



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Otimização Energética e Econômica de Configurações
Convencionais e Termicamente Acopladas da Destilação Extrativa**

Bruno Brito Dantas

Orientadores:

Romildo Pereira Brito

Marcella Feitosa de Figueirêdo

Campina Grande – PB, Outubro de 2016.

Otimização Energética e Econômica de Configurações Convencionais e Termicamente Acopladas da Destilação Extrativa

Bruno Brito Dantas

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

Orientadores: Prof. Romildo Pereira Brito
Prof. Marcella F. Figueiredo

Campina Grande – PB, Outubro de 2016

**Otimização Energética e Econômica de Configurações
Convencionais e Termicamente Acopladas da Destilação Extrativa**

Bruno Brito Dantas

Dissertação apresentada em ____/____/____

Banca Examinadora:

Romildo Pereira Brito (Orientador)

Marcella Feitosa de Figueirêdo (Orientador)

Antônio Tavernard Pereira Neto (Examinador Interno)

Ângela Lucínia Urtiga Vasconcelos (Examinador Externo)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, irmãos e namorada por toda força, fé e incentivo que me fizeram chegar até aqui.

Aos meus orientadores Romildo e Marcella os meus mais sinceros agradecimentos pela paciência e empenho mostrado na orientação.

Aos meus amigos de LARCA que tanto me ajudaram para a conclusão desse trabalho, em especial para Gardênia, Gilvan, Fabrícia e Ezequiel.

A CAPES pelo apoio financeiro.

E principalmente a Deus, pois sem ele nada disso seria possível.

RESUMO

A destilação extrativa é um dos mais importantes procedimentos utilizados para a separação de misturas azeotrópicas na indústria química, porém é um método relativamente caro, tendo em vista sua alta demanda energética. As limitações dessa operação vêm estimulando durante décadas, estudos acerca de alternativas que os minimizem. A intensificação de processos por meio do acoplamento térmico entre colunas de destilação é uma opção que vem recebendo cada vez mais atenção, haja vista os bons resultados que trabalhos publicados nessa área têm apresentado. Porém, recentemente alguns estudiosos tiveram conclusões que vão de encontro à toda eficiência creditada ao acoplamento térmico, o que torna necessário ainda mais estudos a cerca dessa tecnologia. Devido a essas divergências, surgem também dúvidas a respeito do método mais adequado para a implementação de um sistema de destilação termicamente acoplado, uma vez que se observa o emprego de diversos métodos na tentativa de alcançar um *design* para essas configurações que nem sempre repercutem na melhor alternativa. Neste trabalho foi descrito um procedimento para a obtenção do ótimo *design* de sequências de destilação convencional (CS) e termicamente acoplada (TCS), além da obtenção do ótimo operacional, baseado no método de otimização desenvolvido por Figueiredo et al. (2015). A metodologia foi aplicada à simulação de dois sistemas, acetona-metanol-água (M1) e acetona-metanol-DMSO (M2), e seus resultados foram comparados em termos de consumo anual total (TAC) e consumo específico de energia (SEC) com a literatura. A aplicação do procedimento de otimização alcançou reduções de até 30% e 15% do TAC das configurações CS e TCS, respectivamente, quando comparadas com a literatura, comprovando sua eficiência. Ademais, o uso de diferentes solventes nos permitiu chegar à conclusão de que nem sempre o acoplamento térmico é a melhor opção.

Palavras-Chave: Destilação Extrativa, Sequências Termicamente Acopladas, Otimização, *Design*.

ABSTRACT

Extractive distillation is one of the most important procedures for the separation of azeotropic mixtures in the chemical industry, but it is a relatively expensive method, given its high energy demand. The limitations of this operation has been stimulating for decades, studies on alternatives to minimize them. The intensification process through thermal coupling between distillation columns is an option that has been receiving increasing attention, considering the good results that papers published in this area have shown. But recently some researchers presented findings that go against all efficiency credited to the thermal coupling, which makes it even more necessary studies about this technology. Due to such differences, questions arise regarding the most appropriate method for implementing a distillation system thermally coupled, as observed employing various methods in the attempt at achieving a design for those configurations that impact is not always the best alternative. This paper described a procedure for obtaining the optimal design of conventional distillation sequences (CS) and thermally coupled (TCS), in addition to obtaining the optimum operating based on the optimization method developed by Figueiredo et al. (2015). The methodology was applied to the simulation of two systems, acetone-methanol-water (M1) and acetone-methanol-DMSO (M2), and their results were compared in terms of TAC and SEC with literature. The application of the optimization procedure resulted in reductions of 30% and 15% of the TAC of the CS and TCS configurations, respectively, when compared with the literature, proving its efficiency. Furthermore, the use of different solvents has allowed us to reach the conclusion that not always the thermal coupling is the best option.

Keywords: Extractive Distillation, Thermally Coupled Sequences, Optimization, Design.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 4.1 - INFLUÊNCIA DO SOLVENTE DMSO SOBRE A CURVA DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA ACETONA-METANOL.....	14
FIGURA 4.2 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DA MISTURA ACETONA-METANOL VIA DESTILAÇÃO EXTRATIVA.	14
FIGURA 4.3 - SEÇÕES DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA.	15
FIGURA 4.4 - PRINCIPAIS CONFIGURAÇÕES DE COLUNAS TERMICAMENTE ACOPLADAS (A) ACOPLAMENTO PARCIAL COM RETIFICADOR LATERAL; (B) ACOPLAMENTO PARCIAL COM <i>STRIPPER</i> LATERAL; (C) ACOPLAMENTO TOTAL (COLUNA DE PETLYUK).	17
FIGURA 5.1 - ESTÁGIO DE EQUILÍBRIO GENÉRICO.	24
FIGURA 5.2 - ESQUEMA DO MÉTODO <i>INSIDE-OUT</i>	26
FIGURA 6.1 - SEQUÊNCIA CONVENCIONAL PARA DESTILAÇÃO EXTRATIVA.	27
FIGURA 6.2 - SEQUÊNCIA TERMICAMENTE ACOPLADA PARA DESTILAÇÃO EXTRATIVA.....	28
FIGURA 6.3 - PROCEDIMENTO DE OTIMIZAÇÃO OPERACIONAL.	30
FIGURA 6.4 - BLOCO VARIAÇÃO DE <i>DESIGN</i>	31
FIGURA 6.5 - ALGORITMO PARA OBTENÇÃO DO DESIGN OTIMIZADO.	32
FIGURA 9.1 - EFEITO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS SOBRE QR DA CONFIGURAÇÃO CS (A) CASO 1 E (B) CASO 2.	44
FIGURA 9.2 - EFEITO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS SOBRE QR DA CONFIGURAÇÃO TCS. (A) CASO 1 E (B) CASO 2.	45
FIGURA 9.3 - EFEITO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS SOBRE S (A) CASO 1 E (B) CASO 2) E RR ((C) CASO 1 E (D) CASO 2) DA CONFIGURAÇÃO CS.	45
FIGURA 9.4 - EFEITO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS SOBRE S ((A) CASO 1 E (B) CASO 2) E RR ((C) CASO 1 E (D) CASO 2) DA CONFIGURAÇÃO TCS.	46
FIGURA 9.5 - EFEITO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS SOBRE TOC DA CONFIGURAÇÃO CS. (A) CASO 1 E (B) CASO 2.	47
FIGURA 9.6 - EFEITO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS SOBRE TOC DA CONFIGURAÇÃO TCS. (A) CASO 1 E (B) CASO 2.	47
FIGURA 9.7 - EFEITO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS SOBRE TIC DA CONFIGURAÇÃO CS. (A) CASO 1 E (B) CASO 2.	48
FIGURA 9.8 - EFEITO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS SOBRE TIC DA CONFIGURAÇÃO TCS. (A) CASO 1 E (B) CASO 2.	48
FIGURA 9.9 - EFEITO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS SOBRE AR ((A) CASO 1 E (B) CASO 2) E AC ((C) CASO 1 E (D) CASO 2) DA CONFIGURAÇÃO CS.	49
FIGURA 9.10 - EFEITO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS SOBRE AR ((A) CASO 1 E (B) CASO 2) E AC ((C) CASO 1 E (D) CASO 2) DA CONFIGURAÇÃO TCS.	49
FIGURA 9.11 - EFEITO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS SOBRE TAC DA CONFIGURAÇÃO CS. (A) CASO 1 E (B) CASO 2.	50
FIGURA 9.12 - EFEITO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS SOBRE TAC DA CONFIGURAÇÃO TCS. (A) CASO 1 E (B) CASO 2.	51
FIGURA 9.13 - EFEITO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS SOBRE QR DA CONFIGURAÇÃO CS. (A) CASO 1 E (B) CASO 2.	51

FIGURA 9.14 - EFEITO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS SOBRE QR DA CONFIGURAÇÃO TCS. (A) CASO 1 E (B) CASO 2.	51
FIGURA 9.15 - EFEITO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS SOBRE TOC DA CONFIGURAÇÃO CS. (A) CASO 1 E (B) CASO 2.	52
FIGURA 9.16 - EFEITO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS SOBRE TOC DA CONFIGURAÇÃO TCS. (A) CASO 1 E (B) CASO 2.	53
FIGURA 9.17 - EFEITO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS SOBRE TIC DA CONFIGURAÇÃO CS. (A) CASO 1 E (B) CASO 2.	54
FIGURA 9.18 - EFEITO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS SOBRE TIC DA CONFIGURAÇÃO TCS. (A) CASO 1 E (B) CASO 2.	54
FIGURA 9.19 - EFEITO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS SOBRE TAC DA CONFIGURAÇÃO TCS. (A) CASO 1 E (B) CASO 2.	55
FIGURA 9.20 - EFEITO DO NÚMERO DE ESTÁGIOS SOBRE TAC DA CONFIGURAÇÃO TCS. (A) CASO 1 E (B) CASO 2.	55

LISTA DE TABELAS

TABELA 7.1 - ESPECIFICAÇÕES DAS UTILIDADES.	37
TABELA 8.1 - PRINCIPAIS ESPECIFICAÇÕES PARA O CASO BASE DE M1.	39
TABELA 8.2 - PRINCIPAIS VARIÁVEIS OTIMIZADAS PARA M1.	39
TABELA 8.3 - COMPARAÇÃO DO TAC E SEC PARA M1.	40
TABELA 8.4 - PRINCIPAIS ESPECIFICAÇÕES PARA O CASO BASE DE M2.	41
TABELA 8.5 - PRINCIPAIS VARIÁVEIS OTIMIZADAS PARA M2.	42
TABELA 8.6 - COMPARAÇÃO DO TAC PARA M2.....	43

NOMENCLATURA

a	Atividade
D	Diâmetro da Coluna
f	Fugacidade
F	Vazão de alimentação
G	Energia livre de gibbs
h	Entalpia
K	Constante de equilíbrio liquido-vapor
L	Comprimento da Coluna
N	Número de estágios
P	Pressão
Q	Carga térmica
R	Constante universal dos gases
S	Somatório das frações
T	Temperatura
U	Vazão de retirada lateral de líquido
V	Vazão de vapor
W	Vazão de retirada lateral de vapor
x	Fração de líquido
y	Fração de vapor
z	Fração molar do componente na alimentação

Letras Gregas

α, β, π	Fases
μ	Potencial químico
γ	Coefficiente de fugacidade
ϕ	Coefficiente de fugacidade
θ	Constante

Subscritos

i	Componente i
j	Componente j ou Estágio j (j = 2, 3,..., N-1)
Comp1	Componente 1
Comp2	Componente 2
L	Líquido
V	Vapor
SOL	Solvente
F	Feed

Sobrescritos

–	Propriedade parcial molar
D1	Produto de Topo de C1
D2	Produto de Topo de C2
V	Vapor
L	Líquido
^	Propriedade do componente na mistura
0	Padrão
SAT	Saturado

Siglas e Definições

C1	Coluna Extrativa
C2	Coluna de Recuperação de Solvente
CS	Sequência Convencional
D1	Vazão do Produto de Topo de C1
D2	Vazão do Produto de Topo de C2

DMSO	Dimetilsulfóxido
DS	Design Otimizado
ELV	Equilíbrio Líquido Vapor
FL	Vazão de Líquido Lateral
FV	Vazão de Vapor Lateral
LMTD	Diferença de Temperatura Média Logarítmica
M1	Mistura Acetona-Metanol-Água
M2	Mistura Acetona-Metanol-DMSO
MESH	Conjunto de Equações de Balanço de Massa (M), Relações de Equilíbrio (E), Somatório de Frações Molares (S), Balanço de Energia (H)
M&S	Índice de correção Marshall e Swift
NF2	Prato de Alimentação de C2
NFAZEO	Prato de Alimentação do Azeótropo
NFL	Prato de Alimentação da Corrente de Líquido Lateral
NFV	Prato de Alimentação da Corrente de Vapor Lateral
NSOL	Prato de Alimentação do Solvente
OP	Operacionalmente Otimizada
PDS	Pré-Design Otimizado
QR	Carga Térmica do Refervedor
QR1	Carga Térmica do Refervedor de C1
QR2	Carga Térmica do Refervedor de C2
R1	Razão de Refluxo de C1
R2	Razão de Refluxo de C2
TCS	Sequência Termicamente Acoplada
S	Solvente
SEC	Consumo Específico de Energia
TAC	Custo Total Anual
TIC	Custo Total de Investimento
TOC	Custo Total de Operação
UNIQUAC	Universal Quasichemical

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E DESCRIÇÃO DO PROBLEMA	13
2. OBJETIVOS	15
3. CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS	16
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
4.1 DESTILAÇÃO EXTRATIVA	17
4.2 ACOPLAMENTO TÉRMICO DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO	20
4.3 OTIMIZAÇÃO DE DESIGN	22
5. MODELAGEM MATEMÁTICA	25
5.1 EQUILÍBRIO DE FASES	25
5.2 EQUAÇÕES MESH	28
5.3 ALGORITMO <i>INSIDE-OUT</i>	30
6. SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO	31
7. AVALIAÇÃO ECONÔMICA	37
7.1 CUSTO CAPITAL (TIC)	37
7.2 CUSTO OPERACIONAL (TOC)	40
8. ESTUDO DE CASO	42
8.1 ACETONA/METANOL/ÁGUA	42
8.2 ACETONA/METANOL/DMSO	45
9. DISCUSSÃO DE RESULTADOS	48
9.1 ANÁLISE DO EFEITO DA VARIAÇÃO DO DESIGN SOBRE O TAC	48
9.1.1 ACETONA/METANOL/ÁGUA	48
9.1.2 ACETONA/METANOL/DMSO	55
10. CONCLUSÕES	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

1. Introdução e Descrição do Problema

Problemas envolvendo o *design* de colunas de destilação, principalmente em sequências que fogem ao convencional, são enfrentados há muito tempo no cotidiano das indústrias de processos químicos (Caballero et al., 2015; Kiss e Suszwalak, 2012; Tututi-Avila et al., 2014; Wu et al., 2013). No caso da destilação extrativa, esta, amplamente empregada na separação de misturas azeotrópicas, não seria diferente. Motivados por dificuldades como a baixa eficiência termodinâmica e a necessidade de um alto consumo de energia, diversos pesquisadores têm trabalhado em implementações de alternativas de intensificação de processos.

