



Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Unidade Acadêmica de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Otimização do Processo de Destilação por Mudança de Pressão com Corrente Intermediária para Separação da Mistura Azeotrópica Éter Diisopropílico/Álcool Isopropílico

Lucas Medeiros da Silva

Campina Grande – PB

Março de 2022

Lucas Medeiros da Silva

Otimização do Processo de Destilação por Mudança de Pressão com Corrente Intermediária para Separação da Mistura Azeotrópica Éter Diisopropílico/Álcool Isopropílico

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito necessário para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Wagner Brandão Ramos

Campina Grande – PB

Março de 2022

S586o

Silva, Lucas Medeiros da.

Otimização do processo de destilação por mudança de pressão com corrente intermediária para separação da mistura azeotrópica éter diisopropílico/álcool isopropílico / Lucas Medeiros da Silva. – Campina Grande, 2022.

50 f. : il. color.

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

“Orientação: Prof. Dr. Wagner Brandão Ramos”.

Referências.

1. Otimização de Processos. 2. Engenharia Química. 3. Modelagem e Simulação de Processos. 4. Recozimento Simulado. 5. Consumo Energético. 6. Custo Anual Total. I. Ramos, Wagner Brandão. II. Título.

CDU 66.011(043)

Otimização do Processo de Destilação por Mudança de Pressão com Corrente Intermediária para Separação da Mistura Azeotrópica Éter Diisopropílico/Álcool Isopropílico

Dissertação aprovada em: 21 / 03 / 2022

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Wagner Brandão Ramos (UAEQ/CCT/UFCG)
Orientador

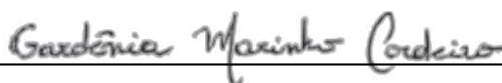
ROMILDO PEREIRA
BRITO:4191267540
4

Digitally signed by ROMILDO PEREIRA BRITO:4191267540
Date: 2022.04.08 15:16:58 -03'00'

Prof. Dr. Romildo Pereira Brito (UAEQ/CCT/UFCG)
Examinador Interno



Prof. Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos (UAEQ/CCT/UFCG)
Examinador Interno



Prof. Dr.ª Gardênia Marinho Cordeiro (IFPB)
Examinador Externo

Dedico, não somente este trabalho, mas
tudo o que eu consegui ao longo da minha
trajetória de vida, a minha mãe: Ana.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela graça da vida, por me dar força, perseverança e conforto nas horas mais difíceis, bem como pelas bênçãos e vitórias alcançadas.

À minha mãe Ana, por acreditar que a educação é o melhor caminho, pelo amor, conforto e afago, e principalmente por me ensinar sobre coragem.

À minha família, meus avós, Ana e Miguel, e à irmã, Lara, por sempre me apoiarem e estarem me esperando de braços abertos, em todas as vezes que voltei para casa.

Às minhas amigas, Larissa e Semiramys, por esses longos anos de amizade, apesar da distância, seguimos firmes e fortes, compartilhando alegrias e receios ao longo da vida.

Ao Duo, Ivens e Vitor, pela amizade, apoio e incentivo, especialmente por me acalmarem durante os surtos.

À minha namorada, Jislane, por ser minha companheira, amiga, âncora em todos os momentos. Obrigada por dividir a vida comigo, meu amor.

Ao professor Dr. Wagner Brandão Ramos pela orientação, conhecimento passado, amizade e confiança na minha capacidade para a realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Fontes Renováveis de Energia (LABFREN) e coordenadores associados, onde executei minha pesquisa durante o Mestrado.

Aos professores, Dr^o Romildo Brito, Dr^o Luis Gonzaga e Dr^a Gardênia Marinho, pela disponibilidade de fazerem parte como avaliadores dessa etapa final, contribuindo com correções e um melhor aperfeiçoamento do trabalho.

À minha terapeuta, Ana Mônica, por me ajudar a encontrar confiança, auxílio no caminho do autoconhecimento e principalmente o entendimento sobre o perdão.

Por fim, a todos aqueles que de alguma forma estiveram ou estão próximos a mim, fazendo com que cada momento seja uma aprendizagem.

“Existem três coisas que não podem ser interrompidas: o sonho dos homens, o fluxo do tempo e a vontade herdada, enquanto as pessoas continuarem buscando o sentido da liberdade tudo isso jamais deixará de existir.”

Gol D. Roger

SILVA, L. M. **Otimização do Processo de Destilação por Mudança de Pressão com Corrente Intermediária para Separação da Mistura Azeotrópica Éter diisopropílico/Álcool Isopropílico**. 2022. 50 p. Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, PB.

RESUMO

No que tangencia os processos industriais, a necessidade pela redução da alta demanda energética associada ao processo de destilação se torna progressivamente imprescindível. Além disso, é crescente a necessidade de trabalhar com plantas cada vez mais compactas, objetivando a diminuição dos custos de instalações. O éter diisopropílico (DIPE) é um subproduto gerado na produção de álcool isopropílico (IPA), ambos os componentes possuem alto valor agregado, principalmente na indústria de solventes, ou seja, a separação desse binário é economicamente atrativa. Essa separação necessita de um método não-convencional, pois apresenta formação de um ponto azeotrópico, sendo este com mínimo ponto de ebulição. O presente trabalho teve como objetivo otimizar o processo de separação desse binário homogêneo através da destilação *pressure-swing* com conexão intermediária (PSDIC). Para atingir o objetivo, o processo PSDIC foi simulado utilizando o software Aspen Plus® e a otimização foi realizada utilizando o método do Algoritmo de Recozimento Simulado (SAA), implementado em uma *toolbox* no Matlab®. Nove variáveis, divididas entre operacionais e de projeto, foram otimizadas simultaneamente, de modo a se obter um cenário otimizado para o processo PSDIC em termos do Custo Anual Total (TAC). A configuração com a melhor TAC apresentou uma economia de 4,47% ao ano e uma redução na carga térmica da coluna de alta pressão em 2,47%, em relação à configuração base. A inserção da corrente de conexão intermediária e o algoritmo de otimização contribuíram para a redução da TAC para o processo avaliado.

Palavras-Chave: Conexão intermediária; Recozimento Simulado; Custo anual total; Consumo energético.

SILVA, L. M. **Optimization of the Pressure swing distillation process with an intermediate stream for separation of a azeotropic mixture of Diisopropyl Ether/Isopropyl Alcohol**. 2022. 50 p. Master degree in Chemical Engineering. Federal University of Campina Grande. Campina Grande, PB.

ABSTRACT

Regarding industrial processes, the need to reduce the high energy demand associated with the distillation process becomes progressively essential. In addition, there is a growing need to work with more compact plants, aiming to reduce installation costs. Diisopropyl ether (DIPE) is a by-product of the production of isopropyl alcohol (IPA) and both components have high added value, especially in the solvent industry, that is, the separation of this binary mixture is economically attractive. This separation requires an unconventional method since it presents the formation of an azeotrope, which has a minimum boiling point. Therefore, the present work aimed to optimize the separation process of this homogeneous binary mixture through pressure-swing distillation with an intermediate connection (PSDIC). In order to achieve our objective, the PSDIC process was simulated using the Aspen Plus® software and the optimization was performed using the Simulated Annealing Algorithm (SAA) method, implemented in a Matlab® toolbox. Nine variables, divided between operational and project ones, were optimized simultaneously in order to obtain an optimized scenario for the PSDIC process in terms of Total Annual Cost (TAC). The configuration with the best TAC showed savings of 4.47% per year and a reduction in the heat duty of the high pressure column by 2.47%, compared to the base configuration. The insertion of the intermediate connection current contributed to the reduction of the TAC for the evaluated process.

Keywords: Intermediate connection; Simulated Annealing; Total annual cost; Energy consumption.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações das colunas de destilação.....	26
Tabela 2 - Especificações do Design Spec/Vary.....	27
Tabela 3 - Parâmetros para utilização do SAA.....	29
Tabela 4 - Especificações das Utilidades.....	33
Tabela 5 - Resultados da otimização PSDIC para diferentes parâmetros do SAA.....	34
Tabela 6 - Resultados da otimização PSDIC para diferentes parâmetros do SAA.....	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama T-xy para a mistura DIPE/IPA para (a) 1 atm e (b) 10 atm.....	17
Figura 2 - Fluxograma do processo de purificação do Etanol Anidro por meio do PSD..	19
Figura 3 - Fluxograma do processo de destilação pressure-swing com conexão intermediária.....	21
Figura 4 - Fluxograma do Processo de destilação pressure-swing com corrente lateral...	27
Figura 5 - Estrutura da comunicação entre os softwares.....	28
Figura 6 - Funcionamento do SAA.....	30
Figura 7 – Resultados da otimização do sistema DIPE-IPA pelo SAA para $P = 0,4$ e $\alpha = 0,99$	35
Figura 8 - Resultados da otimização do sistema DIPE-IPA pelo SAA para $P = 0,1$	36
Figura 9 - Resultados da otimização do sistema DIPE-IPA pelo SAA para $\alpha = 0,97$	36
Figura 10 - Fluxograma do PSDIC otimizado para separação DIPE/IPA.....	38
Figura 11 - Perfis de composição da fase líquida para DIPE/IPA na LPC	40
Figura 12 - Perfis de composição da fase líquida para DIPE/IPA na HPC.....	41
Figura 13 - Perfis de temperatura da fase líquida para DIPE/IPA na LPC.....	41
Figura 14 - Perfis de temperatura da fase líquida para DIPE/IPA na HPC.....	42

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	12
1.1 Contextualização e Definição do Problema	12
1.2 Objetivos.....	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	144
2.1 Destilação azeotrópica	14
2.2 Éter Diisopropílico e Álcool Isopropílico	15
2.2.1 Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV).....	16
2.3 Destilação Pressure-Swing	18
2.3.1 Conexão Intermediária	20
2.4 Algoritmo de Recozimento Simulado (SAA)	22
3. METODOLOGIA	24
3.1 Descrição do processo	24
3.2 Simulação do caso base	25
3.3 Interface Matlab-Aspen Plus	27
3.4 Implementação do Algoritmo de Recozimento Simulado	28
3.5 Avaliação Econômica.....	30
3.5.1 Custo Capital (TIC).....	31
3.5.2 Custo Operacional (TOC).....	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1 Análise do Algoritmo de Recozimento Simulado.....	34
4.2 Análise dos Perfis nas Colunas.....	40
5. CONCLUSÕES	43
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	44
REFERÊNCIAS	446

1. INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização e Definição do Problema

De acordo com Biddulph (2002), a operação de colunas de destilação realiza aproximadamente 95% de todas as separações nas indústrias químicas. Contudo, apesar de amplamente empregada, possui o maior percentual no consumo global de energia de uma planta, apresentando assim uma possível desvantagem (por aumentar o custo dos processos produtivos) e, por consequência, tornando-se um dos mais importantes objetos de estudo em relação à otimização industrial. Luyben (2021) destaca que esse alto consumo energético vem da baixa eficiência termodinâmica nesse processo e que ao longo dos anos isso vem sendo motivo de estudos.

Para misturas que apresentam pontos azeotrópicos ou possuem pontos de ebulição próximos, como é o caso da mistura DIPE/IPA, faz-se necessário a utilização de destilações não convencionais para a realização da separação, a exemplo da destilação *pressure swing*, destilação azeotrópica e destilação extrativa

Álcool isopropílico (IPA) é principalmente utilizado na indústria de eletrônicos e como solvente, já o éter diisopropílico (DIPE) é amplamente utilizado na química sintética como solvente removedor de compostos orgânicos polares. O éter diisopropílico surge como um subproduto proveniente da produção de álcool isopropílico, a mistura forma um azeótropo homogêneo com ponto de ebulição mínimo (Wang *et al.*, 2008; Logsdon e Loke, 2000).

Wang *et al.*, (2018) apresentaram em seu estudo a introdução de uma corrente de conexão intermediária entre as colunas, que anteriormente era utilizado de maneira abundante na destilação extrativa, para a destilação por *pressure swing*, chamado de conexão intermediária ou corrente lateral. Deste modo, foi obtido o processo de destilação *pressure swing* com corrente de conexão intermediária, ou *Pressure Swing Distillation with an Intermediate Connection* (PSDIC). Para a pesquisa foram utilizados três binários, que possuíam formação de azeótropo, e realizada uma análise comparativa entre a destilação convencional e a destilação *pressure swing* com e sem integração de calor. Os resultados mostraram que a destilação *pressure swing* teve uma melhor economia de

energia para os binários acetato de etila/etanol e etilenodiamina/água. A introdução da conexão intermediária surge na tentativa de que o transporte de calor e massa entre as colunas, aliados a um algoritmo de otimização, proporcione uma redução energética.

