. Plant Anal.*, 1985. <https://doi.org/10.1016/b978-0-408-01350-5.50011-8>.
- [5] J. L. Humphrey; G. E. Keller, *Separation process technology*, 1997. <https://doi.org/10.5860/choice.35-2138>.
- [6] H. Kencse, P. Mizsey, Methodology for the design and evaluation of distillation systems: Exergy analysis, economic features and GHG emissions, *AIChE J.* (2010). <https://doi.org/10.1002/aic.12101>.
- [7] M. Mehrpooya, R. Lazemzade, M.S. Sadaghiani, H. Parishani, Energy and advanced exergy analysis of an existing hydrocarbon recovery process, *Energy Convers. Manag.* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.06.069>.
- [8] R.M.L.O. Souto, G. Wanderley Farias Neto, F.S. de Araújo, M.F. de Figueiredo, W.B. Ramos, K.D. Brito, R.P. Brito, Rigorous thermodynamic evaluation of the extractive distillation process, *Chem. Eng. Res. Des.* 133 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.03.003>.
- [9] M.F. De Figueiredo, K.D. Brito, W.B. Ramos, L.G. Sales Vasconcelos, R.P. Brito, Effect of Solvent Content on the Separation and the Energy Consumption of Extractive Distillation Columns, *Chem. Eng. Commun.* 202 (2015). <https://doi.org/10.1080/00986445.2014.900053>.
- [10] J.D. Seader, W.D. Seider, D.R. Lewin, L. Boulle, A. Rycroft, *Separation Process Principles, Chemical and biochemical separations*, 2006.

- 
- [11] Seider, Seader, Lewin, Widagdo, product and process Design Principles, 2009.
- [12] K.D. Brito, Efeito do Teor de Solvente sobre o Custo Anual Total, Consumo Específico de Energia e Eficiência Termodinâmica na Obtenção de Etanol Anidro via Destilação Extrativa: Configurações Convencional e Termicamente Acoplada, Federal University of Campina Grande, 2014.
- [13] G.M. Cordeiro, Análise crítica de estratégias para redução do consumo energético do processo de destilação extrativa, Federal University of Campina Grande, 2016.
- [14] S. Tututi-Avila, A. Jiménez-Gutiérrez, J. Hahn, Control analysis of an extractive dividing-wall column used for ethanol dehydration, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* (2014). <https://doi.org/10.1016/j.cep.2014.05.005>.
- [15] Y. Demirel, Retrofit of distillation columns using thermodynamic analysis, *Sep. Sci. Technol.* (2006). <https://doi.org/10.1080/01496390600600047>.
- [16] F.N. Osuolale, J. Zhang, Energy efficiency optimisation for distillation column using artificial neural network models, *Energy.* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.03.051>.
- [17] C. Yan, L. Lv, S. Wei, A. Eslamimanesh, W. Shen, Application of retrofitted design and optimization framework based on the exergy analysis to a crude oil distillation plant, *Appl. Therm. Eng.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.03.128>.
- [18] T. Van Nguyen, M. Voldsund, B. Elmegaard, I.S. Ertesvåg, S. Kjelstrup, On the definition of exergy efficiencies for petroleum systems: Application to offshore oil and gas processing, *Energy.* (2014). <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.06.020>.
- [19] A.A. Kiss, S.J. Flores Landaeta, C.A. Infante Ferreira, Towards energy efficient distillation technologies - Making the right choice, *Energy.* (2012). <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.09.038>.
- [20] S.A. Ashrafizadeh, M. Amidpour, M. Abolmashadi, Exergy analysis of distillation column using concept of driving forces, *J. Chem. Eng. Japan.* (2013). <https://doi.org/10.1252/jcej.11we038>.