O acoplamento térmico de colunas de destilação é uma das opções mais investigadas, sendo realizado através da interconexão de correntes vapor-líquido entre as duas colunas que são necessárias para realizar processos de destilação extrativa, de modo que a primeira é utilizada para quebrar o azeótropo (coluna extrativa) e a segunda para a recuperação do solvente (coluna de recuperação). Cada interconexão substitui um condensador ou um refeedor, o que tende a ocasionar uma potencial redução de custos.

A busca pelo modo mais adequado de se implementar um sistema de destilação extrativa termicamente acoplado, nasce do fato desse tipo de integração representar uma opção interessante para contornar problemas como o alto consumo de energia requerido por esses tipos de processos (Gutiérrez- Guerra et al., 2009; Long e Lee, 2013; Uwitonze et al., 2015).

Comparando-se ao sistema convencional de destilação extrativa (CS), há promessas de que o sistema termicamente acoplado (TCS) proporcione até 30% de redução no consumo de energia (Gutiérrez-Guerra et al., 2009; Kiss e Suszwalak, 2012; Triantafyllou e Smith, 1992). Por outro lado, alguns autores (Brito et al., 2016; Sun et al., 2014; Wu et al., 2013) têm apresentado resultados que contra argumentam sobre essa elevada economia na destilação extrativa. Entretanto, o foco destes trabalhos na comparação energética foi em termos de condições operacionais. Faz-se necessário assim complementar os estudos com relação à determinação de um *design* ótimo, tanto para configurações CS quanto para TCS.

Algumas opções têm sido adotadas na literatura para a determinação do *design* de configurações termicamente acopladas (Caballero e Grossmann, 2004; Caballero, 2015; Gutiérrez- Guerra et al., 2009; Long e Lee, 2013). O estudo desenvolvido por Gutiérrez- Guerra et al. (2009), afirma que o *design* ótimo em um acoplamento térmico é obtido quando a região de

exaustão da coluna de recuperação (C2) é transferida para a coluna extrativa (C1). Por outro lado, estudos mais recentes como o de Long e Lee (2013), otimiza sua configuração convencional em termos operacionais, e implementa uma TCS nas condições ótimas identificadas, mantendo fixo o número de estágios e a razão entre a vazão de solvente e a alimentação com o azeótropo. Mesmo não promovendo alterações em variáveis de *design* – como número de estágios e posições de alimentação das correntes – ou ao menos não deixando claro que as realiza, esses mesmos autores afirmam que a TCS obtida consiste no ótimo para o seu sistema termicamente acoplado.

Metodologias que são adotadas para a obtenção das configurações termicamente acopladas ainda geram questionamentos, uma vez que se observa o emprego de diversos métodos na tentativa de alcançar um *design* para essas configurações, que nem sempre repercutem na melhor alternativa. Diante disto, surge o questionamento de qual método seria adequado para se obter um *design* ótimo de sistemas convencionais e termicamente acoplados, além de quais variáveis podem ser otimizadas tanto em termos de *design* quanto operacionais.

Portanto, neste trabalho propõe-se um procedimento para a determinação do *design* ótimo para as configurações convencionais, e a partir destas, para as termicamente acopladas, que serão utilizadas na separação de dois sistemas: acetona/metanol/água (M1) e acetona/metanol/DMSO (M2). Para isso, tomou-se como base *designs* fixos apresentados na literatura.

A otimização em termos operacionais desse trabalho é baseada na análise do teor de solvente, mais especificamente, a composição da fase líquida do solvente na região extrativa, proposta inicialmente por Figueirêdo et al. (2015a, 2015b). Como adicional a este procedimento de otimização, analisou-se a influência da posição da alimentação do solvente, assim como a inclusão de uma nova especificação de base da coluna extrativa para as configurações TCS. Assim, determinando as condições ótimas operacionais, além da otimização das posições das alimentações e do número de estágios das colunas, determinou-se o melhor *design* tanto para a CS como para a TCS, de forma a minimizar o custo anual total (TAC) e do consumo específico (SEC).

Vale ressaltar que os dois sistemas avaliados se distinguem pelo solvente utilizado, o que torna possível analisar em quais proporções a escolha do solvente poderá interferir nos resultados obtidos, para a separação da mistura azeotrópica formada entre a acetona e o metanol.

2. Objetivos

Com base nesta problemática, este trabalho tem por objetivo desenvolver um procedimento de otimização em sistemas de destilação extrativa, tanto operacionalmente quanto de *design*, além do comparativo, em termos de desempenhos econômico e energético, de configurações convencional (CS) e termicamente acoplada (TCS).

Como estudo de caso foi utilizada a mistura azeotrópica acetona-metanol, utilizando dois solventes que posteriormente foram comparados entre si.

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

- Otimizar operacionalmente a CS e em seguida otimizar o *design*, para cada coluna;
- Otimizar operacionalmente a TCS e em seguida otimizar o *design*, para cada coluna;
- Comparar o desempenho das configurações em estudo, em termos de critérios econômicos – Custo Anual Total (TAC), Custo Operacional Total (TOC) e Custo de Investimento Total (TIC) – e energético – Custo Específico de Energia (SEC).

3. Contribuições Científicas

Esse trabalho alcançou melhorias de desempenho econômico e energético, para as configurações CS e TCS, quando comparadas com a literatura especializada. Para tal resultado, algumas etapas foram realizadas, resultando em importantes contribuições para a área.

As principais contribuições desse trabalho foram:

- A inclusão da localização da alimentação do solvente e das correntes intermediárias no procedimento de otimização proposto por Figueirêdo (2015a e 2015b), que resultou em uma melhor eficiência do método para o sistema em estudo;
- O desenvolvimento de um procedimento de otimização de *design* e operacional simultâneos, aplicado com sucesso em ambas as configurações em estudo.
- Explicitar o porquê da necessidade de verificação da viabilidade de configurações, comparando-as em condições otimizadas, tanto operacionalmente quanto em termos de *design*.

4. Revisão Bibliográfica

4.1. Destilação Extrativa

A destilação é o processo de separação mais utilizado na indústria química. Baseado na diferença entre as volatilidades relativas dos componentes, este processo de separação é capaz de separar os mais diferentes tipos de misturas. Entretanto, para a separação de misturas azeotrópicas ou que apresentam pontos de ebulição próximos, um sistema de destilação convencional torna-se inviável. Para estes sistemas, algumas técnicas não convencionais estão disponíveis, dentre estas: a pervaporação, a destilação *pressure swing*, a destilação azeotrópica e a destilação extrativa (Kiss, 2013).

Na destilação extrativa típica, um terceiro componente miscível à mistura e com ponto de ebulição elevado é adicionado, alterando a volatilidade relativa dos componentes e facilitando a separação. O terceiro componente normalmente é denominado de solvente. A escolha adequada do solvente é baseada num detalhado conhecimento da mistura a ser separada e é essencial, pois afeta a viabilidade e eficiência destes processos (Gorák e Olijuc, 2014).

Uma grande aplicação do processo de destilação extrativa é a separação da mistura acetona-metanol, duas importantes substâncias utilizadas como solventes ou reagentes em química orgânica. A maior dificuldade desse processo é a existência de um azeótropo em concentração molar de acetona de aproximadamente 77,6%, à 1atm. Luyben (2008) analisou o efeito de diversos solventes sobre a separação dessa mistura, entre estes, água e dimetilsulfóxido (DMSO). A Figura 4.1 mostra o efeito causado pelo uso de um solvente, no caso DMSO, na curva de equilíbrio líquido-vapor desse sistema, eliminando o azeótropo. O autor chegou à conclusão de que o uso do DMSO além de alcançar melhores resultados econômicos para sequências convencionais de destilação extrativa, também apresentou uma melhor controlabilidade dinâmica.

Um processo de destilação extrativa utiliza duas colunas de destilação. Na primeira coluna acontece o contato entre o solvente e a mistura inicialmente alimentada ocorrendo a quebra do azeótropo, enquanto a segunda coluna é utilizada para a recuperação do solvente usado no processo. A Figura 4.2 mostra o fluxograma de um processo de destilação extrativa usado no processo de separação da mistura acetona-metanol.

Figura 4.1 – Influência do solvente DMSO sobre a curva de equilíbrio líquido-vapor para o sistema acetona-metanol.

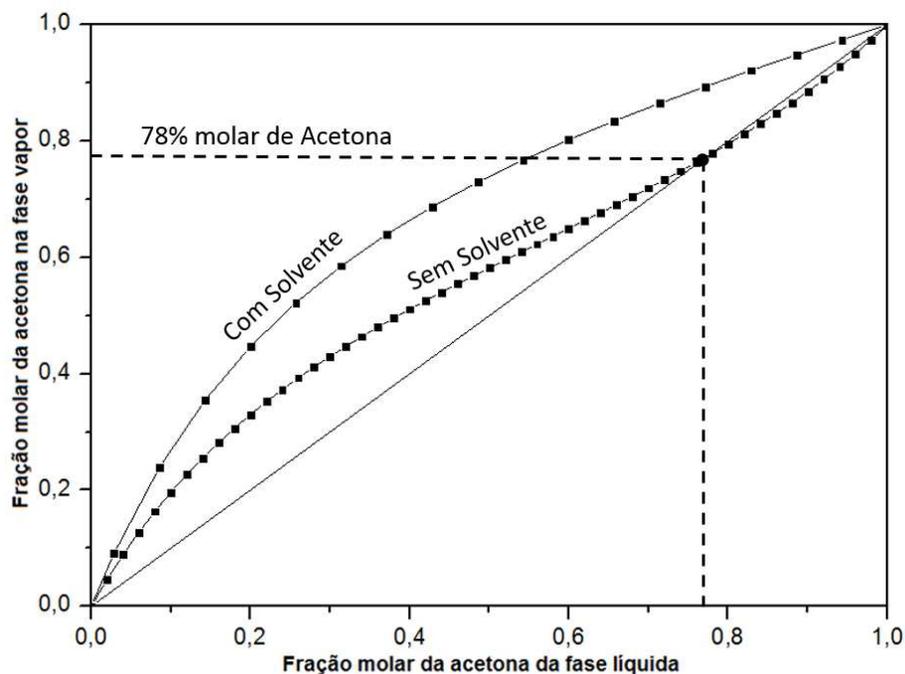
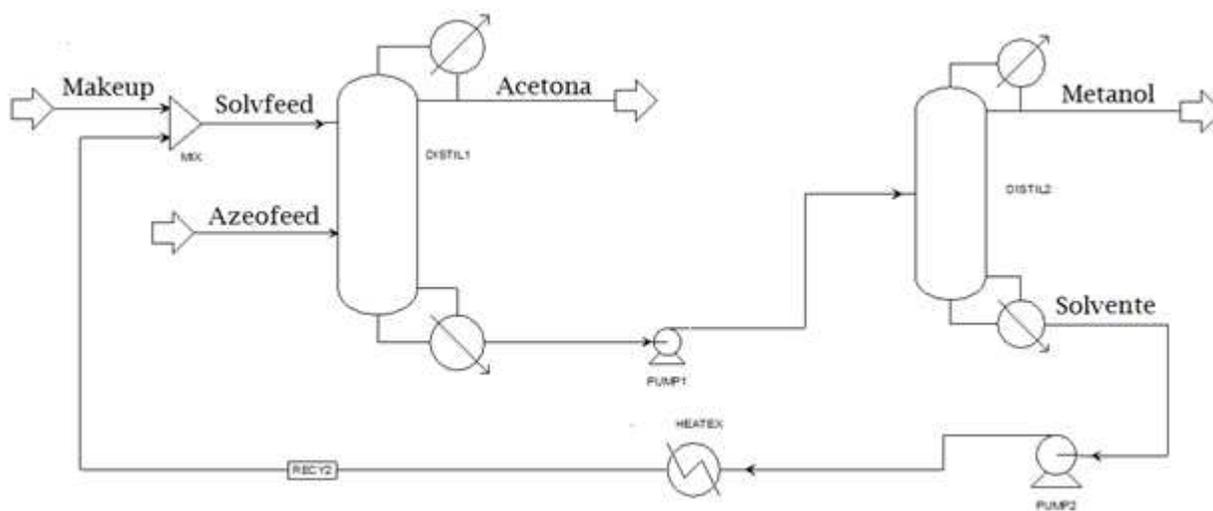


Figura 4.2 – Fluxograma do processo de separação da mistura acetona-metanol via destilação extrativa.

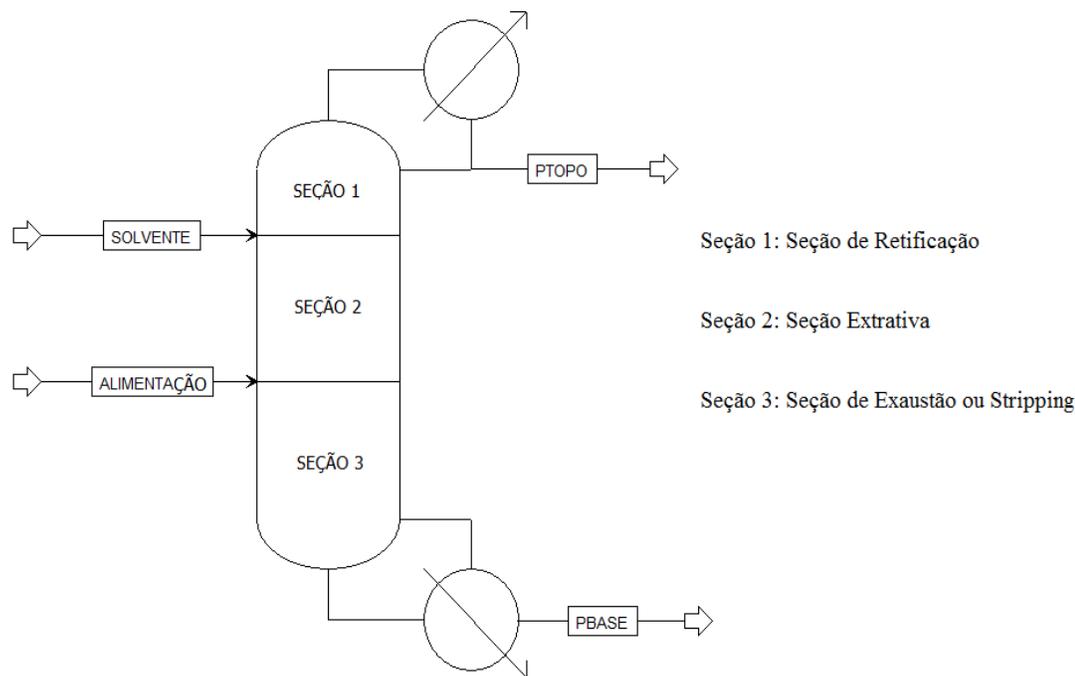


O solvente é adicionado acima da alimentação da mistura azeotrópica, mais precisamente alguns estágios abaixo do topo da coluna, garantindo a presença do mesmo com boa concentração

por toda a sua extensão. A interação com o solvente altera a volatilidade relativa da mistura acetona-metanol, possibilitando a sua separação. A acetona, componente mais volátil, é retirada no topo da coluna extrativa, enquanto pela base sai uma mistura dos componentes mais pesados que alimenta a coluna de recuperação de solvente. O solvente recuperado é realimentado na coluna extrativa garantindo uma perda mínima do mesmo.

Uma coluna de destilação extrativa é dividida em três seções de separação como mostrado na Figura 4.3. A seção de retificação está localizada acima da entrada de solvente e é responsável por impedir que o mesmo chegue ao topo da coluna. A seção extrativa corresponde à parte intermediária, entre a entrada de solvente e a alimentação, nesta região ocorre a separação da mistura binária inicial, sendo o componente intermediário arrastado pelo solvente. Logo abaixo da alimentação encontra-se a seção de exaustão ou *stripping*, onde o componente mais leve é removido do produto de base.