O Algoritmo do Recozimento Simulado foi proposto por Kirkpatrick *et al.*, (1983) e Cerný (1985), paralelamente. Esse algoritmo procura encontrar uma solução ótima explorando novas áreas no espaço de soluções do problema, de maneira iterativa. Das vantagens de sua utilização podem ser citadas: a garantia de um ótimo global; a estratégia com base probabilística de aceitação de valores de maior energia para fuga de ótimos locais; o processamento de um único valor de função objetivo por iteração, o que evita a degradação do algoritmo.

A existência de softwares de engenharia torna possível a simulação de um processo real com extremo rigor, trazendo como benefício a possibilidade de antecipar modificações ou distúrbios que possam vir a ocorrer no cotidiano de uma planta industrial. Sendo assim, este trabalho busca estudar o processo de destilação *pressure swing* com a mistura binária éter diisopropílico/álcool isopropílico. Embora este processo já esteja presente na literatura, essa pesquisa, por sua vez, teve como proposta a adição de uma corrente lateral, interligando a coluna de alta pressão à coluna de baixa pressão, obtendo o processo PSDIC, visando proporcionar redução do consumo de energia e do Custo Anual Total (TAC).

Para a efetivação desta proposta, o processo PSDIC foi simulado no software comercial *Aspen Plus*TM, que faz parte do pacote comercial *Aspen*TM *Engineering Suit* da *Aspen Technology Inc.* Esse software detém pacotes termodinâmicos e rotinas que permitirão simular o processo de forma rigorosa, sendo possível investigar cenários diferentes, verificar a demanda energética envolvida e determinar as condições operacionais, bem como configurações, que minimizariam essa demanda. A otimização foi realizada utilizando o método do Algoritmo de Recozimento Simulado (SAA), implementado em uma *toolbox* no Matlab®, avaliando simultaneamente 09 variáveis de operação e *design*.

1.2 Objetivos

Este trabalho tem por objetivo geral aplicar a técnica estocástica de otimização numérica do Algoritmo do Recozimento Simulado (SAA) para otimizar simultaneamente

variáveis de operação e projeto, do processo de destilação por mudança de pressão com corrente de conexão intermediária para a separação da mistura azeotrópica éter diisopropílico e álcool isopropílico, visando a minimização da TAC.

Para alcançar o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- Simular o processo em Aspen Plus da PSDIC termicamente integrada para a separação DIPE/IPA;
- Adicionar a corrente lateral e definir o caso base;
- Implementar em Matlab a comunicação entre o Aspen Plus e a toolbox do SAA, presente no Matlab, em conjunto com a função objetivo a ser minimizada (TAC);
- A partir do modelo obtido, otimizar as colunas de alta e baixa pressão, visando a minimização da TAC.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Destilação azeotrópica

Qualquer mistura, de “n” componentes, pode ser considerada um azeótropo desde que, quando submetidos à um processo de separação, as composições das fases vapor e líquidas sejam iguais.

Existem dois principais fatores que implicam na formação do azeótropo em uma mistura binária, de acordo com Horsley (1973):

- 1- Diferença das temperaturas de ebulição entre os componentes da mistura.

Quanto menor for esse intervalo menos ideal a mistura se torna, aumentando assim a possibilidade de formação do azeótropo.

- 2- Grau de aproximação ou afastamento da idealidade da mistura.

Esse grau é o que indica a presença de desvios ou não em relação à lei de Raoult. Logo, quanto maior o afastamento da idealidade, maior será a probabilidade de formação de um azeótropo.

Ligeiro (1994) discorreu sobre as formas de classificação das misturas azeotrópicas no que tange aos desvios da idealidade do sistema em estudo. Ele afirma em

seu estudo que desvios positivos da lei de Raoult podem levar a formação de um azeótropo com ponto de ebulição inferior ao ponto de ebulição do componente mais volátil da mistura, sendo este denominado de azeótropo de mínimo de temperatura de ebulição. Já os desvios negativos da lei de Raoult levariam a formação de um azeótropo com ponto de ebulição superior ao ponto de ebulição do componente menos volátil da mistura, chamado de azeótropo de máximo de temperatura de ebulição.

Pode-se então concluir que a formação de azeótropos de mínimo de temperatura de ebulição está diretamente ligada ao momento em que a pressão de vapor da mistura excede as pressões de vapor dos componentes puros. De maneira análoga, quando a pressão de vapor da mistura é inferior às pressões de vapor dos componentes puros há a formação de um azeótropo de máximo de temperatura de ebulição.

Os sistemas azeotrópicos também podem ser categorizados de acordo às fases em equilíbrio apresentadas pelo sistema. Quando apenas uma fase líquida em equilíbrio com a fase vapor é apresentada, o azeótropo é considerado homogêneo. Caso exista mais de uma fase ele será definido como um azeótropo heterogêneo e será sempre um azeótropo de mínimo de temperatura de ebulição (HENLEY e SEADER, 1981).

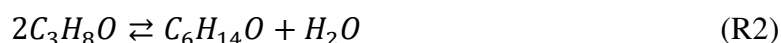
Conforme apresenta-se as características de uma mistura azeotrópica, percebe-se que ela não pode ser separada em seus componentes puros pelo processo de destilação convencional. A presença do azeótropo apresenta-se como uma barreira à esta separação. Dessa forma, os métodos empregados na separação de misturas azeotrópicas modificam o processo de destilação convencional, tornando-os mais robustos e eficazes, para efetuar a separação.

2.2 Éter Diisopropílico e Álcool Isopropílico

O álcool isopropílico (IPA) é uma substância líquida, incolor, solúvel em água e em solventes orgânicos. É um produto bastante versátil, podendo ser empregado como solvente de processos, seja na purificação, extração, cristalização), como agente de limpeza e secagem de equipamentos eletrônicos e metálicos. Na indústria farmacêutica e de cosméticos para a fabricação de loções e sabonetes. Ele é produzido por uma rota catalítica ácida e como subproduto há a formação do éter diisopropílico. O éter diisopropílico (DIPE) é empregado de forma abundante na indústria, a exemplo da

química sintética, tabagista e combustível fóssil. Especificamente, é utilizado como solvente especializado para remoção de compostos orgânicos polares como fenóis, etanol, ácido acético (Luo *et al.*, 2014).

A produção de álcool isopropílico pode acontecer por duas rotas, sendo a primeira delas a reação de hidrogenação catalítica de acetona (R1), que é uma reação exotérmica, favorecida a baixas temperaturas. O produto principal dessa reação é o álcool isopropílico. Contudo, durante o processo reacional pode haver a formação de vários outros compostos, entre eles o éter diisopropílico (R2), que é formado a partir de uma reação consecutiva à de hidrogenação, como verificado abaixo (Gandia e Montes, 1994).



A segunda rota de obtenção do álcool isopropílico é através da hidratação do propileno (R3) com o auxílio de catalisadores ácidos. Durante essa produção o éter diisopropílico também é obtido como um subproduto, promovendo assim a necessidade da separação dos dois compostos (Liu *et al.*, 2018).



Esses dois compostos possuem valor agregado, mas para isso, antes precisam ser separados por um processo de destilação não-convencional, pois formam uma mistura binária azeotrópica de mínimo ponto de ebulição. Os processos de destilação mais utilizados pela literatura para a separação desse binário são o extrativo e o *pressure-swing*, porém independentemente do tipo de destilação escolhida é importante conhecer previamente o equilíbrio líquido-vapor da mistura.

2.2.1 Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)

É imprescindível o conhecimento do equilíbrio líquido-vapor se quisermos prever com precisão dados de uma mistura binária, principalmente quando se está atrelado ao uso de um software de simulação numérica. O trabalho de Lladosa *et al.* (2007) forneceu parâmetros de interação binária da mistura éter diisopropílico/álcool isopropílico. O

modelo termodinâmico utilizado foi o NRTL para descrever a não-idealidade da fase líquida, a fase vapor foi considerada ideal.

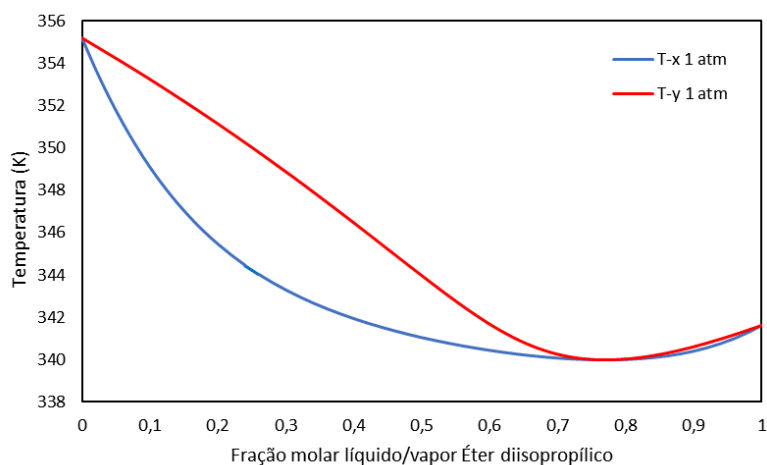
Segundo estudo realizado por Knapp (1991), antes de explorar qualquer efeito da pressão em misturas azeotrópicas homogêneas, existem informações imprescindíveis a se obter a respeito dos componentes dela, seriam elas: a quantidade de componentes, a temperatura de ebulição e a composição de todos os azeotrópos, a uma pressão nominal (usualmente atmosférica). Além disto, é importante também compreender qual o perfil de variação destes parâmetros em função da mudança de pressão.

Na literatura existem diversas evidências de que a alteração da pressão de um sistema pode alterar o equilíbrio líquido-vapor de uma mistura azeotrópica homogênea, e por consequência a sua composição (MUÑOZ et al., 2006). Roscoe e Dittmar (1859) foram os primeiros a chegarem a conclusão de que a composição de um azeótropo varia com a pressão. Já Lewis (1928) foi o primeiro a explorar esta descoberta para separação de misturas azeotrópicas através de processos de destilação. Visto que, a mudança de pressão altera as volatilidades dos componentes e favorece a separação (FRANK, 1997). O quanto o efeito da pressão poderá influenciar na separação, vai depender bastante da mistura em estudo (WASYLKIEWICZ; KOBYLKA; CASTILLO, 2003).

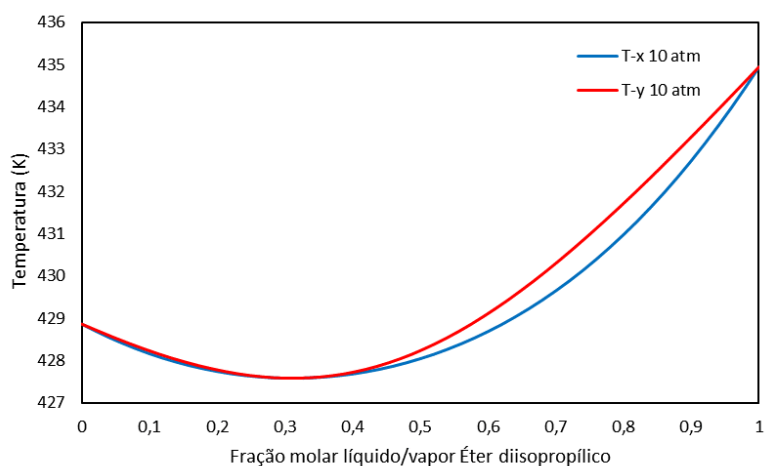
A partir disso foi possível produzir os diagramas T-xy conforme mostrado na Figura 1. Na Figura 1(a) o sistema a 1 atm apresenta uma composição azeotrópica para o éter diisopropílico de 77% em base molar e a temperatura de 339,97 K. Já na Figura 1(b), o sistema a 10 atm apresenta uma composição azeotrópica também em relação ao éter diisopropílico de 31,1% em base molar e a temperatura de 427,58 K.

Observa-se que o binário éter diisopropílico/álcool isopropílico possui sensibilidade à mudança de pressão e é possível deslocar o ponto azeotrópico utilizando destilação *pressure-swing*, a fim de obter os componentes puros.

Figura 1. Diagrama T-xy para a mistura DIPE/IPA para (a) 1 atm e (b) 10 atm.