Figura 4.3 – Seções de uma coluna de destilação extrativa.



Os processos de destilação, em geral, apresentam elevado consumo de energia devido a sua baixa eficiência termodinâmica e são alvo de inúmeros estudos que buscam minimizar tal comportamento. Nesse contexto, surgem os processos de intensificação que vêm ganhando cada

vez mais espaço na engenharia de processos químicos, principalmente devido a conscientização da sociedade em relação aos escassos recursos energéticos (Huang, 2007; Kiss, 2013). Atualmente, a intensificação de processos através de acoplamento térmico entre duas colunas (TCS) é uma das alternativas mais promissoras para a redução do consumo energético de processos de destilação (Asprion e Kaibel, 2010), incluindo a destilação extrativa.

4.2. Acoplamento Térmico de Colunas de Destilação

O primeiro aparato a utilizar os conceitos de acoplamento térmico de colunas de destilação foi proposto por Wrigth em 1947, embora a base teórica tenha sido desenvolvida apenas em 1965 por Petlyuk, que destacou ainda mais o potencial de redução de energia que essa estratégia pode trazer às configurações convencionais (Brito, 2014; Caballero, 2012).

Um sistema de destilação termicamente acoplado é obtido por meio da aplicação de interligações líquido-vapor entre duas colunas, cada interligação substitui um condensador ou um refeedor, o que pode representar uma contenção de gastos com capital de investimento. Além disso, se uma pesquisa adequada às condições de operação for realizada, é possível alcançar economias de energia significativas em relação a esquemas convencionais (Gutiérrez-Guerra et al., 2009).

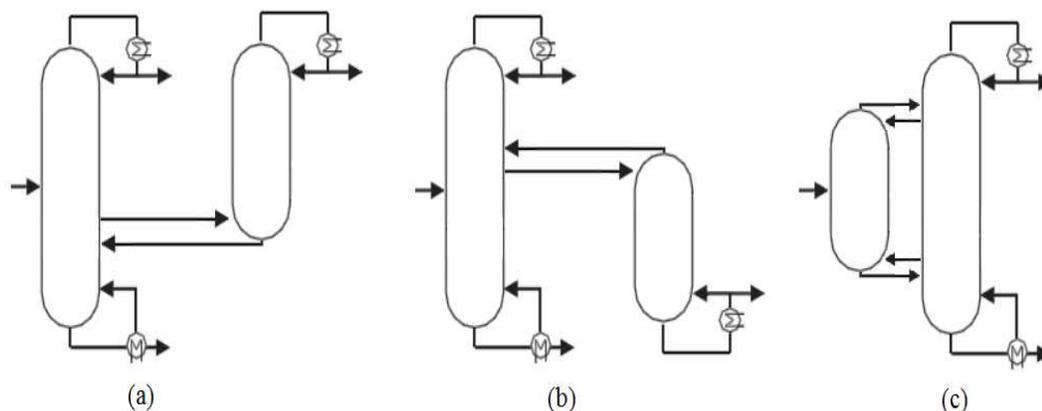
Outro ponto positivo da utilização de sistemas termicamente acoplados é relatado por Gutiérrez-Guerra et al. (2009). Segundo esse autor a otimização adequada de um arranjo termicamente acoplado deve ser suficiente para evitar o efeito *remixing*, um dos principais responsáveis pela ineficiência termodinâmica em sequências convencionais de destilação. O efeito *remixing* é caracterizado pelo alcance de um máximo de composição, em algum ponto da coluna, pelo componente com ponto de ebulição intermediário, seguido pelo decréscimo, ocasionado pela não remoção do mesmo (Triantafyllou e Smith, 1992). Esse efeito vai exigir mais energia para separar novamente o componente de volatilidade intermediária. Porém esse fato foi contestado por Brito (2014) que encontrou em suas simulações efeitos contrários aos citados por Gutiérrez-Guerra et al. (2009). Os resultados de Brito (2014) apontaram para configurações convencionais menores efeitos *remixing* e conseqüentemente maiores eficiências termodinâmicas, em relação a configurações termicamente acopladas.

Sistemas de colunas termicamente acopladas podem apresentar acoplamento parcial, com substituição de um refeedor ou condensador, ou total, onde tanto um refeedor quanto um

condensador são poupados. Pode-se citar as principais configurações que são obtidas a partir de sequências convencionais:

1. Na sequência convencional direta o componente mais volátil sai pelo topo da primeira coluna, enquanto os produtos menos voláteis saem pela base e seguem para uma segunda coluna onde serão separados. Esta sequência resulta em um acoplamento térmico parcial com retificador lateral, que consiste em uma coluna principal ligada termicamente, por uma interconexão líquido-vapor, a outra coluna que tem somente uma seção de retificação. Esta configuração faz uso de um refeedor e dois condensadores (Figura 4.4a).
2. A sequência convencional indireta, onde a primeira coluna separa o componente menos volátil que deixa sua base, enquanto os componentes mais voláteis seguem para uma segunda coluna, dá origem a um acoplamento térmico parcial com *stripper* lateral, constituído por uma coluna principal interligada a outra coluna lateral, onde há somente a seção de exaustão. Neste caso, aplicam-se dois refeedores e um condensador (Figura 4.4b).
3. Além dessas configurações, também existem as colunas com acoplamento térmico total, a exemplo da coluna de Petlyuk, em que uma coluna principal é ligada, por duas interconexões líquido-vapor, a uma coluna pré-fracionadora. Para esta configuração, apenas um refeedor e um condensador são necessários (Figura 4.4c).

Figura 4.4 – Principais configurações de colunas termicamente acopladas. (a) Acoplamento Parcial com Retificador Lateral; (b) Acoplamento Parcial com *Stripper* lateral; (c) Acoplamento Total (Coluna de Petlyuk).



O maior número de trabalhos publicados sobre acoplamento térmico de colunas de destilação, tem como foco a separação de misturas ternárias, porém, o uso dessa tecnologia em destilação extrativa vem despertando cada vez mais interesse.

Gutiérrez-Guerra et al. (2009) publicaram o primeiro trabalho que utilizou o acoplamento térmico de colunas em destilação extrativa. Esse trabalho teve como foco o desenvolvimento de um procedimento de otimização de *design* que minimizasse o consumo energético e o custo anual total de sequências termicamente acopladas. Como resultado os autores alcançaram economia no consumo de energia na faixa de 20 a 30%, quando comparado a sequências convencionais. Porém, alguns autores já apresentam trabalhos com resultados bem diferentes, questionando todo esse benefício econômico creditado ao processo de acoplamento térmico (Brito et al., 2016; Sun et al., 2014; Wu et al., 2013). A justificativa de Cordeiro (2016) foi que a falta de um procedimento de otimização que forneça o ótimo global pode resultar em comparativos equivocados, beneficiando a escolha de uma configuração sobre a outra.

Nos últimos anos a publicação de trabalhos relacionados ao uso de acoplamento térmico vem se intensificando, com destaque para a minimização do custo anual e do consumo energético a partir de *designs* otimizados (Anokhina e Timoshenko, 2015; Brito et al. 2016; Errico et al., 2014; Wu et al., 2013).

4.3.Otimização de *Design*

A otimização de processos de destilação extrativa geralmente está baseada na escolha do solvente adequado para um determinado sistema, além da determinação das condições operacionais ótimas, realizada a partir de procedimentos como o proposto por Figueirêdo et al. (2015b). Segundo Caballero (2015) a otimização de colunas de destilação envolve ainda a seleção do número de estágios e a localização das correntes de alimentação, sendo estas, etapas fundamentais para se atingir um *design* economicamente viável (Yuan et al., 2015).

Ao iniciar um estudo em torno do *design* de processos dessa natureza, é comum que se tenha como ponto de partida uma configuração convencional. Dessa forma, o *design* é primeiramente otimizado para um caso tomado como base, para em seguida ser obtido o de configurações alternativas, como as termicamente acopladas.

Segundo Brito (2014), a técnica de otimização Programação Não Linear Inteira Mista (MINLP) é uma das estratégias mais difundida na busca pelo *design* ótimo de um sistema de destilação extrativa. Porém, este método apresenta inconvenientes como o fato de possuir convergência local, o que dificulta muito a busca pelo ponto ótimo. Além de apresentar problemas de convergência numérica, necessitar de boas estimativas iniciais e requerer um elevado esforço computacional.

Para Anokhina e Timoshenko (2015), uma das primeiras ações que devem ser tomadas durante a realização da otimização de um *design*, é a identificação de todas as configurações alternativas possíveis. Garantindo que, apesar de determinados arranjos não repercutirem em economias significativas, seja possível promover uma varredura de todo um espaço de busca.

Configurações envolvendo até mesmo mais do que duas colunas em processos de destilação extrativa, também vêm passando pela otimização de *design*. Um exemplo disso é o trabalho desenvolvido por An et al. (2015), que utiliza a combinação de uma coluna de pré-concentração com uma de destilação extrativa, além obviamente, da coluna de recuperação do solvente. Nesse caso, os autores realizam a variação do número de estágios de cada coluna por vez, de modo que para cada número de estágios avaliado, se varia as vazões de destilado e a razão de refluxo a fim de se determinar valores ótimos de TAC, carga térmica e vazão de solvente.

Somado a estas etapas, Errico et al. (2014) se vale da utilização de um método de *design* sequencial (SDM) para sistematizar o modo de escolha do que seria a melhor alternativa entre as disponíveis. Tal método está baseado na correspondência observada entre o funcionamento das seções das colunas alternativas e de uma coluna simples.

Tutuli-Ávila et al. (2014) obtêm o *design* da TCS inicialmente através de um procedimento de analogia de seções com um sequencia convencional de destilação extrativa, seguido de um procedimento de otimização utilizando algoritmo genético em conjunto com o simulador de processos *Aspen Plus*[®], que determina a estrutura dos pratos de cada coluna, o prato das correntes de interconexão e as condições de operação para minimizar o TAC. Em suas conclusões o autor relata economias em torno de 12% para a configuração termicamente acoplada, tanto em relação ao capital quanto ao consumo energético.

Como citado anteriormente, Long e Lee (2013) propuseram o rearranjo de uma sequência convencional para um processo termicamente acoplado mantendo o número de estágios de ambas as colunas fixo. Tal decisão pode ser justificada diante do objetivo de se evidenciar o impacto que

a estrutura existente já sofreria, em termos econômicos. Os autores apresentam reduções em torno de 13% para a mistura acetona-metanol e de 32% para a mistura heptano-tolueno. Entretanto, não demorou muito para que os mesmos notassem (Long e Lee, 2014) que apesar da aplicação de *retrofit* em seqüências termicamente acopladas de plantas de destilação extrativa e azeotrópica resulte em uma considerável redução de custos operacionais, as conclusões são insipientes e mais estudos são necessários.

Wu et al. (2013) realizam a transição da sua configuração CS para a TCS, assim como Long e Lee (2013), através de um *retrofit*, mantendo constante o número de estágios para as duas colunas da configuração. Analisando três sistemas distintos, os autores chegam a conclusão de que nem sempre a configuração TCS é a opção mais vantajosa sobre a CS. Segundo os autores, a escolha da configuração dependerá do ponto de ebulição do solvente utilizado no processo de destilação extrativa. Essa conclusão foi alcançada após observarem que o uso de solventes com pontos de ebulição bastante distintos na separação do sistema acetona-metanol resultou em conclusões opostas sobre a melhor configuração. Para os autores, a escolha de um solvente que permita a aplicação de um único tipo de vapor em ambas as colunas do sistema de destilação extrativa convencional, torna o acoplamento térmico uma opção mais vantajosa.

5. Modelagem Matemática

5.1. Equilíbrio de Fases

Segundo Van Ness *et. al.* (2005) um sistema está em equilíbrio quando sobre o mesmo não ocorre modificações macroscópicas em relação ao tempo. Na termodinâmica, onde a atenção fica concentrada sobre uma quantidade determinada de matéria, isso significa que, com o passar do tempo, não ocorre modificações nas propriedades das substâncias.

As equações de equilíbrio líquido-vapor para um sistema fechado à temperatura (T) e pressão (P) constantes, são dadas pela igualdade das temperaturas, das pressões e dos potenciais químicos (μ_i) para todos os componentes em ambas as fases, conforme mostram as Equações 5.1, 5.2 e 5.3.

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\pi \text{ (Equilíbrio térmico)} \quad (5.1)$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\pi \text{ (Equilíbrio mecânico)} \quad (5.2)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \text{ (Equilíbrio químico)} \quad (5.3)$$

Onde i representa os componentes e $\alpha, \beta, \dots, \pi$ representam as fases de equilíbrio.

Porém, o potencial químico não é uma grandeza absoluta, e os valores numéricos são difíceis de relacionar com as quantidades físicas mais facilmente compreendidas. Além disso, o potencial químico tende a menos infinito quando a pressão se aproxima de zero, o que não o favorece para cálculos de equilíbrio. Outra forma igualmente útil de representá-lo é facilmente deduzida a partir da premissa que $\mu_i = \bar{G}$, onde \bar{G} é a energia livre de Gibbs parcial molar, a relação pode então ser escrita como apresentado na Equação 5.4:

$$d\mu_i = RT d \ln \hat{f}_i \text{ (T constante)} \quad (5.4)$$

A integração resulta em (Equação 5.5):

$$\mu_i = RT \ln \hat{f}_i + \theta_i \quad (5.5)$$

onde θ é uma constante que depende apenas da temperatura.

Uma vez que todas as fases estão na mesma temperatura, segundo apresentado na Equação 5.6:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (5.6)$$

A Equação 5.7 apresenta para as fases líquido e vapor

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (5.7)$$

A Equação 5.7 mostra que para cada componente na mistura, o equilíbrio termodinâmico é alcançado quando as fugacidades do líquido e do vapor são iguais. Esta equação tem uma maior utilidade prática na resolução dos problemas de equilíbrio de fases.

No entanto para utilizar as Equações 5.6 e 5.7, é necessário representar f em termos de variáveis de estado mensuráveis. As fugacidades podem ser expressas em termos de coeficientes de fugacidade nas fases vapor ($\hat{\phi}_i^v$) e líquida ($\hat{\phi}_i^l$), conforme Equações 5.8 e 5.9.

Fase vapor:

$$\hat{f}_i^v = \hat{\phi}_i^v y_i P \quad (5.8)$$

Fase líquida:

$$\hat{f}_i^l = \hat{\phi}_i^l x_i P^{SAT} \quad (5.9)$$

Porém, na fase líquida a fugacidade é mais comumente expressa em função do coeficiente de atividade (γ_i), Equação 5.10:

$$\hat{f}_i^l = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (5.10)$$

Para pressões moderadas f_i^0 é geralmente considerado como sendo a pressão de vapor saturado P_i^{SAT} (Equação 5.11):

$$\hat{f}_i^l = \gamma_i x_i P_i^{SAT} \quad (5.11)$$

Estas equações podem ser combinadas para se obter uma expressão para a constante de equilíbrio K_i , apresentado na Equação 5.12:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\hat{\phi}_i^l}{\hat{\phi}_i^v} \quad (5.12)$$

O valor de K mede a tendência que o componente i tem de vaporizar. Essa expressão é a base para os cálculos de equilíbrio líquido-vapor baseados em equações de estado. Alternativamente (Equação 5.13):

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{SAT}}{\hat{\phi}_i^v P} \quad (5.13)$$

Para cálculos baseados em modelos do coeficiente de atividade da fase líquida. A pressões moderadas a Equação 5.13 é escrita como apresentado na Equação 5.14:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{SAT}}{P} \quad (5.14)$$

Quando a fase líquida se comporta como uma solução ideal, essa expressão é simplificada para a Equação 5.15, conhecida como a Lei de *Raoult*:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^{SAT}}{P} \quad (5.15)$$

Existem diversas correlações disponíveis para relacionar pressão de vapor à temperatura (exemplo, equação de Antoine), coeficiente de atividade à composição e temperatura (exemplos, equação de Wilson, UNIQUAC e NRTL) e coeficiente de fugacidade à mistura, pressão e temperatura (exemplos, equações de estado de Peng-Robinson e Redlich-Kwong), cada uma dessas equações apresentam restrições que direcionam seletivamente a sua aplicabilidade.

Outro conceito bastante útil no estudo de um processo de destilação é a volatilidade relativa (α_{ij}), medida pela razão entre as constantes de equilíbrio, K, de dois componentes. Para sistemas que seguem a lei de Raoult, temos o apresentado na Equação 5.16:

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{P_i^{SAT}}{P_j^{SAT}} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \quad (5.16)$$

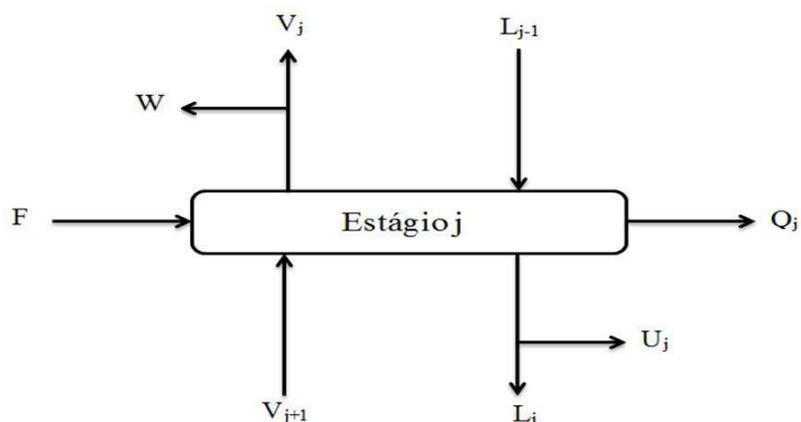
A volatilidade relativa representa, de maneira simples, a facilidade ou dificuldade de separação entre os componentes i e j. Altos valores da volatilidade relativa sugerem baixa dificuldade em separar os componentes envolvidos na mistura.

5.2. Equações MESH

Modelos matemáticos de colunas de destilação podem ser classificados de duas maneiras, dependendo do seu grau de detalhamento. Se possuírem predição de composição, temperatura e vazões para cada prato, são chamados de modelos rigorosos. Se são compostos por uma descrição global da coluna utilizando um menor número de variáveis, baseados em algum tipo de interpolação, são ditos modelos reduzidos (Fletcher e Mortin, 2000). Neste trabalho, será desenvolvido um modelo rigoroso, prato-a-prato, assumindo que as fases, líquido e vapor, estão em equilíbrio termodinâmico. O esquema de um prato, utilizado no desenvolvimento do modelo, é mostrado na Figura 4.1.

As expressões que descrevem o modelo matemático para uma coluna de destilação, formam um conjunto de equações básicas: balanços de massa (M), as relações de equilíbrio (E), o somatório das frações molares (S) e balanços de energia (H). Estas equações são normalmente designadas de equações MESH.

Figura 5.1 – Estágio de equilíbrio genérico.



Na modelagem matemática a seguir, os estágios são numerados em ordem crescente de cima para baixo. O esquema para este prato contempla todas as possibilidades possíveis: entrada de alimentação (F_j), retirada lateral na fase líquida (U_j) ou na fase vapor (W_j), correntes líquida e vapor entrando ou deixando o estágio (L_j , V_j , L_{j-1} e V_{j+1}), além da energia que pode estar sendo transferida para o prato ou a partir dele ($-Q$ ou $+Q$, respectivamente).

Para cada corrente entrando ou saindo do estágio j , está associado determinado número de propriedades: vazão (V , L e F), entalpia (h), temperatura (T), pressão (P) e composição (x , y e z).

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

$$M_{i,j} = L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} + F_jz_{i,j} - (L_j + U_j)x_{i,j} - (V_j + W_j)y_{i,j} = 0 \quad (5.17)$$

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

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} = 0 \quad (5.18)$$

Somatório das frações molares em cada estágio j (S)

$$(S_y)_j = \sum_{i=1}^c y_{i,j} - 1 = 0 \quad (5.19-a)$$

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^c x_{i,j} - 1 = 0 \quad (5.19-b)$$

Balanços de energia em cada estágio j (H)

$$H_{i,j} = L_{j-1}h_{L,j-1} + V_{j+1}h_{V,j+1} + F_jh_{F,j} - (L_j + U_j)h_{L,j} - (V_j + W_j)h_{V,j} - (ou +)Q_j = 0 \quad (5.20)$$

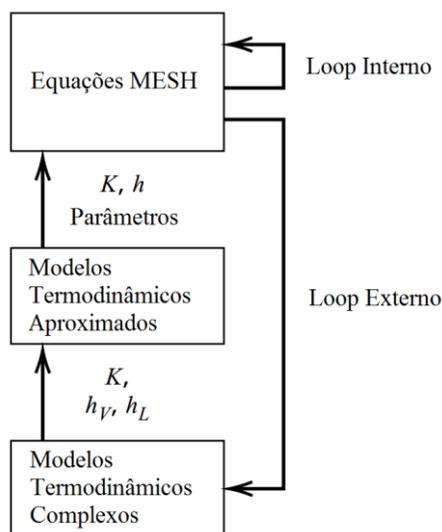
Considerando que as condições de alimentação são conhecidas, assim como a retirada ou entrada, e também o perfil de pressão ao longo da coluna, haverá $(2C + 3)N$ equações e $(2C + 3)N$ variáveis, onde C é a número de componentes e N o número de estágios. Normalmente, o valor das cargas térmicas do refeedor e condensador não são conhecidas (Q_r e Q_c , respectivamente). O número de graus de liberdade do sistema é, portanto, igual a dois.

5.3. Algoritmo *Inside-Out*

O algoritmo *Inside-Out* foi desenvolvido por Boston e Sullivan (1974), motivados em superar as limitações encontradas nos métodos existentes. Tornou-se um dos métodos mais populares, devido aos bons resultados apresentados em problemas de destilação multicomponente, seja a mistura ideal ou não ideal, e sua capacidade de ser aplicado à maioria das colunas de destilação existentes, sem necessariamente exigir estimativas iniciais precisas.

O método *Inside-Out* consiste de dois loops onde são usados dois tipos de modelos: um modelo simples e aproximado usado para a convergência do *loop* interno (*loop Inside*) e um modelo rigoroso utilizado nas iterações do *loop* externo. As equações MESH são resolvidas no interno, enquanto no externo são calculadas as propriedades físicas, tais como, constantes de equilíbrio e entalpias. Os resultados do *loop* externo são enviados para o interno que usa as propriedades calculadas (no *loop* externo) para uma iteração da solução das equações MESH (o *default* é usar o método de Broyden). Os resultados do *loop* interno são enviados para o *loop* externo para cálculo das propriedades. Este ciclo é repetido até que a convergência seja alcançada. A figura 5.2 mostra um esquema simplificado do método *Inside-Out*.

Figura 5.2 – Esquema do método *Inside-Out*.



Fonte: Adaptado de Seader e Henley, 2010.

6. Simulação e Otimização

Ao considerar que estão sendo realizados estudos em torno das configurações mais utilizadas no processo de destilação extrativa (CS e TCS), com seus fluxogramas apresentados nas Figuras 6.1 e 6.2, respectivamente, ambos os arranjos são compostos por uma coluna extrativa (C1) e uma coluna de recuperação de solvente (C2). Na coluna C1 são alimentados o solvente e a mistura azeotrópica, esta coluna é responsável por proporcionar o contato entre esses dois componentes, resultando na quebra do ponto de azeotropia e conseqüentemente facilitando a separação da mistura. A coluna C2 é encarregada de recuperar o solvente utilizado no processo, para que o mesmo possa ser reutilizado. No caso desse estudo, a TCS tem o refeedor da coluna C2 removido, se tornando a principal diferença entre as configurações.

Figura 6.1 – Sequência convencional para destilação extrativa.

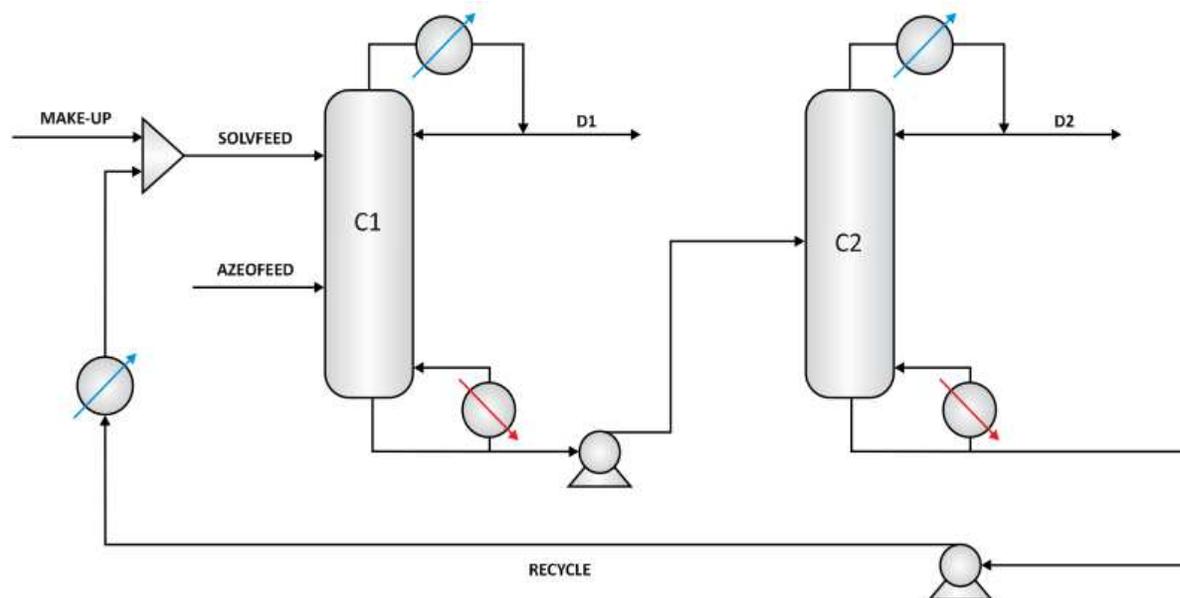
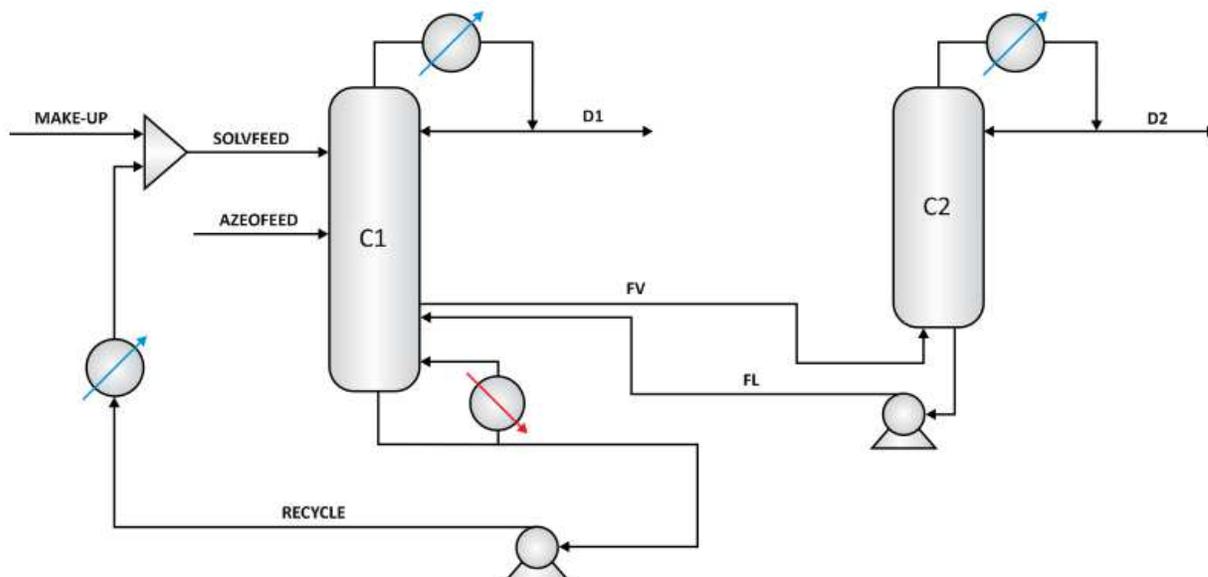


Figura 6.2 – Sequência termicamente acoplada para destilação extrativa.



Os fluxogramas foram montados na plataforma Aspen[®], e o bloco *Radfrac* foi utilizado para simular as colunas. O modelo UNIQUAC foi adotado para a representar a não idealidade da fase líquida no equilíbrio líquido-vapor (ELV) em todos os sistemas, o mesmo utilizado na literatura de referência.

Na abordagem apresentada por Figueirêdo et al. (2015a e 2015b), se avalia o teor de solvente ao longo da coluna de destilação extrativa, o qual é usado como uma nova variável de análise do processo. Tal procedimento será utilizado por garantir que para cada composição de solvente no prato de alimentação do mesmo, existe apenas uma combinação entre as duas principais variáveis que ditam a viabilidade de separação e de custos no processo de destilação extrativa: a razão de refluxo (R) e a vazão de solvente (S), as quais são capazes de atender o teor de solvente que proporcionará o menor TAC e o menor SEC para o processo.