(a)



(b)

2.3 Destilação *Pressure-Swing*

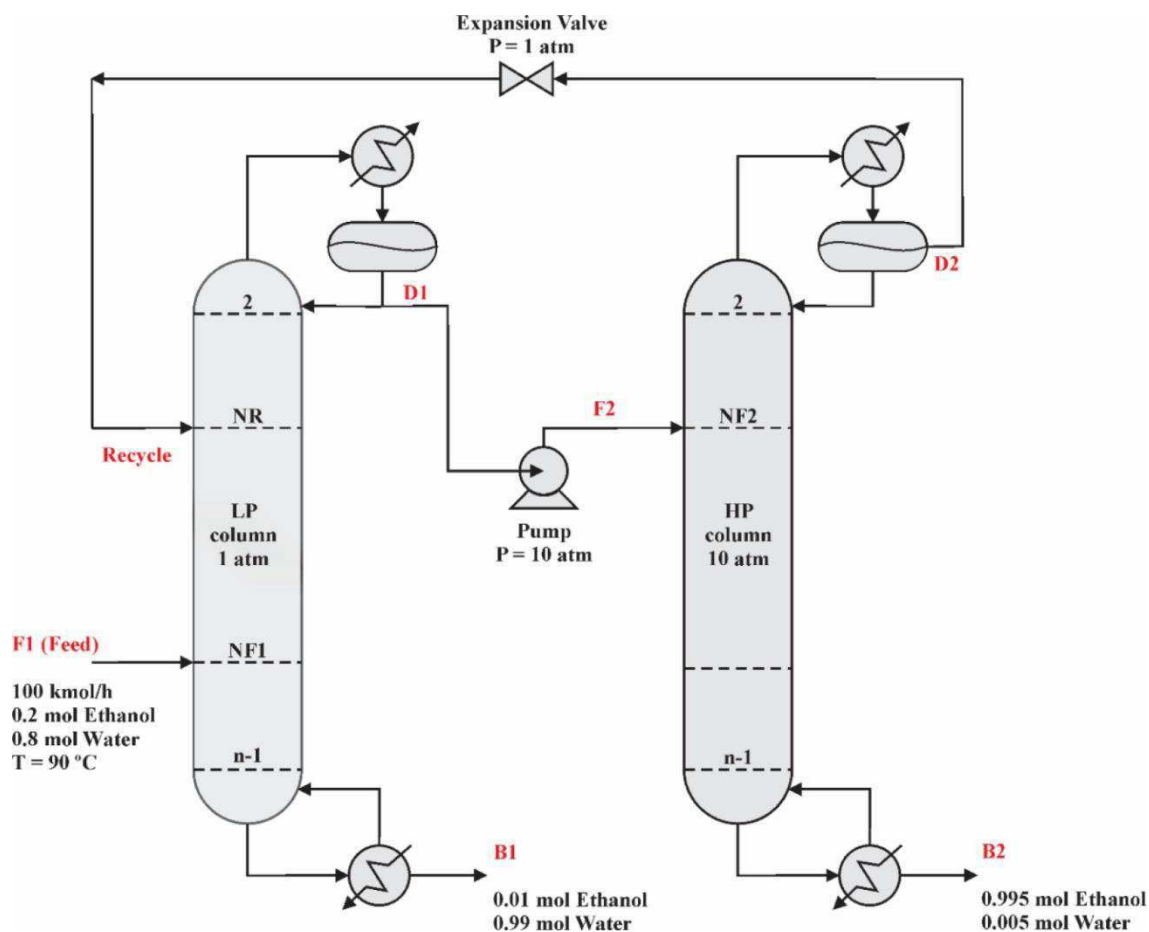
A separação de misturas desempenha um papel fundamental nas indústrias químicas e farmacêuticas. O processo de separação de misturas químicas de forma a obter produtos puros, a exemplo da destilação, ocupa de 10 a 15% do consumo energético mundial. A demanda energética proveniente da destilação ocupa 49% do consumo de energia do processo de separação (Sholl and Lively, 2016). Embora algumas rotas de separação novas e em desenvolvimento venham surgindo, como a separação por membrana, a destilação ainda é o método mais importante e utilizado nas plantas industriais atuais (Sholl and Lively, 2016).

No que diz respeito tanto ao âmbito industrial quanto ao acadêmico, tem se mostrado importante o desenvolvimento de novas rotas de destilação de maneira a proporcionar economia energética. O processo de destilação se apresenta de maneira geral em duas vertentes: destilação simples convencional, que promove a separação de sistemas ideais, e destilação não-convencional, para a separação de sistemas azeotrópicos (Aniya *et al.*, 2018). Os métodos de destilação não-convencional incluem destilação com mudança de pressão (PSD) (Tripodi *et al.*, 2017), destilação azeotrópica (Yu *et al.*, 2015), destilação extrativa (Ma *et al.*, 2017). No entanto, a destilação não-convencional apresenta um maior percentual no consumo de energia devido à presença do ponto azeotrópico e à necessidade de deslocamento dele para promover a separação (Kiss *et al.*, 2012).

Algumas propostas surgiram ao longo dos últimos anos com a finalidade de minimizar o consumo energético dos processos de destilação, como é o caso do uso de colunas acopladas (Zhao *et al.*, 2018) e da aplicação de integração térmica (Zhu *et al.*, 2017). Entre as duas citadas, a alternativa de coluna termicamente acoplada é amplamente aplicada na separação azeotrópica e na destilação extrativa. Ela é o método mais eficaz para economizar energia, embora não se aplique a todos os processos de destilação.

Comparada à destilação azeotrópica e extrativa, a destilação por mudança de pressão pode separar misturas azeotrópicas binárias sem recorrer a um terceiro componente, e a integração de calor para a mesma pode ser aplicada facilmente. Embora a tecnologia PSD seja amplamente usada para sistemas azeotrópicos, o maior obstáculo no momento é seu alto consumo energético. É de grande importância melhorar a eficiência energética do PSD na indústria de processos químicos (Wang *et al.*, 2018). Um modelo da configuração da destilação por mudança de pressão pode ser visualizado no PFD da Figura 2. Ele refere-se a um típico processo de purificação do etanol anidro, conforme o estudado por Battisti *et al.* (2019).

Figura 2. Fluxograma do processo de purificação do Etanol Anidro por meio do PSD.



Fonte: Battisti *et al.* (2019)

O formato convencional da *Pressure swing distillation* (PSD) é constituído por duas colunas de destilação operando a diferentes pressões (KNAPP; DOHERTY, 1992). Segundo Repke et al (2005), este processo pode ser empregado para separação de misturas azeotrópicas homogêneas e já é utilizado de forma consolidada para separação de misturas como THF-água, acetonitrila-água, metanol-metiletilcetona, e acetometanol.

No que diz respeito à utilização do modelo PSD com integração térmica, Mulia-Soto e Flores (2011) propuseram um processo PSD termicamente integrado internamente (IHIPSD) para a separação da mistura etanol-água a fim de se obter etanol anidro. O sistema mostrado por eles é composto por uma única coluna dividida em duas seções: alta e baixa pressão (cada seção equivalendo a uma coluna no esquema do PSD convencional). Pelo fato de ser termicamente acoplada, há transferência de calor entre as seções

eliminando a necessidade de um refeedor na seção de baixa pressão e de um condensador na seção a alta pressão, reduzindo assim o gasto energético. Os resultados do trabalho mostraram que, na separação da mistura em questão, a integração térmica não só é viável, já que atinge o objetivo da alta pureza de etanol, como traduz uma redução nos custos energéticos se comparado ao mesmo processo operando de forma termicamente desacoplada.

De acordo com Luyben (2021) é importante avaliar rigorosamente o efeito da pressão de operação em sistemas PSD. Os resultados do seu estudo, realizado com o azeótropo tetraidrofurano/água, mostraram que a coluna LPC operando a vácuo pode gerar uma economia energética de 27% e essa modificação aliada à integração de calor pode reduzir o custo de energia em 53%.

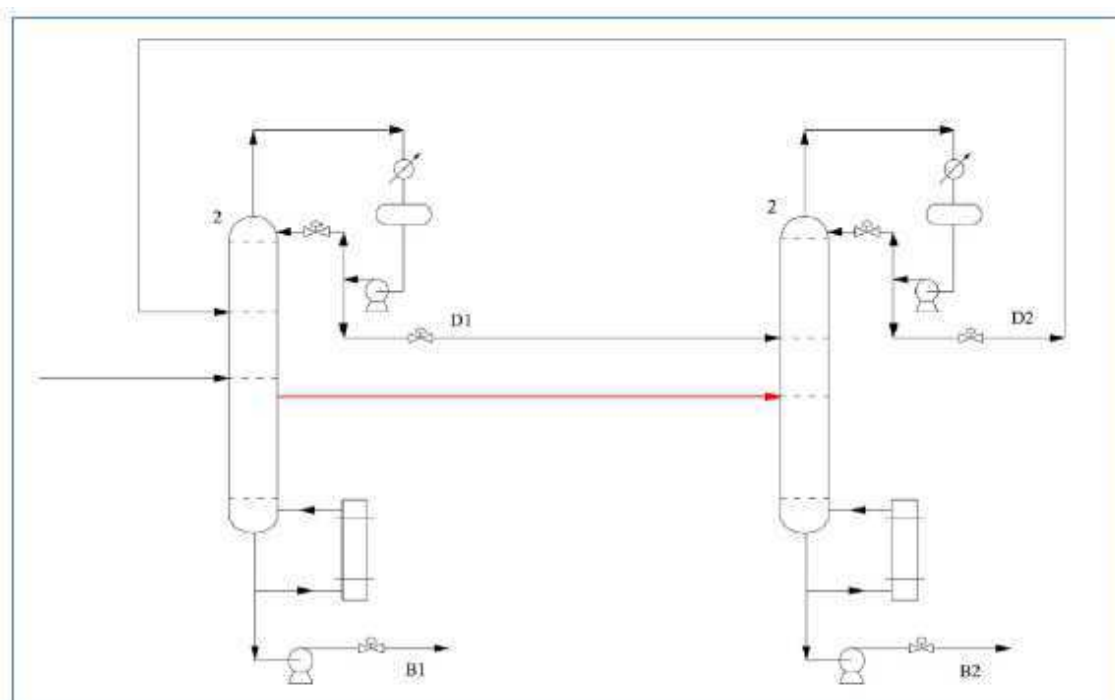
Já a combinação de um processo sequencial iterativo e um algoritmo de otimização para uma função multiobjetivo, associados ao processo de destilação por mudança de pressão na separação do ternário com duplo azeótropo acetato de etila/metanol/água, gerou no trabalho do Zhao *et al.* (2020) uma redução nos custos operacionais de 6,25% quando coligado com a integração térmica.

2.3.1 Conexão Intermediária

Tututi-Avila *et al.* (2017) apresentou um processo aprimorado com um sistema de destilação extrativa com conexão intermediária entre as colunas a fim de realizar economia energética, concluindo que o design alternativo proposto com a conexão intermediária apresentava um ganho econômico maior quando comparada à destilação extrativa convencional e à destilação termicamente acoplada.

De forma análoga, Wang *et al.* (2018) propôs a implementação da metodologia da conexão intermediária entre colunas no processo de destilação por *pressure-swing* para avaliar se a transferência de massa e calor poderia ser alterada de forma a provocar uma melhoria econômica. O possível problema de efeito *remixing* pode ser evitado com escolha adequada dos estágios de conexão da corrente lateral. A Figura 3 mostra o fluxograma do processo de destilação *pressure swing* com conexão intermediária entre as colunas estudado por Wang *et al.* (2018).

Figura 3. Fluxograma do processo de destilação *pressure-swing* com conexão intermediária



Fonte: Wang *et al.* 2018.

No estudo foi realizado um comparativo entre o PSD e o PSDIC, e verificou-se que houve uma redução na TAC para os binários etanol/acetato de etila e etilenodiamina/água, enquanto para o metanol/clorofórmio não apresentou resultado significativo. Ainda foi visto que não houveram mudanças significativas no efeito *remixing* que justificassem o porquê da redução no consumo, porém o PSDIC é uma proposta promissora e pode apresentar bons resultados (Wang *et al.*, 2018).

Zhu (2021) propõe no seu trabalho um processo de destilação extrativa quaternária com a presença de conexão intermediária e com o algoritmo de recozimento simulado como técnica de otimização. Benefícios foram encontrados com o uso da conexão intermediária, o custo de investimento foi reduzido em 6,38% e o custo operacional em 14,4%, além de uma redução significativa na emissão de CO₂ de 33,17%.

A conexão intermediária é bastante utilizada na literatura, principalmente em processos de destilação extrativa. Wang (2020) estudou a separação do azeótropo metanol/tolueno com Trietilamina como solvente de arraste, nesse estudo o algoritmo genético foi utilizado como método de otimização e a TAC era a função objetivo a ser minimizada, apresentando redução de 15,24%.

De forma geral, a literatura apresenta evidências de que a implementação da corrente lateral nos processos de destilação seria uma alternativa promissora para redução dos custos energéticos e otimização da operabilidade das plantas de produção. Sendo assim, justifica-se o objeto desta investigação no que tange ao presente trabalho.

2.4 Algoritmo de Recozimento Simulado (SAA)

O algoritmo do Recozimento Simulado está fundamentado no processo de têmpera, advindo da indústria siderúrgica. A têmpera é um tratamento térmico que consiste em aquecer o material até a temperaturas elevadas e em seguida promover um resfriamento, objetivando a melhoria da estrutura através do aumento da dureza e resistência do material (SILVA e MEI, 2010).

O modelo tradicional do algoritmo de recozimento simulado tem sua origem em uma programação de resfriamento. De acordo com Ben-Ameur (2004), análogo à conceitos termodinâmicos, o SAA é um método de otimização meta-heurístico baseado na simulação do fenômeno de recozimento em materiais sólidos. Este processo é feito por aquecimento de um sólido até o seu ponto de fusão, seguido por um resfriamento gradual até que a sua solidificação seja alcançada novamente. Dessa forma, o resfriamento lento é essencial para manter um equilíbrio térmico em que os átomos vão encontrar tempo suficiente para se reorganizarem em uma estrutura cristalina uniforme (energia mínima).

A versão clássica do SAA foi proposta há mais de 30 anos por Cerny (1985) e Kirkpatrick et al. (1983), para contornar problemas graves de otimização. Contudo, desde a sua criação, o método possui um contraponto considerável: o número de iterações necessárias para garantir que o ponto encontrado é um ótimo global é geralmente muito grande.

Esse revés vem do fato de que para cada nível de temperatura reduzido durante as iterações, assume-se que o estado sólido atinge o equilíbrio térmico, processo que é descrito pela distribuição de Boltzmann, como podemos verificar na Equação 1.

$$P(E, T) = \left(-\frac{E}{k_b T} \right) \quad (1)$$

Onde:

P = probabilidade; E = energia; k_b = constante de Boltzmann; T = temperatura.

Segundo Rangaiah (2010), o algoritmo como foi postulado por Metropolis et al. (1953) calcula novos valores de energia em cada etapa e os compara com os valores de energia nos pontos atuais. Se este novo valor for menor, o novo estado é aceito. Se o valor da nova energia for maior que o valor atual, o estado não é recusado, no entanto é aceito com base na probabilidade de ter uma relação inversa com a diferença de energia. O software comercial Matlab possui este algoritmo em uma das suas *toolboxes* de otimização. Nela verifica-se que a função de probabilidade de aceitação para qualquer temperatura T é dada pela expressão mostrada pela Equação 2.

$$P(\Delta E, T) = \left(\frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\Delta E}{\max(T)}\right)} \right) \quad (2)$$

Onde:

ΔE = diferença de energia entre a solução nova e a antiga;

Sendo tanto ΔE quanto T valores positivos, temos que a probabilidade de aceitação de uma nova solução está entre 0 e $\frac{1}{2}$ (MathWorks, 2016), por consequência, quanto menor a temperatura, menor a probabilidade de aceitação. Além disso, quanto maior ΔE menor é a probabilidade de aceitação.

O fato de o SAA aceitar pontos com maior energia com base em uma determinada medida probabilística reduz as chances de o método convergir para um mínimo local e aumenta ainda mais o seu grau de confiabilidade. Se olharmos em questão do conjunto de variáveis do processo necessárias para realização de uma otimização, temos que o estado de energia (E) equivale a função objetivo a ser minimizada.

Diante disto, o SAA apresenta-se como uma ótima alternativa para solucionar problemas multivariáveis com parâmetros de processo contínuos e/ou discretos. Uma vez que, além de ser ligeiramente simples de implementar, geralmente fornece uma solução geral ótima para problemas de otimização não linear combinatória, pois ele não necessita de computação de gradiente para sua configuração de direção de busca. A natureza estocástica e os movimentos probabilísticos guiados do algoritmo são duas de suas principais vantagens quando se trata da função de resposta multimodal.

3. METODOLOGIA

3.1 Descrição do processo

O processo de separação de éter diisopropílico e álcool isopropílico por destilação *pressure swing* foi simulado utilizando duas colunas, uma de baixa e outra de alta pressão, com uma conexão intermediária entre elas. O software Aspen Plus™ foi utilizado como ferramenta computacional na modelagem e simulação do processo proposto.

De acordo com Wang *et al.* (2020), esse processo envolve um equilíbrio líquido-vapor fortemente não-ideal. Dessa forma, o modelo indicado para previsão das particularidades do sistema químico foi o NRTL. Este modelo utiliza correlações termodinâmicas a fim de calcular os coeficientes de atividade, energia livre de Gibbs e entalpia. A fase vapor foi considerada ideal.

As colunas foram simuladas utilizando a rotina *RadFrac*, adequada quando a fase líquida apresenta uma forte não-idealidade. Este é um modelo rigoroso para simulações de equilíbrio vapor-líquido que resolve as equações *MESH* (balanços de massa, balanços de energia, relações de equilíbrio e somatório das composições) a partir da aplicação do algoritmo *Inside-out*. Este, por sua vez, é um método comumente utilizado por apresentar bons resultados em problemas de destilação, seja a mistura ideal ou não-ideal, e por não necessariamente exigir estimativas iniciais precisas.

O processo PSDIC consiste basicamente de duas colunas, no qual, a primeira coluna opera a uma pressão relativamente mais alta (*High Pressure Column – HPC*) e a outra a uma pressão mais baixa (*Low Pressure Column – LPC*), e há a inserção de uma corrente lateral saindo da coluna HPC e alimentando a coluna LPC.

As especificações a serem atingidas em pureza de DIPE na corrente de base da coluna de alta pressão (B1), pureza de IPA na corrente de base da coluna de baixa pressão (B2), ambas em base mássica, foram alcançadas utilizando a função *Design Spec/Vary* existente no Aspen Plus®, ajustando-se como variável manipulada as razões de refluxo das respectivas colunas. Utilizou-se a função *calculator*, também presente no software escolhido, para garantir a integração total de calor entre o condensador da coluna de alta pressão e o refeedor da coluna de baixa pressão.

Tendo o processo em regime estacionário estabelecido, prosseguiu-se com a otimização das variáveis selecionadas, visando a minimização do custo total anual (TAC). Para isso, nove variáveis foram levadas em consideração, sendo elas dispostas no Quadro 1.

Quadro 1. Resumo das variáveis a serem otimizadas.

Variáveis
Número de pratos da coluna de alta pressão (NT_1)
Posição do prato de alimentação da coluna de alta pressão (NF_1)
Posição do prato de reciclo (NR)
Posição da corrente lateral na coluna de alta pressão (NCL_1)
Pressão da coluna de alta pressão (P_1)
Número de pratos da coluna de baixa pressão (NT_2)
Posição do prato de alimentação da coluna de baixa pressão (NF_2)
Posição da corrente lateral na coluna de baixa pressão (NCL_2)
Vazão molar da corrente lateral (F).

O intervalo de otimização destas variáveis foi estabelecido com base em testes preliminares de convergência no Aspen Plus para possibilitar a obtenção de resultados compatíveis fisicamente. A otimização dentro da faixa de restrições das variáveis foi obtida com o uso do SAA disponível no software Matlab, cuja função objetivo com base na análise econômica foi a minimização do custo total anual (TAC). A integração do processo modelado no Aspen Plus com o algoritmo de otimização implementado no Matlab foi realizada através de um código programado também em Matlab. A configuração dos parâmetros de projeto do SAA foi estudada para determinar as condições particulares que produzem os resultados mais próximos ao ótimo global da função, em um tempo razoável de convergência do algoritmo.

3.2 Simulação do caso base

A primeira parte deste trabalho consistiu na simulação de um caso base, onde as características primordiais do processo de separação, bem como a qualidade do produto, estão sendo mantidas. Para tanto, utilizou-se as análises realizadas por Luo *et al.* (2014) em seu trabalho a respeito da simulação do processo de separação DIPE/IPA para

definição dos dados de projeto e pontos operacionais das colunas, com exceção do que diz respeito à corrente lateral entre elas, que é o objeto de estudo da presente pesquisa.

O Sistema de destilação conta com a mistura azeotrópica em 75/25% em base molar DIPE/IPA com vazão de 100 kmol/h. Os produtos na base de cada coluna possuem uma pureza de 99,5% em base mássica. A coluna de baixa pressão está definida em 1 atm e a coluna de alta pressão em 10 atm, a queda de pressão foi a mesma para ambas as colunas, no valor de 0,0068 atm por estágio. As demais especificações são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Especificações das colunas de destilação.

Variáveis	Coluna HP	Coluna LP
Número de estágios	38	18
Estágio de alimentação	6	13
Estágio da corrente lateral	19	9
Pressão (atm)	10	1
Vazão de alimentação (kmol/h)	100	-
Vazão da corrente lateral (kmol/h)	10	-
Composição de alimentação (% mol)	0,25 IPA	-
	0,75 DIPE	-
Temperatura da alimentação (K)	328,15	-

Fonte: Adaptado de Luo (2014).

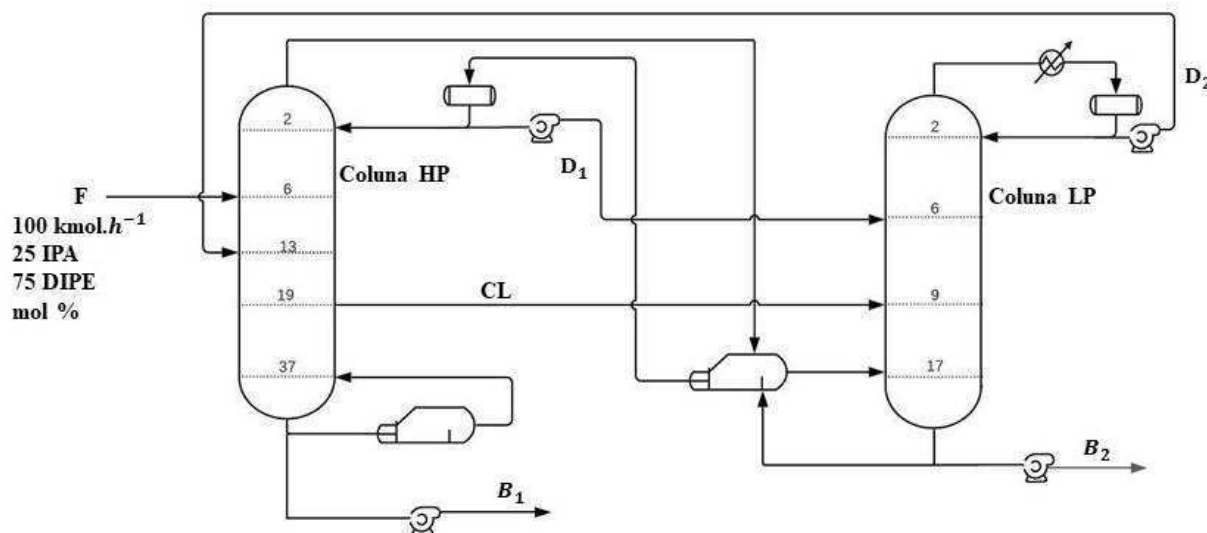
Com o objetivo de garantir as especificações de pureza do produto foram estabelecidos intervalos para as variáveis manipuladas, apresentadas na Tabela 2, esses foram os limites utilizados no *Design Spec/Vary*. O último grau de liberdade da Coluna LP foi preenchido através da imposição de que a carga térmica do refeedor fosse igual à carga térmica do condensador da coluna HP, de modo a se obter um modelo PSD com integração térmica total, esta consideração foi inserida através do equacionamento escrito no *Calculator*. O fluxograma do processo implementado é apresentado na Figura 4.

Tabela 2. Especificações do *Design Spec/Vary*.

Variáveis manipuladas	Intervalo	Objetivo
Carga do condensador (Coluna HP)	900-2500 kW	DIPE – 99,5 massa%
Razão de refluxo (Coluna HP)	1-10	DIPE – 57,5 mol%

Fonte: Adaptado de Luo (2014).

Figura 4. Fluxograma do Processo de destilação *pressure-swing* com corrente lateral.



3.3 Interface Matlab-Aspen Plus

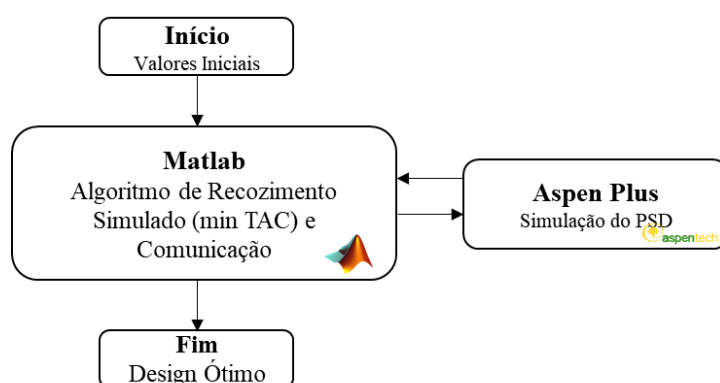
O uso simultâneo dos softwares Aspen Plus e Matlab, traz inúmeros benefícios, já que ambos são os melhores recursos disponíveis em termos de robustez nas suas respectivas aplicações. O Aspen Plus tem uma grande biblioteca de modelos termodinâmicos, além de uma interface gráfica amigável. O Matlab, por sua vez, permite o uso de uma linguagem vetorial, o que reduz o tempo de implementação do código e a quantidade de cálculos que precisam ser realizados na otimização de uma função complexa, como é o caso da TAC. Ele também possui uma biblioteca de *toolboxes*, que são um conjunto de funções já implementadas, como por exemplo a de otimização em que o SAA está inserido.