Na primeira etapa do procedimento, para obtenção do teor de solvente e dos produtos com especificações desejadas, foi usada a ferramenta *Design Spec/Vary* do Aspen Plus[®]. Para a coluna C1, as restrições consideradas foram a pureza do componente mais volátil no topo da coluna (x_{comp1}^{D1}), sua fração recuperada (Rec_{comp1}^{D1}) e o teor de solvente no prato de alimentação do solvente (x_{sol}^{NFSOL}). Para a coluna C2, definiu-se a restrição da pureza do componente intermediário no topo da coluna (x_{comp2}^{D2}) e sua fração recuperada (Rec_{comp2}^{D2}). Para alcançar as restrições da coluna C1, as variáveis manipuladas na coluna extrativa foram a razão de refluxo (R1), a vazão de

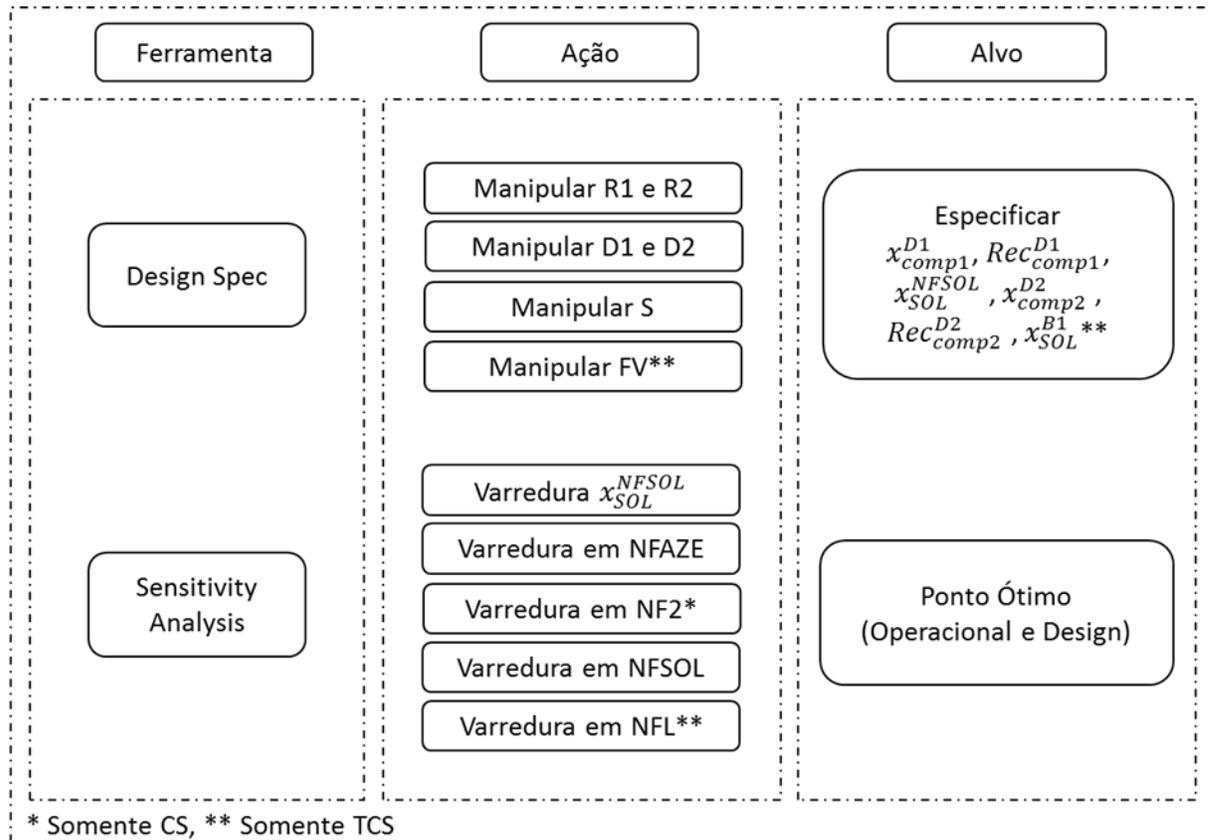
solvente (S) e a vazão de destilado (D1). Enquanto isso, para coluna C2, as variáveis manipuladas foram a razão de refluxo (R2) e a vazão de destilado (D2), no caso da configuração CS. Para a configuração TCS, a inclusão da corrente de vapor lateral (FV) fornece um grau de liberdade a mais na coluna C1, possibilitando a manipulação dessa corrente para se obter uma composição máxima de solvente na base dessa coluna. Porém, devido à ausência do refeedor, o grau de liberdade da coluna C2 diminui e apenas como restrição tem-se a pureza do componente intermediário no topo da coluna (x_{comp2}^{D2}), sendo a razão de refluxo (R2) a variável manipulada.

Na segunda etapa, usando a ferramenta Sensitivity Analysis do Aspen® foi realizada uma varredura nas seguintes variáveis: teor do solvente em C1 (x_{SOL}^{NFSOL}), posição do prato de alimentação do azeótropo (NFAZE), e a posição do prato de alimentação da coluna C2 (NF2) para a CS. Na TCS, uma análise adicional é realizada para determinar o melhor prato para a interligação líquido-vapor, na qual é varrido a posição de alimentação da corrente de líquido da interligação (NFL), considerada nesse trabalho igual à posição da corrente lateral de vapor (NFV). O intervalo para análise de sensibilidade destas variáveis foi definido baseado na convergência das simulações, que depende essencialmente da obediência das restrições estabelecidas para cada coluna.

Adicionalmente ao procedimento descrito acima, a posição do estágio de alimentação do solvente (NFSOL) também foi adicionada como variável passível de otimização. Para a inclusão do NFSOL na análise de sensibilidade, é necessário a criação de um “*calculator*” que deve ser executado antes do bloco da coluna extrativa. Esse *calculator* tem a função de atualizar o estágio especificado no *design spec*, referente ao teor de solvente, para que o mesmo seja igual ao estágio de alimentação de solvente selecionado na análise de sensibilidade.

A Figura 5.3 apresenta as etapas desse procedimento o qual permite a obtenção de configurações com as variáveis operacionais e de posições (NFAZEO, NF2, NFL e NFSOL) otimizadas, chamado de bloco de procedimento operacional. Após essas etapas a configuração denominada operacionalmente otimizada (OP) é obtida e corresponde ao caso base deste trabalho.

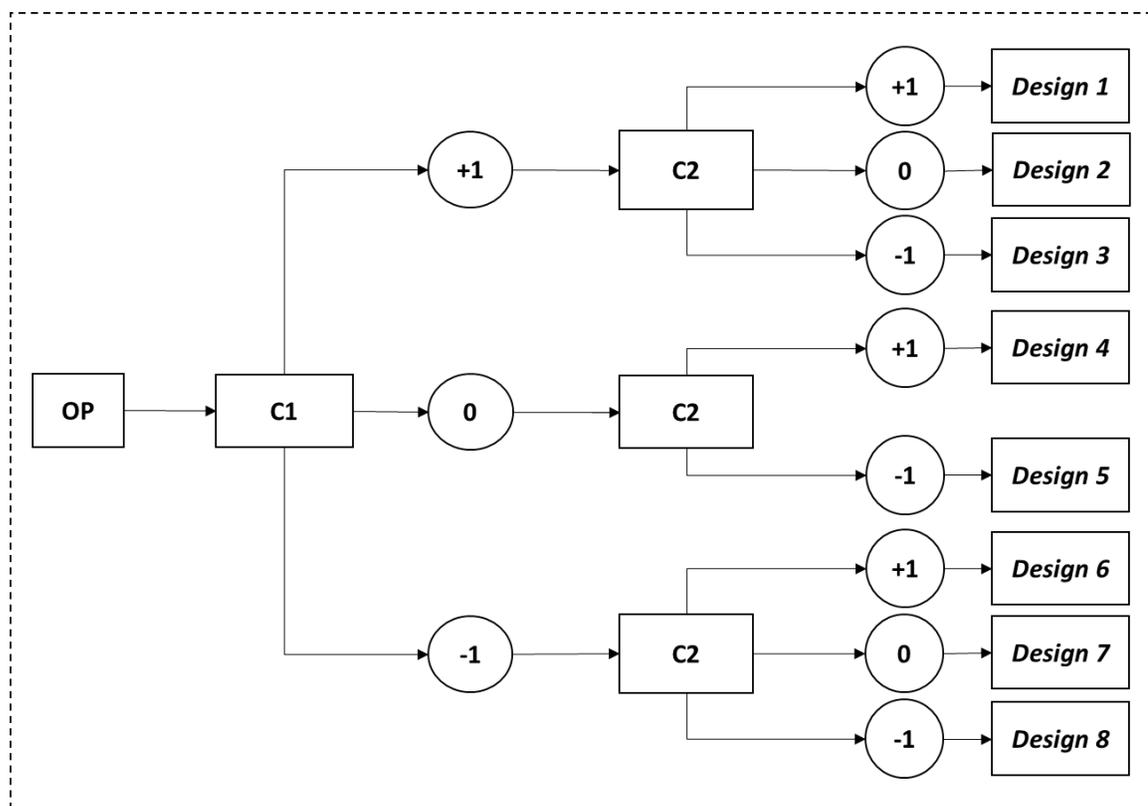
Figura 6.3 – Procedimento de otimização operacional.



Vale salientar que essas etapas são realizadas para um número fixo de estágios nas colunas extrativa e de recuperação. A seguir é apresentada uma continuação desse procedimento, o qual consiste em um método iterativo desenvolvido para determinar, também, o design ótimo das configurações em estudo.

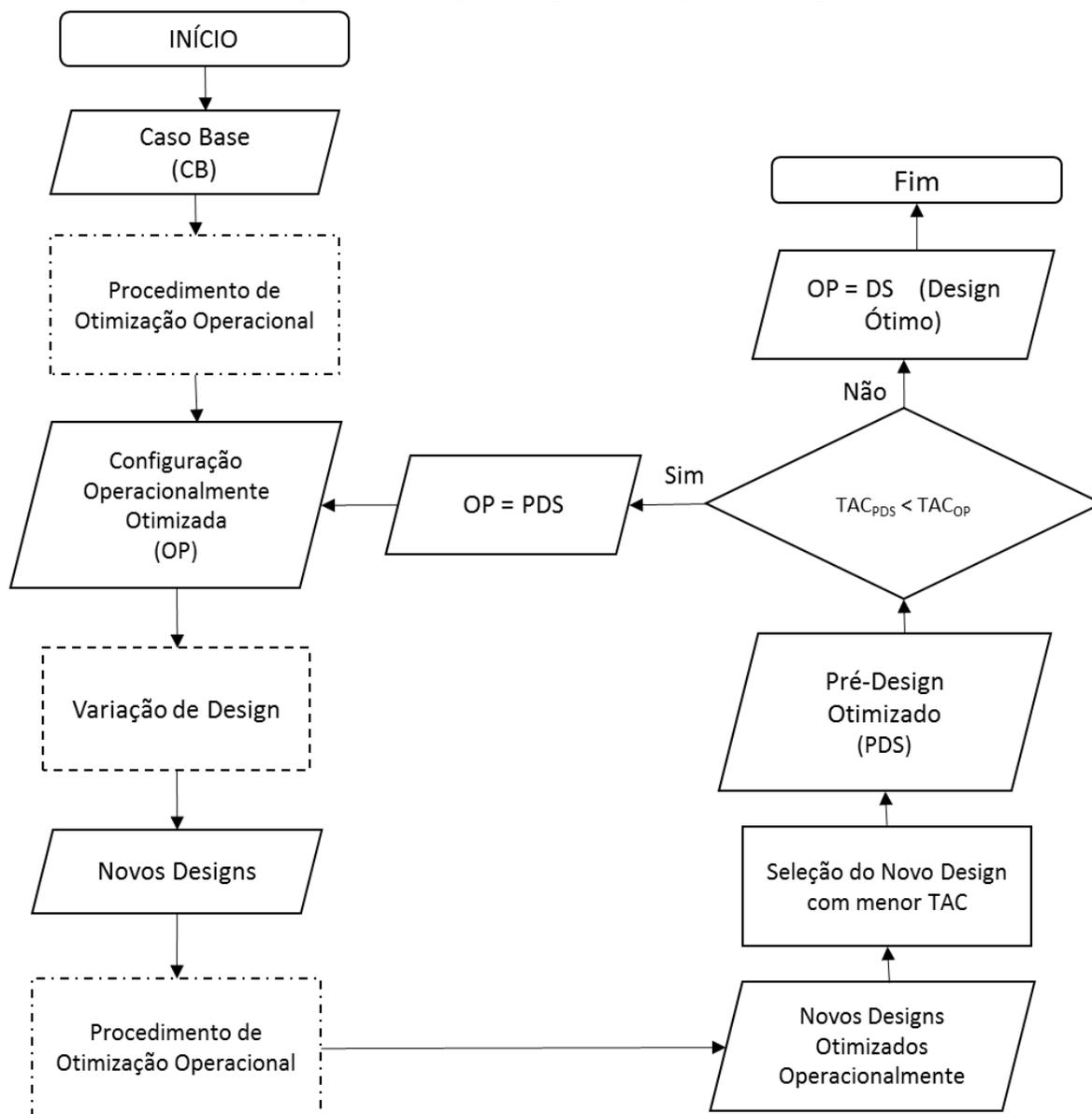
Para a determinação do *design* ótimo, são realizadas as seguintes etapas:

1. A configuração operacionalmente otimizada (OP), descrita anteriormente, é obtida conforme as etapas da Figura 6.3;
2. Através do aumento (+1), redução (-1) e manutenção (0) do número de estágios nas colunas C1 e C2, são gerados oito novos designs por loop, conforme o esquema da Figura 6.4;

Figura 6.4 – Bloco variação de *design*.

3. Cada novo *design* é otimizado utilizando o procedimento realizado na etapa 1;
4. Depois de otimizar os novos *designs*, seleciona-se o arranjo que apresentou o menor valor do TAC, o qual passa a ser denominado de Pré-*Design* Otimizado (PDS).
5. A configuração PDS é comparada à configuração OP, em termos de TAC. Se PDS apresentar um valor de TAC menor que OP, este assume o valor de OP e o procedimento retorna à etapa 2. Se não, o *design* otimizado é obtido e OP passa a ser chamado de *Design* otimizado (DS). A Figura 6.5 apresenta o algoritmo utilizado nessa etapa.

Figura 6.5 – Algoritmo para obtenção do design otimizado.



Com as condições ótimas definidas para a CS, o arranjo da TCS foi obtido a partir da substituição do refeedor da coluna C2 por uma interconexão líquido-vapor entre as duas colunas, como já mencionado anteriormente. Ainda não existe um consenso sobre a melhor forma de fazer esse acoplamento para obter uma TCS que apresente o melhor *design*, desta forma o mesmo procedimento de otimização foi utilizado.

7. Avaliação Econômica

A avaliação econômica dos processos estudados nesse trabalho será feita a partir do cálculo do custo anual total (TAC), definido como o custo com capital dividido pelo tempo necessário para recuperar o investimento (*payback*), somado com os custos operacionais (custos com utilidades), dado pela Equação 7.1 (Sun, 2014).

$$TAC = \frac{\text{Custo de capital (TIC)}}{\text{Payback}} + \text{Custo operacional (TOC)} \quad (7.1)$$

O cálculo do TAC foi realizado conforme descrito em Sun (2014), para um *payback* de 3 anos. As equações para cálculo do TAC foram implementadas usando a linguagem Fortran no próprio Aspen[®], escrito na ferramenta *Sensitivity Analysis*.

7.1.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) é determinado usando a ferramenta *Tray Sizing* do simulador Aspen Plus[®]. A altura (L) é calculada a partir do número de estágios total (N_T), excluindo condensador e refeedor, e considerando um espaçamento típico de 0,61 m, sendo conveniente proporcionar um adicional de 20% referente ao espaço nos extremos da coluna, que não possui pratos (Luyben, 2013), conforme a Equação 7.2

$$L = 1,2(0,61)(N_T - 2) \quad (7.2)$$

Com essas informações o custo da carcaça é calculado pela Equação 7.3.

$$\text{Custo da carcaça} = 937.636 \frac{M\&S}{280} (D)^{1.066} (L)^{0.802} (2.18F_C) \quad (7.3)$$

Onde:

- M&S (índice de Marshall & Swift) é utilizado para correções inflacionárias.
- O parâmetro F_C , neste caso, é composto por duas parciais, como mostra a equação 7.4.

$$F_C = F_m \times F_p \quad (7.4)$$

O fator F_p expressa uma correção nos custos devido a variação de pressão. Para pressões abaixo de 50psi o valor desta variável é considerado igual a 1. O fator F_m por sua vez consiste em uma correção de custo para o material utilizado na fabricação do casco. Para o aço carbono essa variável vale 1.