A estrutura de otimização implementada é apresentada na Figura 5. O procedimento de otimização do processo consiste nas seguintes etapas: inicialmente, um conjunto de variáveis de *design* é selecionado e a estimativa inicial é escolhida dentro dos limites superiores e inferiores, em seguida essa estimativa é enviada para o Aspen Plus como *design* e *operação* variáveis. Após a conclusão e convergência do modelo, os resultados das variáveis necessárias para calcular a função objetivo (TAC), a exemplo das cargas térmicas nos refeedores e condensadores, temperaturas e as dimensões das

colunas, são enviadas de volta ao Matlab, no qual o SAA é implementado. Assim, pode-se calcular a TAC e atualizar as variáveis do projeto de acordo aos parâmetros do algoritmo. As etapas são repetidas até que o estado de mínima energia seja atingido.

Como resultado, têm-se os valores das nove variáveis que fornecem o TAC mínimo. As soluções que não convergiram no Aspen Plus foram descartadas por meio de uma declaração no Algoritmo Matlab que atribuía à TAC um valor infinito sempre que houvesse falha na convergência, servindo assim de forma punitiva e contribuindo para que o algoritmo se afastasse daquela região de busca.

Figura 5. Estrutura da comunicação entre os softwares.



3.4 Implementação do Algoritmo de Recozimento Simulado

Alguns fatores como temperatura inicial (T_0), parâmetro importante para determinar a probabilidade de aceitar uma solução da função objetivo pior que a anterior (Ben-Amaeur, 2004); temperatura final (T_f), critério de parada do SAA; e o fator de redução de temperatura (α), foram considerados como os mais relevantes na utilização do algoritmo.

Como mencionado anteriormente, esses fatores afetam diretamente o tempo de execução necessário e a convergência do algoritmo. A Tabela 3 apresenta o planejamento experimental realizado para as execuções das simulações.

Tabela 3. Parâmetros para utilização do SAA.

P	β	α	T_0	T_f	Número de Iterações
0,1	0,455	0,95	90.000	0,000001	492
0,25	0,910		180.000	0,000001	506

0,4	2,466		500.000	0,000001	526
0,1	0,455		90.000	0,000001	829
0,25	0,910	0,97	180.000	0,000001	851
0,4	2,466		500.000	0,000001	885
0,1	0,455		90.000	0,000001	2510
0,25	0,910	0,99	180.000	0,000001	2579
0,4	2,466		500.000	0,000001	2681

Battisti *et al.* (2019) apresenta as etapas, que foram utilizadas no presente trabalho, para utilização do SAA, elas são mostradas no fluxograma da Figura 6, e consistem em:

Etapa 1: Definir os parâmetros iniciais como temperatura inicial do sistema (T_0), temperatura final (T_f), fator de resfriamento (α), estimativa inicial do *design* (d_0), energia no ponto d_0 ($E(d_0)$).

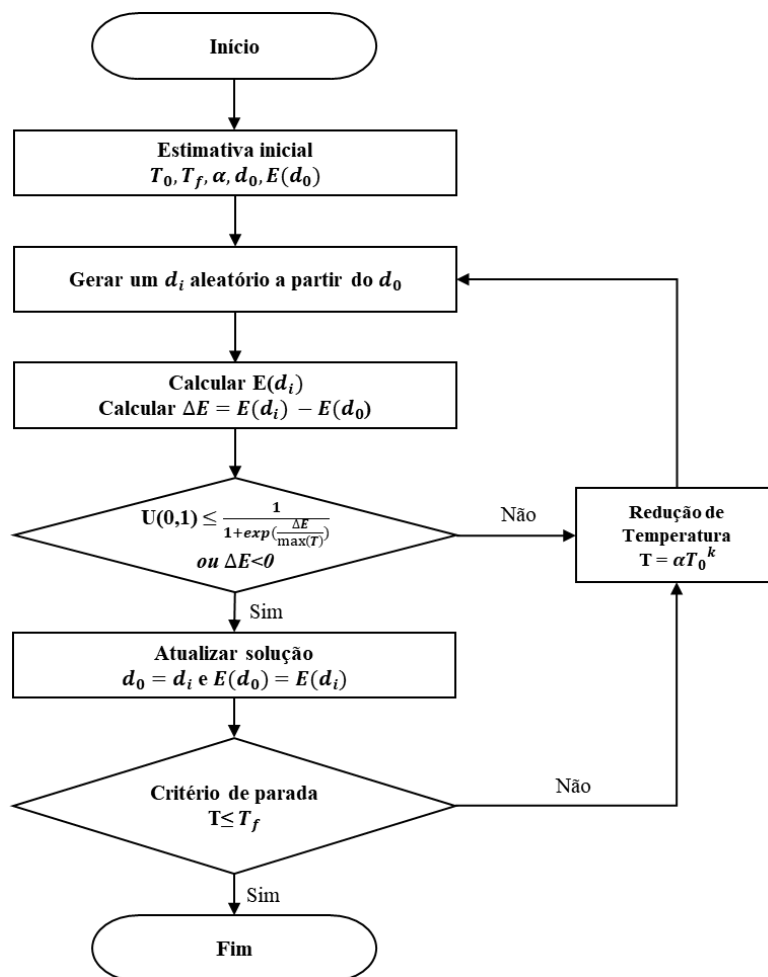
Etapa 2: É gerado um *design* aleatório a partir do ponto d_0 (d_i).

Etapa 3: Calcular a energia no ponto d_i e em seguida calcular a variação de energia em relação ao *design* anterior d_0 (ΔE).

Etapa 4: Para que o ponto d_i seja aceito como um ponto melhor que o d_0 uma das condições precisa ser atendida: o ΔE seja negativo, indicando que o ponto novo possui uma energia inferior ao ponto anterior (busca pelo mínimo de energia) ou no caso da variação de energia ser positiva esta ser submetida a uma função de probabilidade para definir se o novo valor será aceito. Esse segundo critério é imposto a fim de que o método possa conseguir fugir dos mínimos locais que eventualmente a função objetivo possa ter. Caso nenhuma condição seja atendida há uma redução na temperatura e o método retorna para a etapa 2.

Etapa 5: Caso uma das condições da etapa 4 seja aceita há uma atualização da solução encontrada e uma substituição dos valores. Agora, d_0 passa a ser d_i e a energia do d_0 passa a ser a energia do ponto d_i .

Etapa 6: O critério de parada do método verifica se a temperatura é inferior ou igual à temperatura final, se for positivo o método finaliza e obtêm-se o *design* otimizado, caso contrário há uma redução na temperatura e o método retorna para a etapa 2.

Figura 6. Funcionamento do SAA

3.5 Avaliação Econômica

A avaliação econômica do processo estudado nesse trabalho será feita a partir do cálculo do custo anual total (TAC). Ele é definido como o custo com capital dividido pelo tempo necessário para recuperar o investimento (*payback*), somado com os custos operacionais (custos com utilidades), conforme verifica-se na Equação 3.

$$TAC = \frac{\text{Custo Capital (TIC)}}{\text{payback}} + \text{Custo Operacional (TOC)} \quad (3)$$

O cálculo do TAC foi realizado conforme descrito em Luo (2014), para um *payback* de 3 anos. As equações para cálculo do TAC foram implementadas usando a linguagem Matlab®.

3.5.1 Custo Capital (TIC)

Para projetos conceituais, o custo de capital é estimado, normalmente, utilizando correlações de custo de equipamentos, devido à necessidade de uma abordagem mais rápida e simplificada. Nestas correlações, o preço do equipamento está relacionado ao tipo de dispositivo, não sendo considerados grandes detalhes do equipamento.

Os principais equipamentos em um sistema de destilação são o casco e pratos das colunas, e os trocadores de calor, condensadores e refeedores.

No caso de uma coluna de destilação, o custo da sua carcaça é calculado a partir do seu diâmetro e altura. O diâmetro (D) foi determinado usando a ferramenta Tray Sizing do simulador Aspen Plus®. A altura (L) foi calculada a partir do número de estágios total (N_T), excluindo condensador e refeedor, e considerando um espaçamento típico de 0,40 m, sendo conveniente proporcionar um adicional de 20% referente ao espaço nos extremos da coluna, que não possui pratos (Luyben, 2013), conforme a Equação 4.

$$L = 1,2(0,40)(N_T - 2) \quad (4)$$

Com essas informações o custo da carcaça é calculado pela Equação 5.

$$\text{Custo da carcaça} = 17640D^{1,066}L^{0,802} \quad (5)$$

Para o cálculo dos trocadores de calor, condensador e refeedor, é necessário calcular a área de troca térmica destes dispositivos. A equação para obtenção desta área é apresentada a seguir

$$A = \frac{Q}{U\Delta T_{LM}} \quad (6)$$

Onde:

Q é carga térmica do condensador (Q_c) ou do refeedor (Q_r), em kW;

U é o coeficiente global de transferência térmica, em kW/m²K. O valor utilizado para o coeficiente global de transferência térmica do condensador (U_c) será 0,852, enquanto para o refeedor (U_r) será 0,568;

ΔT_{LM} é a diferença de temperatura média logarítmica entre os fluidos. Para o refeedor este valor é dado pela diferença de temperatura entre o fluido do processo na base da coluna e o fluido de aquecimento. De forma geral, esta diferença é calculada pela Equação 7.

$$\Delta T_{LM} = \frac{(T_{in} - t_{out}) - (T_{out} - t_{in})}{\ln\left(\frac{(T_{in} - t_{out})}{(T_{out} - t_{in})}\right)} \quad (7)$$

Sendo as temperaturas de entrada e saída do fluido quente (T_{in} e T_{out} , respectivamente) correspondentes às temperaturas no topo das colunas, no caso dos condensadores, e correspondentes às temperaturas na corrente de processo, no caso dos trocadores de calor. As temperaturas de entrada e saída do fluido frio (t_{in} e t_{out} , respectivamente) correspondem às temperaturas de resfriamento.

Com as informações a respeito da área de troca térmica dos trocadores de calor (condensadores e refeedores), é possível calcular os seus custos através da correlação descrita na Equação 8.

$$\text{Custo dos trocadores} = 7296A^{0.65} \quad (8)$$

3.5.2 Custo Operacional (TOC)

Para o cálculo dos custos operacionais deste trabalho, apenas os custos com utilidades foram considerados. Especificamente, vapor e fluido de resfriamento serão contabilizados, devido ao fato de possuir um alto valor agregado quando comparado com outras utilidades como eletricidade, fluidos de resfriamento, água de alimentação e de processamento, etc. O custo de utilidades referentes às bombas e aos condensadores não foram considerados.

A qualidade do vapor usado nos refeedores das colunas foi definida em função da temperatura de base de cada coluna, a qual dependerá do tipo de fluido utilizado no processo.

Diferente de capital, o preço do vapor não dependerá simplesmente de índices inflacionários, mas principalmente da localização da planta e, obviamente, da sua

variação com o tempo. No entanto, o preço do vapor de alta pressão pode razoavelmente ser assumido como sendo sempre maior que o preço dos vapores de média e baixa pressão.

A Tabela 4 exibe as especificações de temperatura e pressão das utilidades disponíveis pelo simulador *Aspen PlusTM*, o preço das utilidades foram adotadas seguindo o trabalho de Luo (2014).

Tabela 4. Especificações das Utilidades.

Utilidade	Especificação (P, T)	Preço (\$/GJ)
Vapor de alta pressão (HPS)	572psia; 523,15K	17,7
Vapor de média pressão (MPS)	127psia; 448,15K	14,19
Vapor de baixa pressão (LPS)	398,15K	13,28
Água de resfriamento	305,15K	0,354

O custo operacional foi então calculado a partir da vazão de vapor associada a cada refeedor. A ferramenta *Utilities* do simulador foi utilizada para seleção do vapor (baixa, média ou alta pressão) utilizado com a respectiva especificação do preço e consequente determinação do custo do vapor.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise do Algoritmo de Recozimento Simulado

Uma vez que os parâmetros de convergência do SAA foram definidos, as simulações foram realizadas utilizando o caso base do processo PSDIC como ponto de partida para obtenção de um ponto operacional que minimizasse a função objetivo. A Tabela 5 apresenta os resultados das amostras, referentes aos valores da TAC, a partir da modificação dos parâmetros do SAA. A Tabela está dividida em blocos importantes como: fator de resfriamento (α), probabilidade de aceitação (P), custo anual total (TAC), e o desvio relativo ao valor ótimo encontrado.

Como pode-se verificar, os experimentos foram realizados em triplicata como meio de fornecer maior confiabilidade nos resultados e garantir o não enviesamento do método.

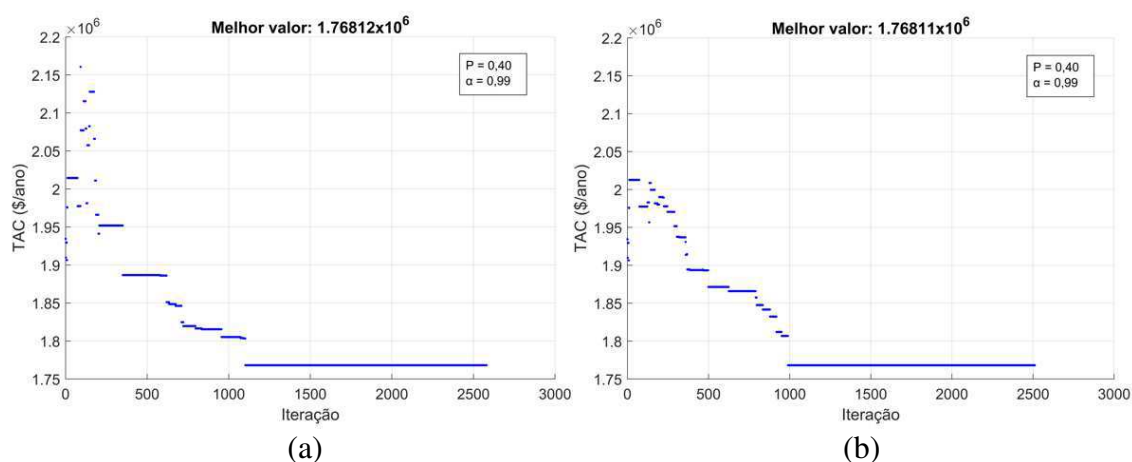
Tabela 5. Resultados da otimização PSDIC para diferentes parâmetros do SAA.

$\alpha = 0,95$							
	P	0,1		0,25		0,4	
		TAC(\$10 ⁶ /ano)	Desvio ^a	TAC(\$10 ⁶ /ano)	Desvio ^a	TAC(\$10 ⁶ /ano)	Desvio ^a
Amostra	1	1,8496	4,61%	1,837	3,90%	1,8347	3,77%
	2	1,8393	4,03%	1,836	3,84%	1,8273	3,35%
	3	1,8379	3,95%	1,836	3,84%	1,8295	3,47%
$\alpha = 0,97$							
	P	0,1		0,25		0,4	
		TAC(\$10 ⁶ /ano)	Desvio ^a	TAC(\$10 ⁶ /ano)	Desvio ^a	TAC(\$10 ⁶ /ano)	Desvio ^a
Amostra	1	1,8196	2,91%	1,8184	2,84%	1,8145	2,62%
	2	1,8203	2,95%	1,8175	2,79%	1,8165	2,74%
	3	1,8207	2,97%	1,8175	2,79%	1,8108	2,42%
$\alpha = 0,99$							
	P	0,1		0,25		0,4	
		TAC(\$10 ⁶ /ano)	Desvio ^a	TAC(\$10 ⁶ /ano)	Desvio ^a	TAC(\$10 ⁶ /ano)	Desvio ^a
Amostra	1	1,8059	2,14%	1,7844	0,92%	1,7716	0,86%
	2	1,8032	1,99%	1,7833	0,86%	1,7681	0,00%
	3	1,7993	1,76%	1,7924	1,37%	1,7681	0,00%

^a O desvio foi calculado tomando como base o melhor valor da TAC obtido (TAC = 1,7681x10⁶ \$/ano)

Com os resultados dispostos na Figura 7, observa-se que os parâmetros que apresentaram menor valor da TAC (1768110 \$/ano) foi a amostra com redução de temperatura mais lenta ($\alpha = 0,99$) e temperatura inicial mais alta, na ordem de 500.000 (P = 0,4). A partir disso, pode-se considerar que esse resultado encontrado é satisfatório e representativo, visto que o procedimento foi realizado em triplicata e os valores obtidos para as últimas amostras são bem próximos, representando um pequeno desvio.

Figura 7. Resultados da otimização do sistema DIPE-IPA pelo SAA para $P = 0,4$ e $\alpha = 0,99$.



Para a configuração do PSDIC proposta nesse trabalho, nota-se que quanto maior a temperatura inicial e mais lento o resfriamento ocorrer, melhores são os valores encontrados. Isso porque em altas temperaturas o SAA possui uma maior probabilidade de aceitação de valores ruins nas iterações iniciais da sua execução, o que proporciona maior probabilidade de escapar de mínimos locais. Além disso, o resfriamento de forma lenta favorece a execução de uma maior varredura no espaço de busca, o que favorece a determinação das melhores variáveis para minimização da função objetivo.

De um modo mais claro, e a fim de promover uma comparação justa entre os parâmetros do SAA, os gráficos mostrados nas Figuras 8 e 9 apresentam o comportamento da função objetivo iteração-a-iteração ao longo da execução da simulação.

Na Figura 8 ao fixar a probabilidade de aceitação em $P = 0,1$, observa-se que com o aumento do fator de resfriamento obtêm-se resultados da TAC menores, o que, consequentemente, geram desvios menores. De maneira análoga, na Figura 9, ao fixar o valor do fator de resfriamento em $\alpha = 0,97$ e variar a probabilidade de aceitação, observa-

se que com o aumento desse parâmetro o valor da função objetivo reduz. Essa análise também pode ser vista de forma numérica com o auxílio da Tabela 5.

Figura 8. Resultados da otimização do sistema DIPE-IPA pelo SAA para

$P = 0,1$.

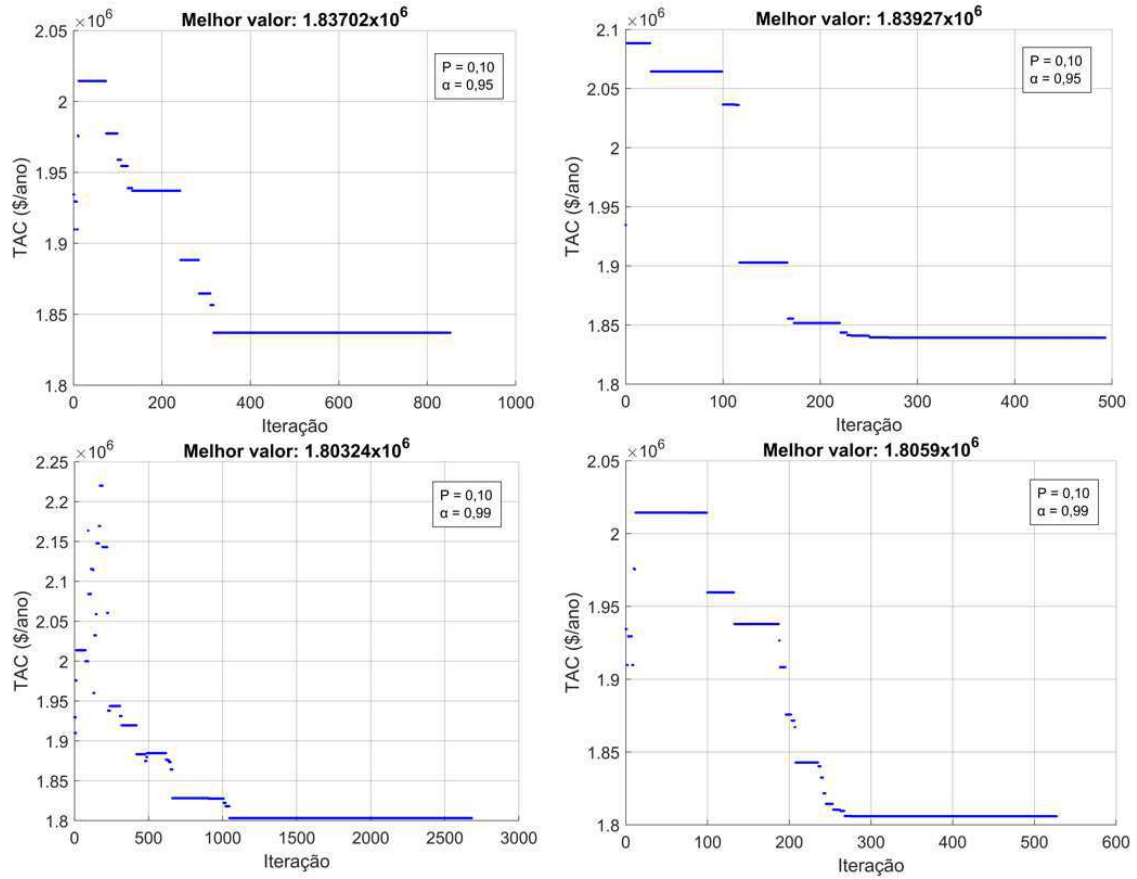
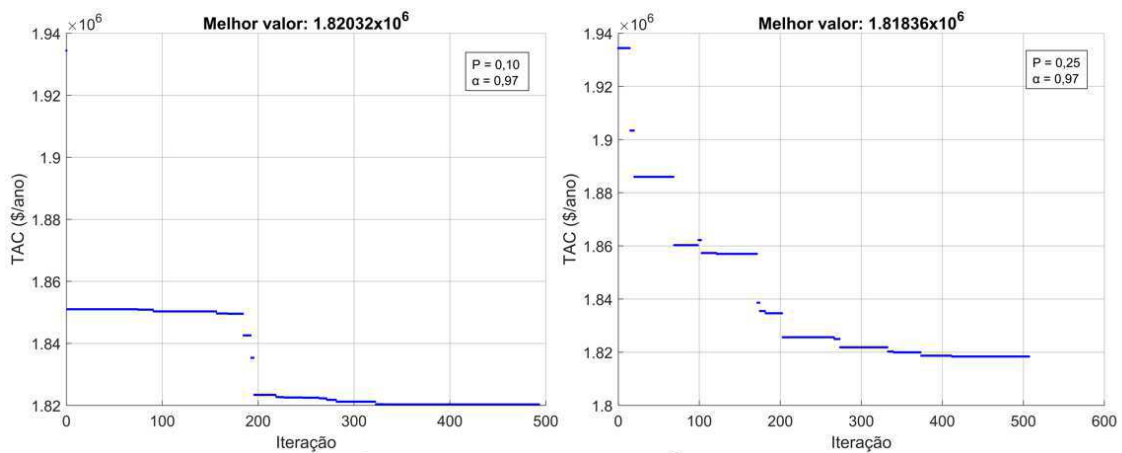


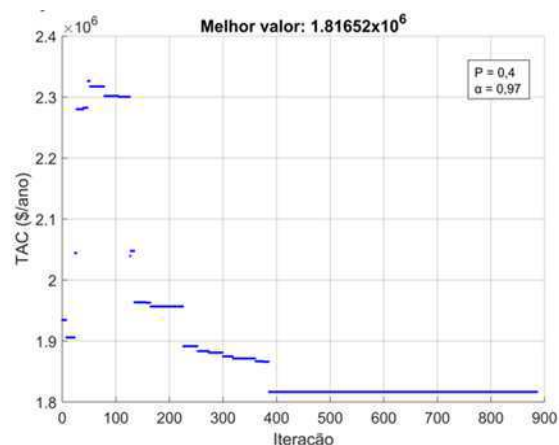
Figura 9. Resultados da otimização do sistema DIPE-IPA pelo SAA para

$\alpha = 0,97$.