Por se tratar de um estudo sobre a variação de *design*, o custo com os pratos também foi considerado. A Equação 7.5 é utilizada para essa estimativa.

$$\text{Custo dos pratos} = 97.243 \frac{M\&S}{280} (D)^{1.55} h F_C \quad (7.5)$$

Onde:

- $h(m)$ expressa o valor da altura da coluna sem os 20% adicionais que representam o espaçamento nos extremos da coluna.
- No caso dos pratos da coluna, F_C é apresentado de outra forma, composto agora de três fatores:

$$F_C = F_s \times F_t \times F_m \quad (7.6)$$

O parâmetro F_s é um fator de correção baseado no espaçamento entre os pratos, para um espaçamento padrão (0,61m) esse é considerado igual a 1. O fator F_t baseia-se no tipo de prato utilizado na coluna, para o tipo *bubble cap* adota-se um valor de 1.8. O parâmetro F_m , por sua vez,

assim como no caso do casco da coluna, relaciona-se ao tipo de material do prato, sendo seu valor igual a 0 quando aço carbono é utilizado.

Para o cálculo dos trocadores de calor, condensador e refeedor, é necessário calcular a área de troca térmica destes dispositivos. A equação que calcula esta área é apresentada a seguir:

$$A = \frac{Q}{U\Delta T_{LM}} \quad (7.7)$$

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, em K. 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 7.8.

$$\Delta T_{LM} = \frac{(T_{in} - t_{out}) - (T_{out} - t_{in})}{\ln((T_{in} - t_{out})/(T_{out} - t_{in}))} \quad (7.8)$$

Onde as temperaturas de entrada e saída do fluido quente (T_{in} e T_{out} , respectivamente) correspondem às temperaturas no topo das respectivas colunas no caso dos condensadores e correspondem 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 o custo destes trocadores pela correlação da Equação 7.9.

$$\text{Custo dos trocadores de calor} = 474.668 \frac{M\&S}{280} (A)^{0,65} (2.29 + F_C) \quad (7.9)$$

- Nesta situação F_C é representado pela equação 7.10.

$$F_C = (F_d + F_p) F_m \quad (7.10)$$

O fator de correção F_d está baseado no *design* do trocador de calor, para o tipo *Kettle* esse valor é de 1.35. O parâmetro F_p , como já foi citado, é um fator de correção relacionado a pressão, assume valor de 0 para pressões de até 150psi. Por fim, F_m , fator de correção para o material, apresenta o valor de 1 quando o aço carbono é utilizado.

7.2.Custo Operacional (TOC)

Para o cálculo dos custos operacionais deste trabalho, apenas os custos com utilidades foram considerados. Mais especificamente, apenas vapor será contabilizado, 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 foi considerado.

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 vapor de média e baixa pressão.

A Tabela 7.1 exhibe as especificações de temperatura e pressão das utilidades disponíveis pelo simulador *Aspen PlusTM*.

Tabela 7.1 – Especificações das Utilidades.

Utilidade	Especificação (P, T)
Vapor de alta pressão (HPS)	572psia; 523,15K
Vapor de média pressão (MPS)	127psia; 448,15K
Vapor de baixa pressão (LPS)	398,15K

O custo operacional é então calculado a partir da vazão de vapor associada a cada refervedor. 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.

8. Estudo de Caso

A mistura binária acetona-metanol foi utilizada como estudo de caso para este trabalho. Nessa mistura ocorre a formação de azeótropo de mínimo ponto de ebulição, de modo que, a uma pressão de 1 atm e temperatura de 55°C, tem-se a ocorrência do azeótropo com composição de 77,6% em mol de acetona. Os pontos de ebulição dos componentes do azeótropo se diferem em menos de 10°C, sendo o da acetona 56°C e do metanol 64,7°C (Luyben, 2008).

Dois solventes distintos foram utilizados para avaliar o processo: água, com ponto de ebulição de 100°C, e dimetilsulfóxido (DMSO), que possui um ponto de ebulição de 189°C nas condições adotadas.

A escolha dessa mistura azeotrópica tem como premissa o fato de seus componentes serem amplamente utilizados como solventes e reagentes em química orgânica. Entre as aplicações da acetona, por exemplo, pode-se citar a utilização como agente de secagem e para dissolução de plásticos na indústria. No caso do metanol, o mesmo pode ser empregado tanto como solvente, como também na produção de polímeros sintéticos, vitaminas, dentre outras aplicações. (Gil et al., 2009).

O estudo em torno dos dois sistemas, acetona/metanol/água (M1) e acetona/metanol/DMSO (M2), se deu a partir de simulações de sequências convencionais, tomando como referência as especificações utilizadas nos trabalhos de Brito et al. (2016) e Wu et al. (2013), respectivamente.

8.1. Acetona/Metanol/Água (M1)

A Tabela 8.1 apresenta as especificações definidas pela literatura (Brito et al. (2016)), as quais foram utilizadas como ponto de partida desse trabalho.

As purezas dos destilados das duas configurações foram de 99,4% e 99,5% para a acetona e o metanol, respectivamente, da mesma forma que a literatura de referência.

O ponto operacional para a minimização do TAC, de ambas as configurações, foi encontrado a partir do procedimento descrito por Figueiredo et al. (2015), acrescido da variação de NFSOL (estágio de alimentação de solvente). A Tabela 8.2 exhibe um resumo das principais variáveis obtidas para os casos base (CS-OP e TCS-OP) as quais repercutiram no mínimo valor do TAC, além dos resultados dos principais indicadores econômicos e energéticos.

Tabela 8.1 – Principais especificações para o caso base de M1.

Parâmetros	Configuração			
	CS		TCS	
	C1	C2	C1	C2
Número de estágios	57	26	57	26
Pressão (atm)	1	1	1	1
Alimentação de azeótropo, kmol/h	540	–	540	–
Temperatura de Alimentação de azeótropo, K	320	–	320	–
Fração molar do azeótropo na corrente de alimentação	0,5	–	0,5	–
Fração molar do solvente na corrente de <i>make-up</i>	1,0	–	1,0	–

Dados coletados de Brito et al. (2016)

Tomando como ponto de partida o caso base das configurações CS e TCS, o procedimento de otimização de *design* descrito nesse trabalho foi aplicado. Os principais resultados das configurações otimizadas com os novos *designs* (CS-DS e TCS-DS) também estão presentes na Tabela 8.2.

Tabela 8.2 - Principais variáveis otimizadas para M1.

	CS-OP		TCS-OP		CS-DS		TCS-DS	
	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2
N _{Est}	57	26	57	26	84	36	84	36
x^{SOL} (%mol)	0,64		0,65		0,62		0,62	
S (kmol/h)	804,14		906,29		596,45		591,10	
R	2,67	1,26	2,82	1,02	2,29	1,00	2,27	0,87
D (m)	2,49	1,72	2,39	1,56	2,67	1,29	2,39	1,56
AC(m ²)	684,88	306,34	702,71	365,56	613,59	271,41	605,20	249,91
AR(m ²)	356,936	466,41	1097,52	0	301,86	411,97	956,52	0
AHX (m ²)	37,66		48,53		27,90		30,18	
QR(kW)	8920,55	6358,15	15093,2	0	7887,09	5615,99	13039,30	0
SEC (kW/kmol)	56,78 (0%)		55,58 (-2,11%)		50,18(0%)		48,44 (-3,47%)	
TIC (10 ⁶ \$/ano)	3,21(0%)		3,18 (-0,93%)		3,54(0%)		3,53 (-0,28%)	
TOC (10 ⁶ \$/ano)	2,26(0%)		2,22 (-1,77%)		2,00(0%)		1,93 (-3,50%)	
TAC (10 ⁶ \$/ano)	3,34(0%)		3,28 (-1,80%)		3,18(0%)		3,11 (-2,20%)	

Devido ao ponto de ebulição do solvente utilizado, a temperatura mais baixa encontrada na base de todas as colunas das configurações estudadas foi de 100°C, tornando possível a utilização de LPS em todos os refeedores.

Os números da Tabela 8.2 mostram uma redução de 1,8% para o TAC da configuração TCS-OP, quando comparado a CS-OP. Os valores expostos na tabela acima levam em consideração o custo dos pratos, medida que não foi considerado no trabalho de Brito et al. (2016). Sem levar em consideração o custo desses equipamentos, o presente trabalho apresentou uma redução de 3,92% no TAC para a configuração CS-OP e 1,78% para a TCS-OP, quando comparado com o trabalho referenciado, como pode ser visto na Tabela 8.3.

O SEC da configuração TCS-OP também apresentou redução, de 2,11%, quando comparada com à configuração CS-OP. Comparando com os valores apresentados por Brito et al. (2016), o presente trabalho conseguiu uma redução de 4,28% para a CS-OP e 2,11% para a TCS-OP.

Tabela 8.3: Comparação do TAC e SEC para M1.

	Brito et al. (2016)		Este trabalho			
	CS	TCS	CS-OP	TCS-OP	CS-DS	TCS-DS
TAC (10⁶\$/Ano)	3,338 (0%)	3,204 (0%)	3,207 (-3,92%)	3,147 (-1,78%)	3,006 (-9,95%)	2,930 (-8,55%)
SEC (kW/kmol)	59,32 (0%)	56,79 (0%)	56,78 (-4,28%)	55,59 (-2,11%)	50,18 (-15,41%)	48,44 (-14,70%)

A redução apresentada para o TAC e SEC das configurações CS-OP e TCS-OP estudadas nesse trabalho quando comparadas com o trabalho de Brito et al. (2016), são consequência da inclusão de NFSOL como variável de otimização. A otimização dessa variável ocasionou a redução da razão de refluxo da coluna C1 em ambas as configurações, resultando na diminuição da carga térmica do refeedor, variável que afeta diretamente o SEC e o TAC.

A partir da mesma Tabela 8.2, observa-se que a configuração TCS-DS apresentou uma redução no TAC de 2,2% quando comparado à CS-DS. Se a comparação é feita em relação a Brito et al. (2016), a redução chega a 9,95% para a configuração CS-DS e 8,55% para a TCS-DS. A redução do SEC por sua vez foi ainda mais evidente, alcançando 15,41% para a CS-DS e 14,70% para a TCS-DS, quando comparadas com as respectivas configurações do trabalho supracitado.

Analisando apenas as simulações desse trabalho, percebe-se que com a utilização do procedimento de otimização do *design* foi alcançado melhorias na ordem de 5% para o TAC de ambas as configurações. O SEC seguiu esse comportamento com redução em torno de 12% para as duas configurações. Esses valores comprovam a eficácia do procedimento de otimização empregado. Vale destacar que em todos os casos a TCS apresentou melhores resultados sobre a CS, deixando claro que para o sistema M1 o acoplamento térmico seria a melhor opção.

8.2.Acetona/Metanol/DMSO (M2)

Para esse sistema foi utilizado as especificações proposta no trabalho de Wu et al. (2013). A Tabela 8.4 apresenta as principais informações utilizadas.

Tabela 8.4 – Principais especificações para o caso base de M2.

Parâmetros	Configuração			
	CS		TCS	
	C1	C2	C1	C2
Número de estágios	37	17	37	17
Pressão (atm)	1	1	1	1
Alimentação de azeótropo, kmol/h	540	–	540	–
Temperatura de Alimentação de azeótropo, K	320	–	320	–
Fração molar do azeótropo na corrente de alimentação	0.5	–	0.5	–
Fração molar do solvente na corrente de <i>make-up</i>	1.0	–	1.0	–

Dados coletados de Wu et al. (2013)

Os destilados das duas configurações tiveram pureza de 99,4% e 99,5% para a acetona e o metanol, respectivamente. Os mesmos valores encontrados na literatura de referência.

Da mesma forma que para a sistema M1, ambas as configurações foram otimizadas visando a minimização do TAC, a partir do procedimento de otimização operacional. A Tabela 8.5 exibe um resumo das principais variáveis obtidas para os casos base (CS-OP e TCS-OP) as quais repercutiram no mínimo valor do TAC, além dos resultados dos principais indicadores econômicos e energéticos.

Tomando como ponto de partida as configurações CS-OP e TCS-OP, o procedimento de otimização de *design* descrito nesse trabalho foi aplicado. Os principais resultados das

configurações otimizadas com os novos designs (CS-DS e TCS-DS) também estão presentes na Tabela 8.5.

Devido à alta temperatura de ebulição do solvente utilizado, houve a necessidade do uso de um vapor de maior qualidade, no caso, HPS. Para a configuração CS, o HPS foi utilizado na coluna C2, responsável por recuperar o solvente, enquanto que para a coluna C1, LPS foi suficiente. Na configuração TCS, apenas HPS foi utilizado.

Tabela 8.5 – Principais variáveis otimizadas para M2.

	CS-OP		TCS-OP		CS-DS		TCS-DS	
	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2
NEst	37	17	37	17	42	8	43	3
x^{SOL} (%mol)	0,56		0,57		0,49		0,54	
S (kmol/h)	476,12		537,86		387,94		453,34	
R	1,16	0,19	1,24	0,05	1,33	0,14	1,22	0,03
D (m)	2,00	1,81	2,79	1,12	2,04	1,72	2,02	1,11
AC(m ²)	406,31	165,01	420,79	145,29	437,67	157,10	417,68	143,08
AR(m ²)	588,88	146,77	344,78	0	469,60	135,44	326,48	0
AHX (m ²)	61,53		69,52		50,08		58,57	
QR(kW)	6355,24	4835,37	11358,40	0	6401,66	4462,04	10755,53	0
SEC (kW/kmol)	41,45 (0%)		42,07 (1,50%)		40,23 (0%)		39,84 (-0,97%)	
TIC (10 ⁶ \$/ano)	2,21 (0%)		2,09 (-5,43%)		2,09 (0%)		1,40 (-33,01%)	
TOC (10 ⁶ \$/ano)	2,45 (0%)		3,54 (44,49%)		2,34 (0%)		3,35 (43,16%)	
TAC (10 ⁶ \$/ano)	3,19 (0%)		4,24 (32,91%)		3,04 (0%)		3,92 (28,95%)	

Os números da Tabela 8.5 mostram um aumento de 32,91% no TAC da configuração TCS-OP em relação a CS-OP, valor impulsionado pela variação positiva de 44,49% no TOC. O SEC por sua vez apresentou um aumento de apenas 1,5% para a TCS-OP sobre a CS-OP. Sabendo que ambas as configurações produzem a mesma quantidade de acetona, a pequena variação do SEC nos permite concluir que a carga térmica total exigida nas duas configurações são bastante parecidas, sendo assim, a causa da grande divergência de valores no TOC recai para a qualidade do vapor que é utilizado em cada coluna. No caso da CS-OP foi utilizado LPS na C1 e HPS na C2, o uso desta utilidade na coluna de recuperação se dá ao fato do alto ponto de ebulição do DMSO, que eleva a temperatura na base desta coluna. Para a TCS-OP, que possui apenas um refeedor

para suprir C1 e C2, apenas HPS foi utilizado. A diferença de preços entre as utilidades usadas foi o fator determinante para o baixo desempenho econômico da TCS-OP.

Houve um aumento do TAC da TCS-DS em torno dos 29%, quando comparado a CS-DS. Apesar de ainda ser uma diferença muito grande, percebe-se uma pequena diminuição se comparada com o mesmo valor para TCS-OP, o que demonstra um maior efeito da otimização do *design* sobre a TCS-DS. Isso indica que provavelmente antes dessa etapa a configuração CS-OP se encontrava mais próxima do seu ponto ótimo do que a configuração TCS-OP, tendo uma leve vantagem sobre a comparação. A redução dessa diferença se deu principalmente pela diminuição do TIC, 33,01%, impactado pelo tamanho da coluna C2, que em seu ótimo apresentou apenas 3 estágios.