(a)

(b)

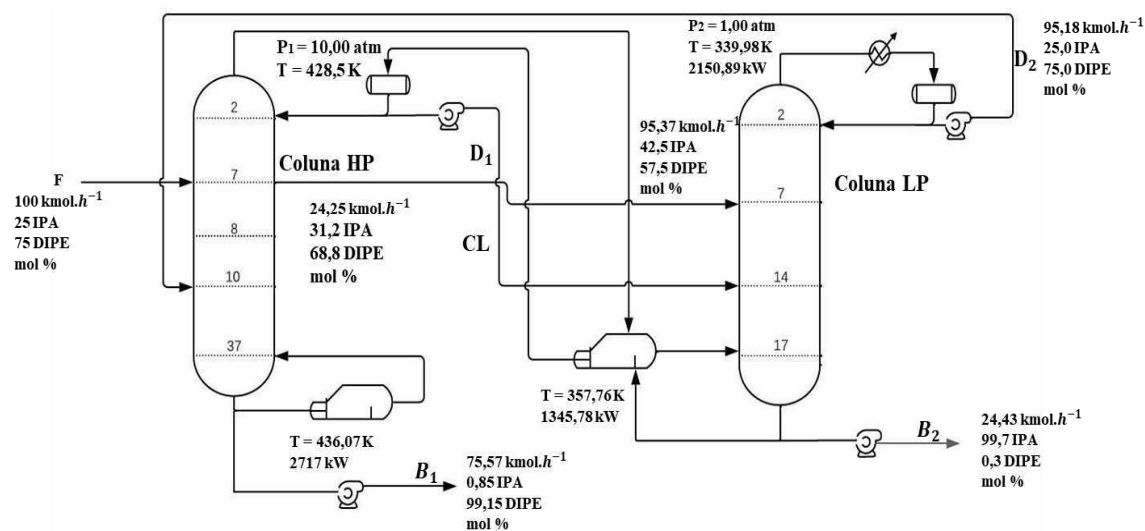


(c)

Outra análise relevante e que pode ser compreendida visualmente através da Figura 9, é que permanecer com a temperatura elevada nos pontos iniciais é interessante para fugir de zonas de congelamento, onde o comportamento da função é contínuo e horizontal. Para a busca de um ótimo global não é interessante que isso ocorra, pois há um alto consumo do número de iterações o que pode ocasionar no fim da execução do código a obtenção de valores sub-ótimos ou mínimos locais.

O design da configuração PSDIC otimizado pode ser visto na Figura 10, especificando-se os valores das correntes principais e informações mais relevantes referentes às colunas LPC e HPC. Algumas informações pertinentes podem ser observadas, a exemplo das composições de base de ambas as colunas que se mantiveram dentro da especificação proposta, o que permite uma comparação justa entre o processo PSD e o PSDIC.

Figura 10. Fluxograma do PSDIC otimizado para separação DIPE/IPA



Os valores das variáveis operacionais e de projeto para a configuração que minimiza a TAC, representando o mínimo global estão apresentados na Tabela 6, principalmente valores influentes no cálculo da função objetivo, como é o caso do número de estágio total e das cargas térmicas dos refeedores e condensadores.

Tabela 6. Resultados da otimização PSDIC para diferentes parâmetros do SAA.

Variável	PSD ^a	PSDIC
Coluna de alta pressão (HPC)		
Vazão da alimentação (kmol/h)	100	100
Composição da alimentação (DIPE/IPA)	0,75/0,25	0,75/0,25
Composição de topo (DIPE/IPA)	0,575/0,425	0,575/0,425
Composição da base (DIPE/IPA)	0,9915/0,0085	0,9915/0,0085
Vazão de destilado (kmol/h)	102,10	95,37
Vazão da base (kmol/h)	75,57	75,57
Número total de estágios	38	38
Razão de refluxo	1,30 ^b	1,25
Estágio da alimentação	6	8
Estágio de reciclo	13	10
Estágio da conexão intermediária	-	7
Vazão da conexão intermediária (kmol/h)	-	24,25
Carga do condensador (kW)	1299,4	1345,8
Carga do refeedor (kW)	2785,8	2717,0
Coluna de baixa pressão (LPC)		
Vazão da alimentação (kmol/h)	102,10	95,37
Composição da alimentação (DIPE/IPA)	0,575/0,425	0,575/0,425
Composição de topo (DIPE/IPA)	0,755/0,245	0,75/0,25
Composição da base (DIPE/IPA)	0,003/0,997	0,003/0,997
Vazão de destilado (kmol/h)	77,68	95,18
Vazão da base (kmol/h)	24,43	24,43
Número total de estágios	18	18
Razão de refluxo	2	1,63
Estágio da alimentação	13	14

Estágio da conexão intermediária	-	7
Vazão da conexão intermediária (kmol/h)	-	24,25
Carga do condensador (kW)	1980,9	2150,9
Carga do refeedor (kW)	1299,4	1345,8
TAC (\$10 ⁶ /ano)	1,85091 ^a	1,76812

^a Luo *et al.*, (2014).

^b Razão de refluxo encontrada pelo autor.

O paralelo estabelecido entre o PSD, estudado pelo Luo *et al.*, (2014) e o PSDIC, objeto deste estudo, mostra que, para ambas as colunas, o número de estágio total não foi alterado, logo a parcela que contribui de maneira majoritária para a redução da função objetivo são as cargas térmicas das mesmas. As cargas térmicas dos refeedores na HPC e LPC, tiveram diminuição no seu valor em 2,47%, e aumento de 3,57%, respectivamente, porém o aumento do calor na coluna LPC não é contabilizado e não influencia no valor da TAC de forma significativa, visto que há integração total de calor com o condensador HPC.

Do ponto de vista termodinâmico essa redução na carga térmica da HPC está principalmente associado à diminuição da razão de refluxo de 1,3 para 1,25. Com essa redução, menos líquido condensado volta para a coluna o que reduz o esforço do refeedor.

Finalmente, de posse dos resultados expostos, foi possível calcular e realizar a comparação entre os custos e o ganho associado ao processo por efeito da adição da corrente lateral, utilizando a TAC como critério principal. A redução no custo anual total foi de aproximadamente 4,47%, evidenciando que a inserção de uma conexão intermediária, aliada à um algoritmo de otimização pode, de fato, gerar bons resultados.

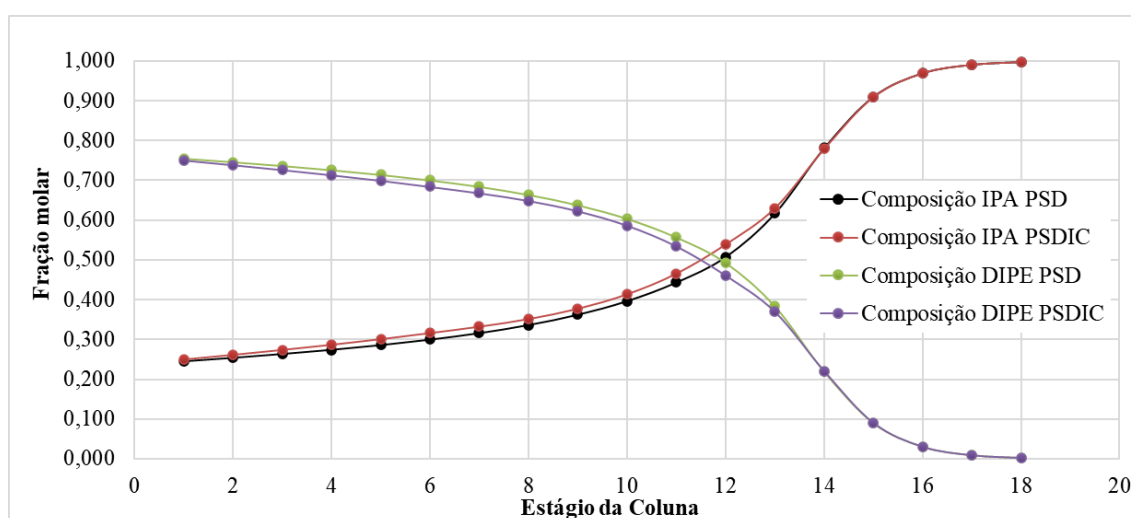
4.2 Análise dos Perfis nas Colunas

A adição da corrente lateral, por envolver transferência de massa e de calor entre as colunas, pode eventualmente provocar alguma alteração nos perfis de composição e temperatura das colunas de destilação, a otimização implementada também pode contribuir para isso. Para essa verificação foram construídos gráficos comparativos entre o PSD e o PSDIC.

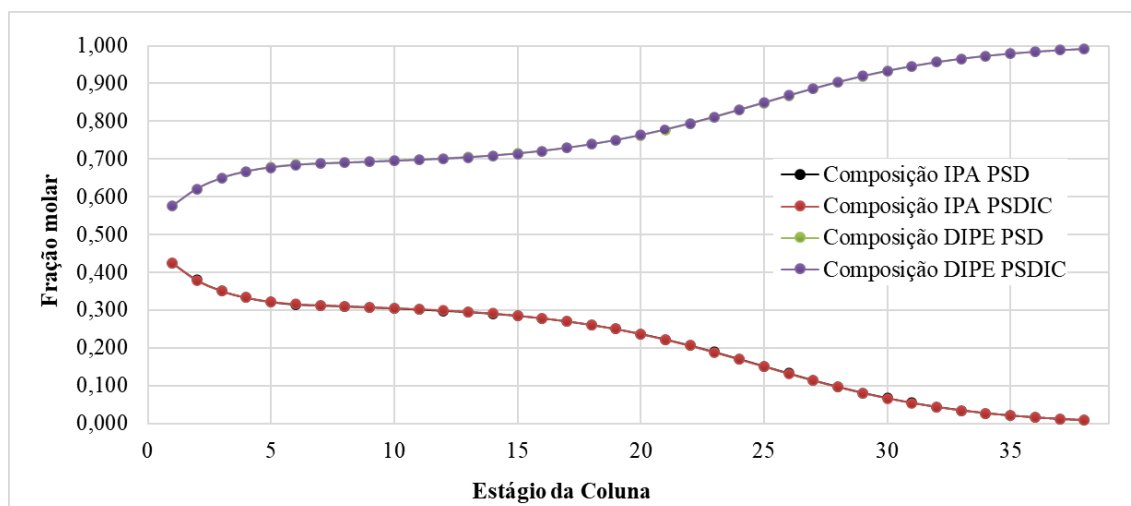
As Figuras 11 e 12 apresentam os perfis de composição da fase líquida nas colunas de baixa e alta pressão, respectivamente.

Na Figura 11, a tendência dos perfis se mantém de maneira monotônica, não havendo modificações significativas, apesar da diminuição da composição de DIPE entre os pratos 3 e 12, se compararmos o caso não otimizado e sem corrente lateral ao caso otimizado e com presença de corrente lateral. De maneira análoga, como o somatório das composições é constante e igual a 1, há um aumento nos mesmos estágios para a composição de IPA.

Figura 11. Perfis de composição da fase líquida para DIPE/IPA na LPC

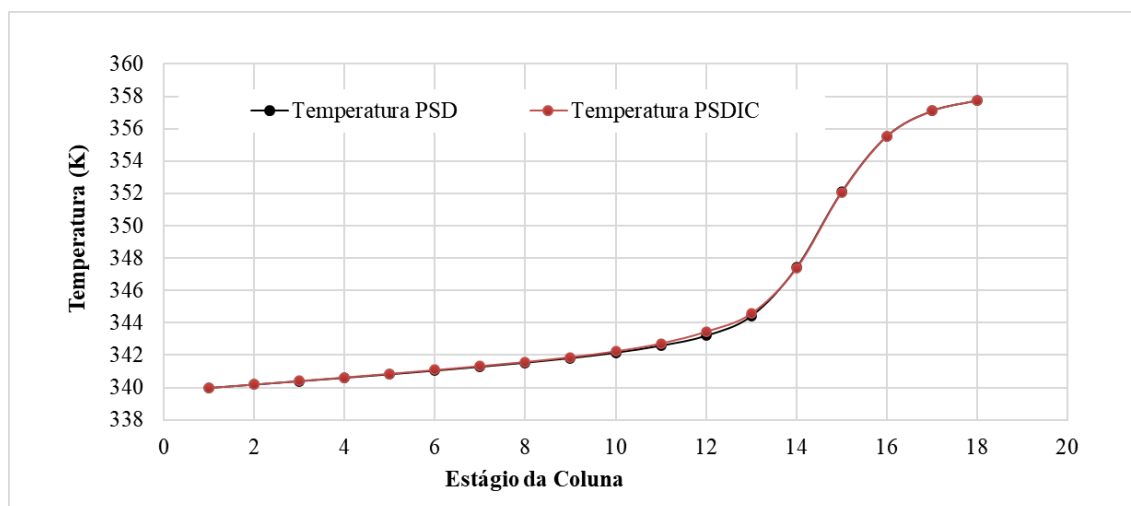


Na Figura 12, percebe-se que não há alteração no comportamento do perfil ao longo da coluna, bem como não há alterações nos valores das composições de IPA e DIPE. O fato se torna evidente, visto que as curvas otimizadas e não otimizadas se sobrepõem ao longo de todo o perfil.

Figura 12. Perfis de composição da fase líquida para DIPE/IPA na HPC

As Figuras 13 e 14 demonstram os perfis de temperatura nas colunas de baixa e alta pressão, respectivamente. Estes são compostos pelas temperaturas da fase líquida estágio-a-estágio ao longo das colunas.