Wu et al. (2013) estudou o mesmo sistema e obteve as mesmas conclusões, porém com valores muito diferentes. Para a comparação dos resultados desse trabalho com o apresentado por Wu et al. (2013) foi necessário recalcular o TAC deixando em concordância os preços utilizados para os vapores. A Tabela 8.6 apresenta os resultados dessa comparação.

Tabela 8.6 – Comparação do TAC para M2.

	Wu et al. (2013)		Este trabalho			
	CS	TCS	CS-OP	TCS-OP	CS-DS	TCS-DS
TAC	3,796	4,346	2,822	4,028	2,677	3,722
(10⁶ \$/Ano)	(0%)	(0%)	(-25,66%)	(-7,31%)	(-29,48%)	(-14,35%)

Como pode ser observado na Tabela 8.6 tanto a CS-OP quanto a TCS-OP apresentaram redução do TAC, quando comparada com as respectivas configurações de Wu et al. (2013), merecendo destaque a redução de 25,66% para a CS-OP, quando comparada a CS.

Comparando com resultados obtidos após a otimização do *design*, também exibida na Tabela 8.6, percebe-se a superioridade do procedimento de otimização empregado nesse trabalho frente ao método aplicado por Wu et al. (2013). Comparando apenas os procedimentos de otimização utilizados nesse estudo, a inclusão do *design* no procedimento de otimização alcançou economias no TAC de 7,54% e 4,70% para TCS-DS e CS-DS, respectivamente. Em relação ao SEC essa redução foi de 5,30% e 2,87% para TCS-DS e CS-DS, respectivamente. A eficácia do método de otimização de *design* foi mais uma vez comprovada. É claramente notado também a superioridade da configuração convencional para a separação do sistema M2.

9. Discussão dos Resultados

9.1. Análise do efeito da variação do *design*

O cálculo do TAC, como já citado, é formado pela soma das contribuições dos custos operacionais (TOC) e de investimento (TIC). A análise será realizada observando o efeito da variação do *design* sobre estes indicadores, para os sistemas M1 e M2, além do comportamento da carga térmica frente a essas alterações. Nessa discussão cada variação do número de estágios (NEst) de cada coluna representa um novo *design*. Duas situações serão investigadas:

- Caso 1: Variação de C1, com o número de estágios de C2 fixo no NEst otimizado.
- Caso 2: Variação de C2, com o número de estágios de C1 fixo no NEst otimizado.

9.1.1. Acetona/Metanol/Água (M1)

As Figuras 9.1 e 9.2 apresentam o efeito da variação do número de estágios sobre a carga térmica QR das configurações CS e TCS, respectivamente.

Figura 9.1 – Efeito do número de estágios sobre QR da configuração CS. (a) Caso 1 e (b) Caso 2.

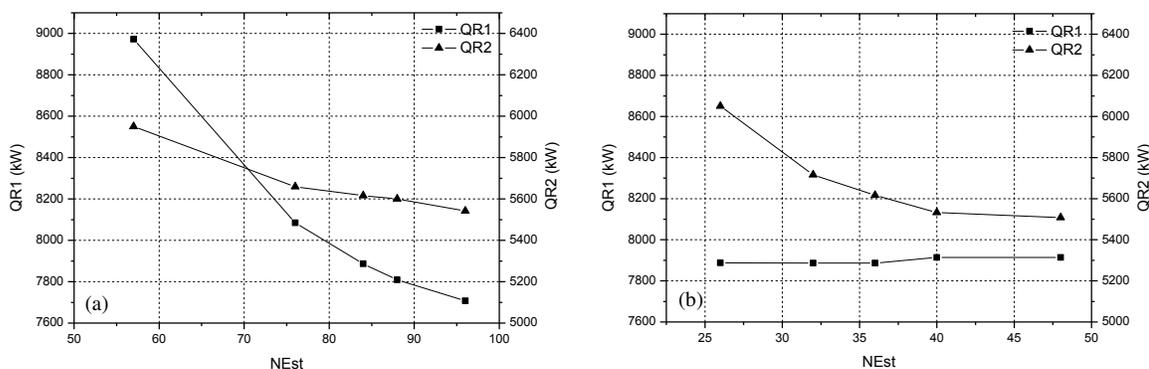
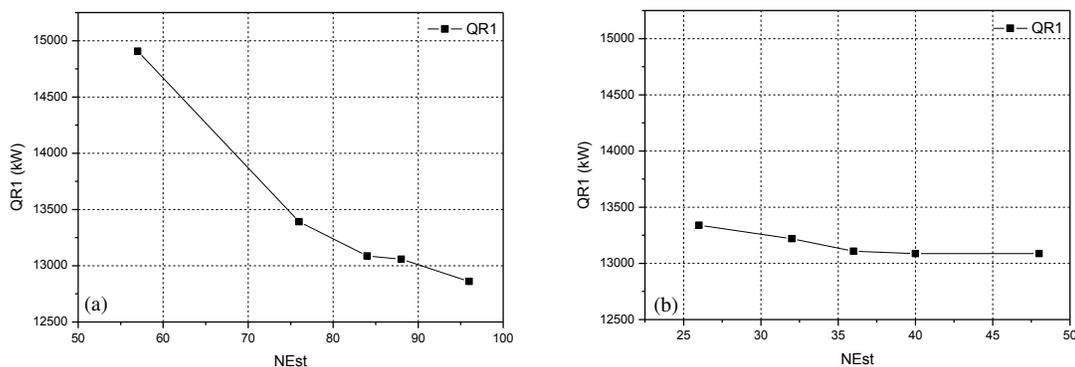
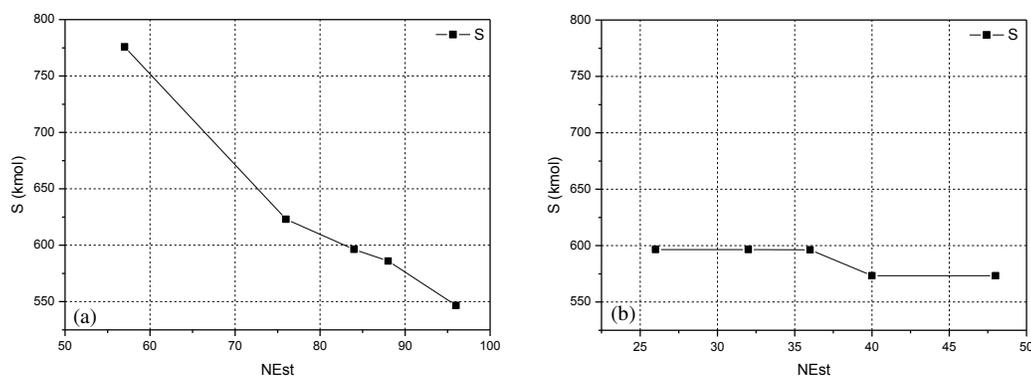


Figura 9.2 – Efeito do número de estágios sobre QR da configuração TCS. (a) Caso 1 e (b) Caso 2.



Como já era esperado, a maioria das situações apresentadas nas Figuras 9.1 e 9.2 mostram que QR diminui à medida que o número de estágios aumenta. Esse comportamento é facilmente notado no Caso 1 de ambas as configurações. Já para o Caso 2, o mesmo comportamento é observado apenas para o gasto energético de C2 (QR2) na CS, mostrando que a variação do número de estágios em C2 pouco afeta o consumo energético de C1. Esse comportamento é reforçado através das Figuras 9.3 e 9.4, que mostram para o Caso 1 a redução do par, vazão de solvente (S) e razão de refluxo (RR), à proporção que o número de estágios aumenta, sendo que esse par apresenta uma maior influência sobre C1. Em relação ao Caso 2 nota-se que o aumento no número de estágios de C2 pouco interfere em S, deixando a variação de QR a cargo de RR.

Figura 9.3 – Efeito do número de estágios sobre S (a) Caso 1 e (b) Caso 2) e RR ((c) Caso 1 e (d) Caso 2) da configuração CS.



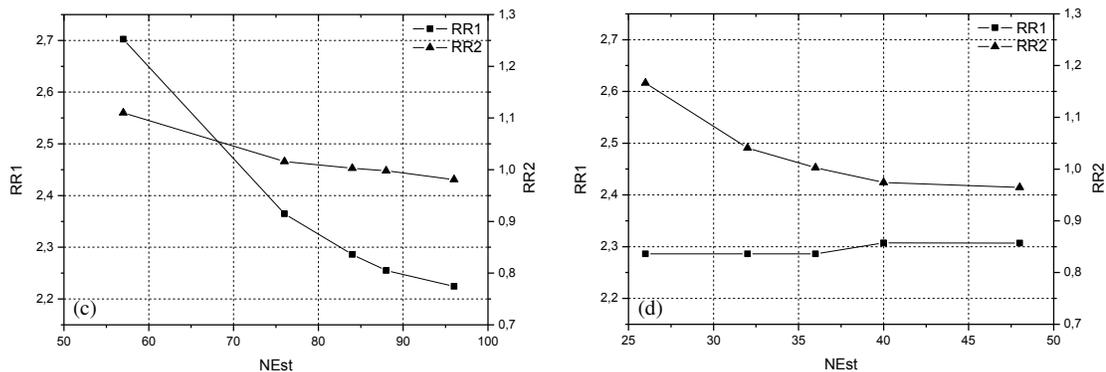
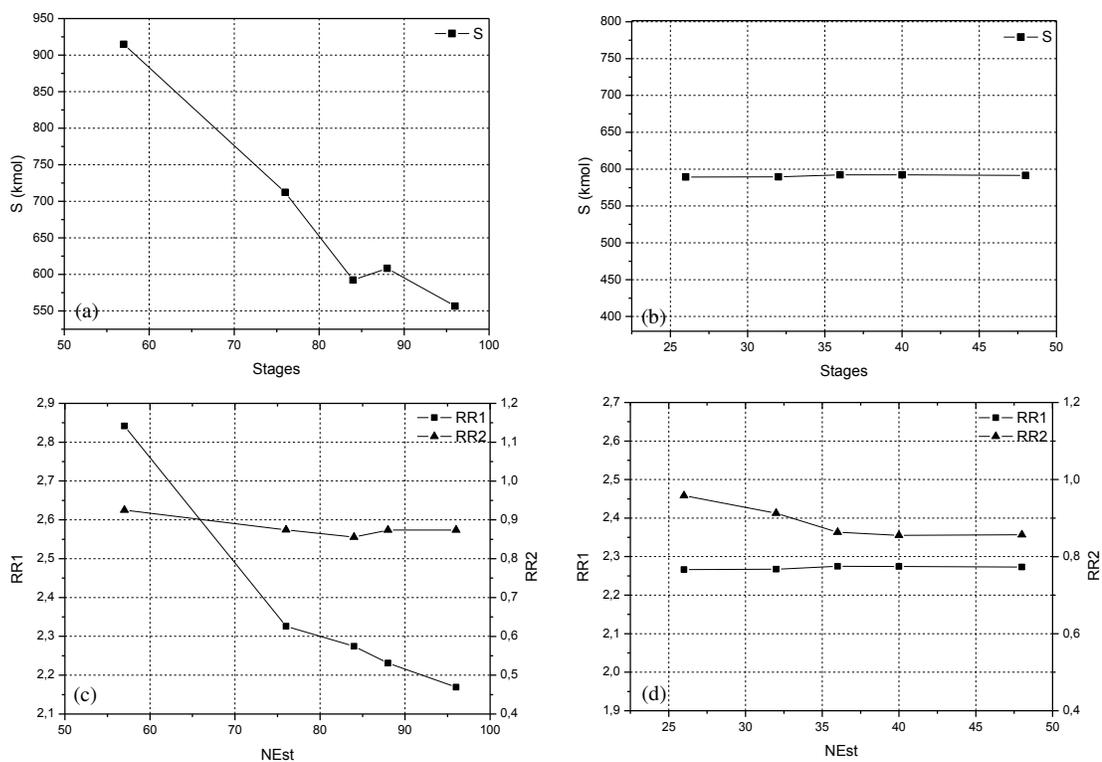


Figura 9.4 – Efeito do número de estágios sobre S ((a) Caso 1 e (b) Caso 2) e RR ((c) Caso 1 e (d) Caso 2) da configuração TCS.



Vale enfatizar que o TOC depende fundamentalmente da carga térmica nos refervedores (QR), sendo esperado um comportamento do TOC semelhante ao apresentado por QR. O custo dessa energia está associado à qualidade do vapor e do tempo de operação. Para a mistura M1, vapor de baixa pressão foi utilizado nas colunas de ambas as configurações.

As Figuras 9.5 e 9.6 exibem o comportamento do TOC, em CS e TCS, respectivamente, frente a variação de NEst para a mistura M1

Figura 9.5 – Efeito do número de estágios sobre TOC da configuração CS. (a) Caso 1 e (b) Caso 2.

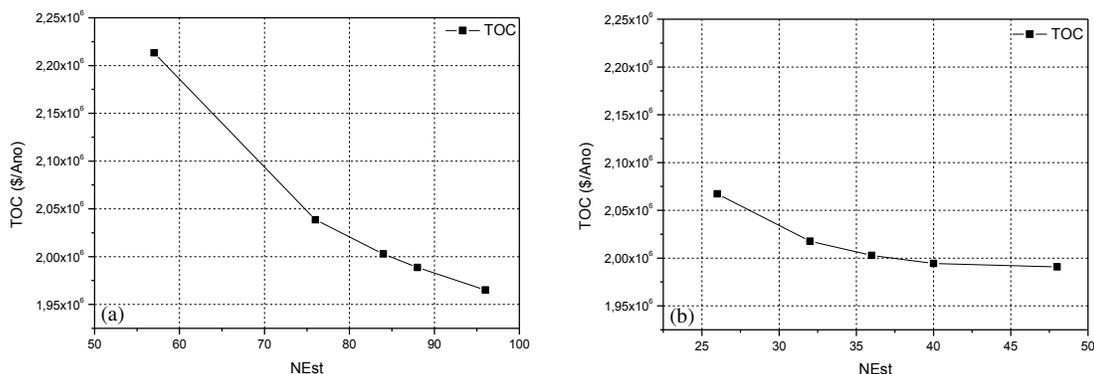
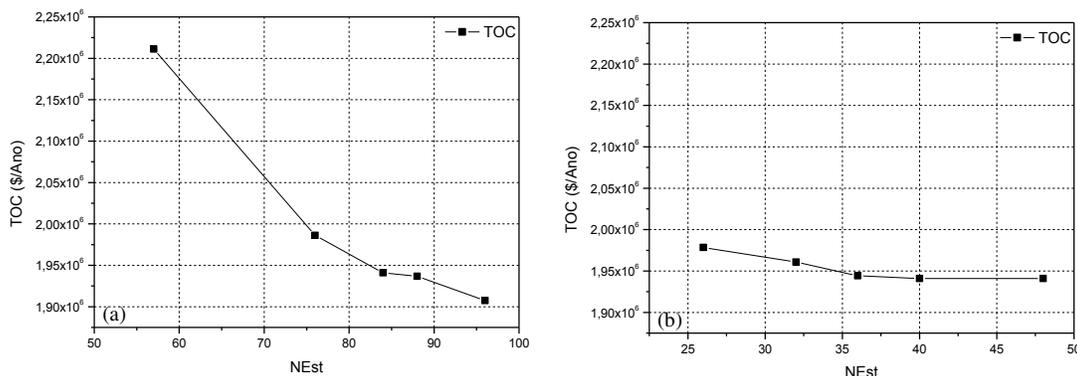


Figura 9.6 – Efeito do número de estágios sobre TOC da configuração TCS. (a) Caso 1 e (b) Caso 2.