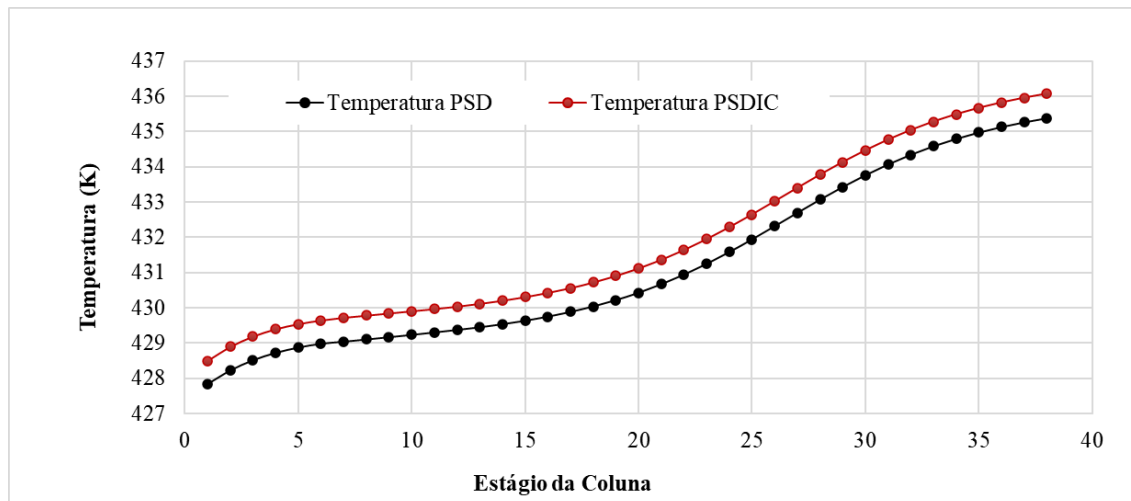
Na Figura 13, nos estágios de 1 a 10 e do 14 ao 18 há uma sobreposição das curvas, não apresentando alterações significativas, porém nos estágios 11-13 o comportamento do perfil otimizado se assemelha à uma reta e o estágio 12 é o que possui um maior distanciamento entre o caso otimizado e o não otimizado.

Figura 13. Perfis de temperatura da fase líquida para DIPE/IPA na LPC

Já na Figura 14 não há alteração na tendência do perfil, ele possui o mesmo comportamento para ambos os casos ao longo da coluna, mas há alterações nos valores

das Temperaturas de aproximadamente 0,7 K em todos os estágios. Isso é evidenciado, pelo fato de curva vermelha (otimizada) estar acima da curva preta (não otimizada).

Figura 14. Perfis de temperatura da fase líquida para DIPE/IPA na HPC



5. CONCLUSÕES

O processo de separação do binário azeotrópico DIPE/IPA por meio do PSDIC foi simulado e otimizado por meio do uso do SAA. Uma ênfase desse trabalho é a utilização de apenas dois softwares para a execução da comunicação, a fim de obter uma otimização nas variáveis de projeto que resultassem em uma minimização da TAC.

Embora o SAA não possa garantir um design otimizado globalmente em todas as execuções, esse demonstrou ser capaz de encontrar um ótimo global para um resfriamento lento e a altas temperaturas.

O PSDIC para o binário DIPE/IPA não foi explorado anteriormente na literatura e apresenta-se como uma alternativa viável. Além disso, a conclusão mais pertinente deste trabalho está no fato que houveram reduções no valor da TAC em 4,47% ao ano e na carga térmica da coluna de alta pressão em 2,47%. Essas reduções foram possíveis principalmente pela redução na razão de refluxo da coluna de alta pressão. Por fim, o PSDIC se mostrou como uma boa alternativa quando aliada ao SAA.

Os perfis de temperatura e composição das colunas HPC e LPC não tiveram modificações significativas, apresentando somente pequenas variações em casas decimais.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Recomenda-se para trabalhos futuros:

- Avaliar o comportamento do processo PSDIC em regime transiente;
- Propor um sistema de controle para o processo PSDIC;
- Verificar a estabilidade do sistema frente a distúrbios nas condições operacionais;
- Possibilidade de realizar um processo híbrido (destilação por mudança de pressão + destilação extrativa).
- Avaliar o comparativo processos de destilação otimizados comparando Recozimento Simulado e Algoritmo Genético.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANIYA, V.; DE, D.; SINGH, A.; SATYAVATHI, B. **Design and operation of extractive distillation systems using different class of entrainers for the production of fuel grade tert- butyl alcohol: a techno-economic assessment.** Energy 144, 1013–1025, 2018.

BATTISTI, R.; CLAUMANN, C. A.; MARANGONI, C.; MACHADO, R. A. F. **Optimization Of Pressure-Swing Distillation For Anhydrous Ethanol Purification By The Simulated Annealing Algorithm.** Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 36, p 453-469, 2019.

BEN-AMEUR, W. **Computing the initial temperature of simulated annealing.** Computational Optimization and Applications. 29, 369–385 (2004).

BIDDULPH, M.W. **Distillation in Practice - From Design to Trouble-shooting.** International Conference on Distillation and Absorption, Baden-Baden, Germany, 2002.
CERNY, V. **A thermodynamical approach to the traveling salesman problem: An efficient simulated algorithm.** Journal of Optimization Theory and Applications, vol. 45, pp. 41–51, 1985.

FRANK, T. C. **Break azeotropes with pressure sensitive distillation.** Chemical Engineering Progress. v. 93, n. 4, p. 52-63, 1997.

GANDÍA, L. M.; MONTES, M. **Effect of the reduction temperature on the selectivity of the high temperature reaction of acetone and hydrogen over alumina and titânia supported nickel and cobalto catalysts.** Journal of Molecular Catalysis, v. 94, p. 347-367, 1994.

HENLEY, E.J.; SEADER J.D. **Equilibrium-stage separation operation in chemical engineering.** John wiley & sons, Canada, 1981.

HORSLEY, L.H. **Azeotropic Data - III** Advances in Chemistry Series 116. American

KIRKPATRICK, S.; GELATT, C.D.; AND VECCHI, M.P. **Optimization by simulated annealing**. Science, vol. 220, pp. 671–680, 1983. Chemical Society, Washington, D.C., 1973.

Kiss, A. A.; Flores L. S. J.; Infante F. C. A. **Towards energy efficient distillation technologies –making the right choice**. Energy 47, 531–542, 2012.

KNAPP, J. P. **Exploiting pressure effects in the distillation of homogeneous azeotropic mixtures**. 1991. 285 f. Tese (Doutorado em Filosofia), University of Massachusetts, Ann Arbor, 1991.

KNAPP, J. P.; DOHERTY, M. F. **A new pressure-swing-distillation process for separating homogeneous azeotropic mixtures**. Industrial and Engineering Chemistry Research. v.31, n. 1, p. 346-357, 1992.

LEWIS, W. K. **Dehydration alcohol and the like**. 1,676,700, 10/julho, 1928.

LIGERO, E. L. **Separação da Mistura Etanol/Água Através da Técnica de Mudança de Pressão e Adição de Componente de Arraste – Economia de Energia**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campina, 1994.

LIU, Z. L.; XU, D. M.; MA, Y. X.; ZHU, J. N.; GAO, J.; SHI, P.Y.; MA, X.L.; WANG, Y.L. **Liquid-liquid equilibrium determination and thermodynamics modeling for extraction of isopropanol from its aqueous solution**, Fluid Phase Equilib, v. 458, p. 40-46, 2018.

LLADOSA, E.; MONTON, J. B.; BURGNET, M.; MUNOZ, R. **Effect of pressure and the capability of 2-methoxyethanol as solvent in the behaviour of diisopropyl ether-isopropyl alcohol azeotropic mixture**. Fluid. Phase. Equilib. 2007, 271–279.

LOGSDON, J. E.; LOKE, R. A. **Isopropyl alcohol**. Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology; Wiley: New York, 2000.

LUO, H.; LIANG, K.; LI, W.; LI, Y.; XIA, M.; XU, C. 2014. **Comparison of pressure-swing distillation and extractive distillation methods for isopropyl alcohol/diisopropyl ether separation.** Ind. Eng. Chem. Res. 53, 15167–15182.

LUYBEN, W. L. **Importance of pressure-selection in pressure-swing distillation.** Comput. Chem. Eng. 149, 2021.

MA, Y.; LUO, Y.; YUAN, X. **Simultaneous optimization of complex distillation systems with a new pseudo-transient continuation model.** Ind. Eng. Chem. Res. 56, 6266–6274, 2017.

MATHWORKS. **Global Optimization Toolbox: User's Guide (r2016b).**

METROPOLIS, N.A.; ROSENBLUTH, A.; ROSENBLUTH, M.; TELLER, A.; TELLER, E. **Equation of state calculations by fast computing machines.** J. Chem. Phys, vol. 21, pp. 1087–1092, 1953.

MULIA-SOTO, J.F.; AND FLORES-TLACUAHUAC, A.; **Modeling, simulation and control of an internally heat integrated pressure-swing distillation process for bioethanol separation.** Computers and Chemical Engineering, 35, 1532–1546 (2011).

MUÑOZ, R. et al. **Separation of isobutyl alcohol and isobutyl acetate by extractive distillation and pressure-swing distillation: Simulation and optimization.** Separation and Purification Technology. v. 50, n. 2, p. 175-183, 2006.

RANGAIAH, G.P. **Stochastic Global Optimization: Techniques and Applications in Chemical Engineering.** World Scientific, Singapore (2010)

REPKE, J.U.; FLORIAN, F.; KLEIN, A. **Separation of homogeneous azeotropic mixtures by pressure swing distillation: Analysis of the operation performance.** Chemical Engineering & Technology. v. 28, n. 10, p. 1151–1157, 2005.

ROSCOE, H. E.; DITTMAR, W. **On the absorption of hydrochloric acid and ammonia in water.** Journal of Chemical Society, v. 12, p. 128-151, 1859.

SILVA, A. L. V. C.; MEI, P. R. **Aços e ligas especiais**, 3 ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 2010. 646 p

SHOLL, D. S.; LIVELY, R. P., 2016. **Seven chemical separations to change the world**. Nature 532, 435–437.

TRIPODI, A.; COMPAGNONI, M.; RAMIS, G.; ROSSETTI, I. **Pressure-swing or extraction-distillation for the recovery of pure acetonitrile from ethanol ammoxidation process: a comparison of efficiency and cost**. Chem. Eng. Res. Des., v. 127, p. 92–102, 2017.

TUTUTI-AVILA, S., MEDINA-HERRERA, N., HAHN, J., JIMÉNEZ-GUTIÉRREZ, A., 2017. **Design of an energy-efficient side-stream extractive distillation system**. Comput. Chem. Eng. 102, 17–25.

WANG, C.; JIA, M.; BAI, Z.; SHI, M.; CHEN, X.; FAN, J.; DAI, F. **The separation of isopropyl alcohol from diisopropyl ether system using glycols: phase equilibrium and rigorous correlation**. Hunan, China, 2020.

WANG, S. J.; WONG DAVID, S. H.; YU, S. W. **Effect of Entrainer Loss on Plant-Wide Design and Control of an Isopropanol Dehydration Process**. Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47 (17), 6672–6684.

WANG, W.; MA, K.; YU, M.; DAI, Y.; YUAN, R.; ZHU, Z.; GAO, J. **An improvement scheme for pressure swing distillation with and without heat integration through an intermediate connection to achieve energy savings**, Qingdao, China, 2018.

WASYLKIEWICZ, S. K.; KOBYLKA, L. C.; CASTILLO, F. J. L. **Pressure sensitivity analysis of azeotropes**. Industrial and Engineering Chemistry Research. v. 42, n. 1, p. 207-213, 2003.

Yu, H.; Ye, Q.; Xu, H.; Dai, X.; Suo, X.; Li, R. **Comparison of alternative distillation processes for the maximum-boiling ethylenediamine dehydration system.** *Chem. Eng. Process.* 97, p. 84–105, 2015.

ZHAO, Y.; MA, K.; BAI, W.; DU, D.; ZHU, Z.; WANG, Y.; GAO, J., **Energy-saving thermally coupled ternary extractive distillation process by combining with mixed entrainer for separating ternary mixture containing bioethanol.** *Energy* 148 (2018) 296–308.

ZHU, X.; ZHAO, X.; ZHANG, Z.; MA, Z.; GAO, J. **Optimal Design And Control Of And Energy-Efficient Triple-Side-Stream Quaternary Extractive Distillation Process.** *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 2021.

ZHU, Z.Y.; XU, D.F.; JIA, H.; ZHAO Y.T.; WANG Y.L.; **Heat integration and control of a triple-column pressure-swing distillation process.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017)