A análise das Figuras 9.5 e 9.6 apresenta um decréscimo do TOC à medida que o número de estágios aumenta. Sendo que para o Caso 2 (Figuras 9.5b e 9.6b) esse efeito é menos intenso, principalmente para a TCS, deixando claro a baixa influência que o NEst da C2 tem sobre o TOC. Através das figuras também é possível notar que o TOC vai sendo cada vez menos afetado pelo NEst ao passo que esse vai crescendo.

As Figura 9.7 e 9.8, apresentam a influência causada pela variação de NEst sobre o TIC já considerando um *payback* de 3 anos.

Figura 9.7 – Efeito do número de estágios sobre TIC da configuração CS. (a) Caso 1 e (b) Caso 2.

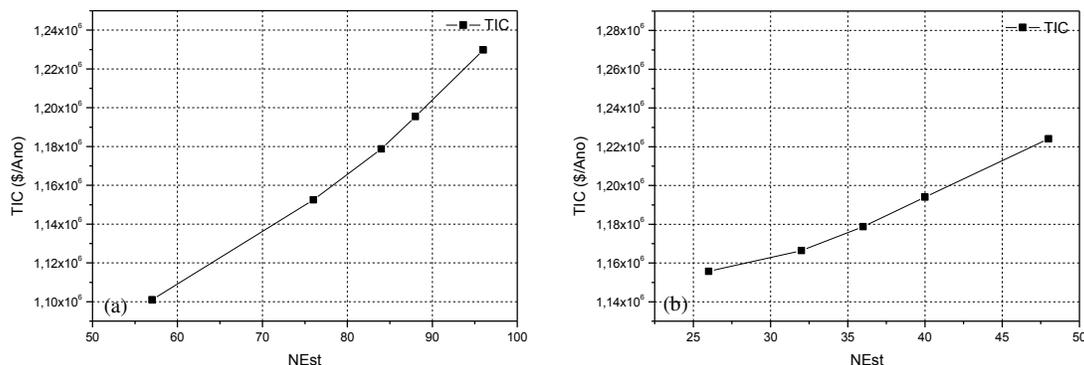
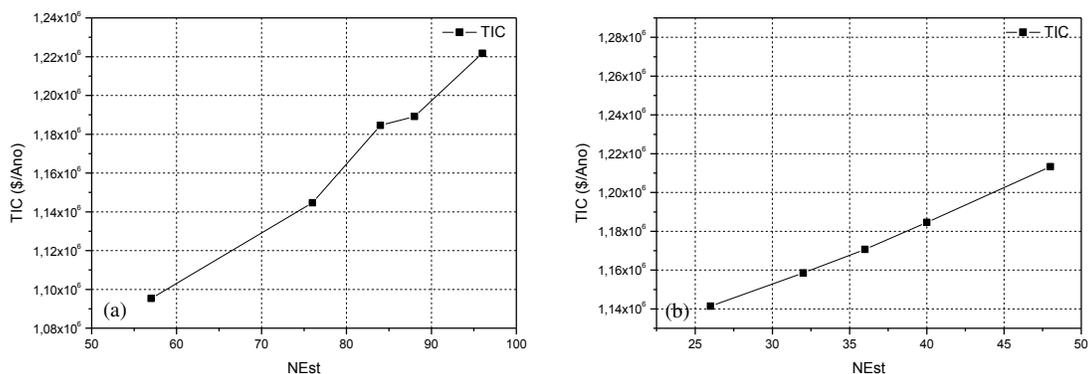


Figura 9.8 – Efeito do número de estágios sobre TIC da configuração TCS. (a) Caso 1 e (b) Caso 2.



Sendo o TIC afetado diretamente pelas dimensões das colunas, é natural que o seu valor aumente com o incremento de NEst, como mostra as Figuras 9.7 e 9.8.

Sabe-se que os custos com o casco e pratos das colunas aumenta proporcionalmente ao acréscimo de NEst, porém esse aumento não é tão linear, tendo em vista a diminuição do diâmetro das colunas (DC). Observando esse comportamento pode-se chegar a falsa conclusão de que quanto menor a coluna menor seria o impacto do TIC sobre o TAC. Porém, a área dos trocadores de calor, variável que mais afeta esse indicador (TIC), sofre uma reação negativa ao incremento do NEst, o que indica que colunas menores vão exigir um maior gasto energético desses equipamentos. As Figuras 9.9 e 9.10 mostram como a área desses trocadores, refulvedor (AR) e condensador (AC), variam com as modificações de NEst, tendo em conta que os custos desses equipamentos dependem principalmente dessas variáveis.

Figura 9.9 – Efeito do número de estágios sobre AR ((a) Caso 1 e (b) Caso 2) e AC ((c) Caso 1 e (d) Caso 2) da configuração CS.

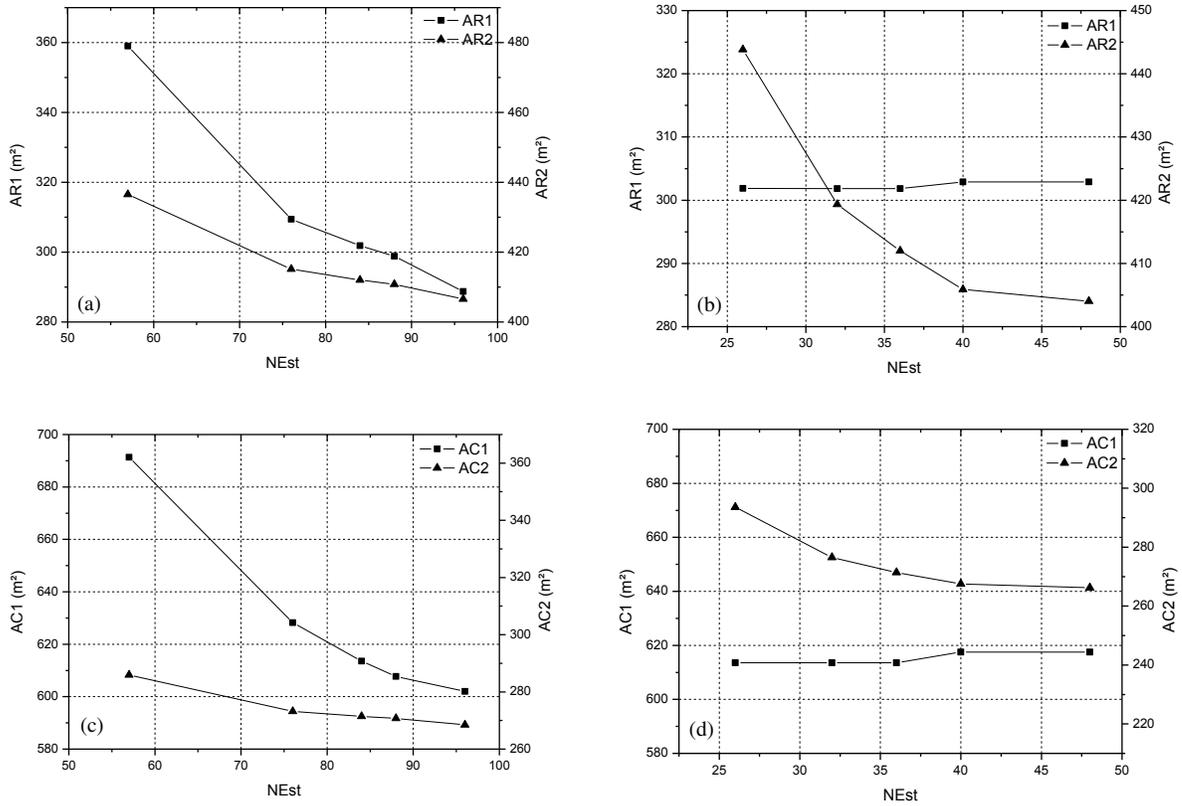
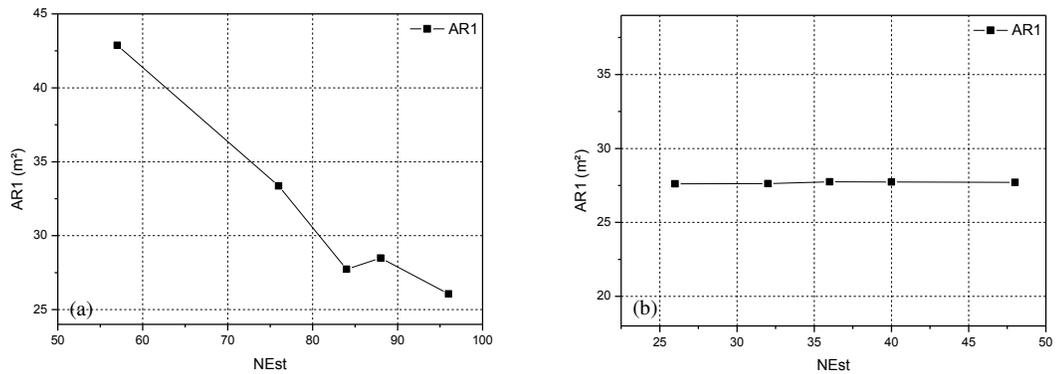
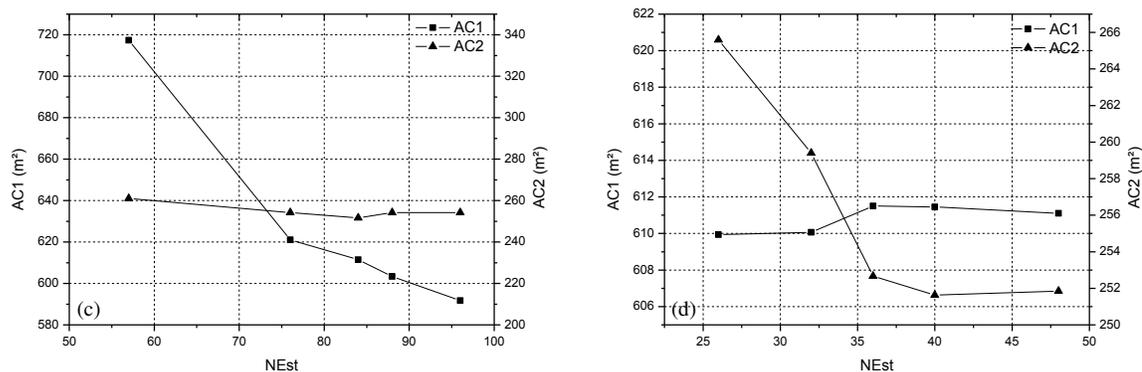


Figura 9.10 – Efeito do número de estágios sobre AR ((a) Caso 1 e (b) Caso 2) e AC ((c) Caso 1 e (d) Caso 2) da configuração TCS.





A partir da análise das Figura 9.9a e 9.9c percebemos que tanto AR como AC, de ambas as colunas, sofre uma diminuição com o aumento de NEst, com a ressalva de que esta variação é menor para os equipamentos de C2. Isso acontece porque o aumento do número de pratos possibilita etapas extras de contato líquido-vapor, favorecendo a transferência de massa e energia entre as fases e consequentemente exigindo menos dos trocadores de calor. O mesmo pode ser observado nas Figuras 9.10a e 9.10c. Para as Figuras 9.9b e 9.9d observa-se um comportamento similar apenas para AR2 e AC2, assim como nas Figuras 9.10b e 9.10d, mostrando mais uma vez a baixa influência que a variação de NEst de C2 tem sobre C1.

Pela análise de tudo que foi discutido até então, é possível concluir que o melhor TAC dependerá de um equilíbrio entre o TOC e o TIC. As Figuras 9.11 e 9.12 apresentam a resposta do TAC com a variação de NEst para os casos 1 e 2 de ambas as configurações.

Figura 9.11 – Efeito do número de estágios sobre TAC da configuração CS. (a) Caso 1 e (b) Caso 2.

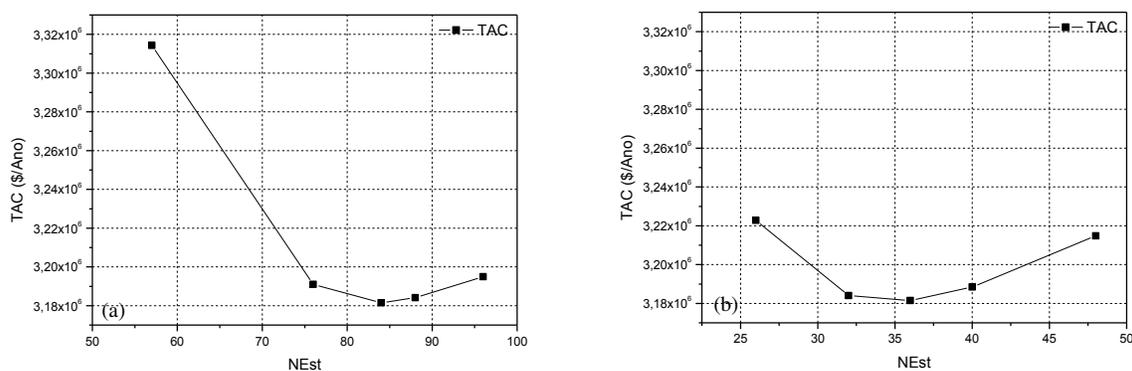
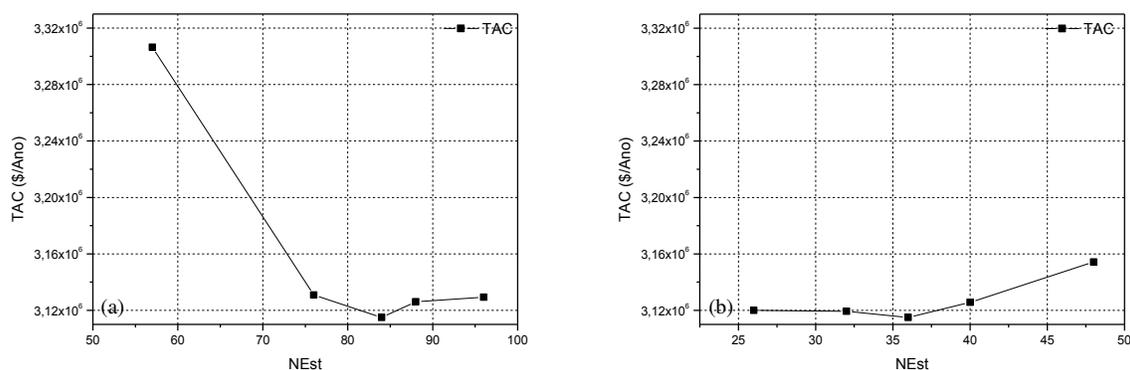


Figura 9.12 – Efeito do número de estágios sobre TAC da configuração TCS. (a) Caso 1 e (b) Caso 2.



É possível observar nas Figuras 9.11 e 9.12 que assim como o TOC e o TIC, o TAC é mais sensível a variações em C1.

9.1.2. Acetona/Metanol/DMSO (M2)

As Figuras 9.13 e 9.14 mostram a resposta de QR às variações do número de estágios das configurações CS e TCS. Em todas as análises desse tópico não foi possível realizar variações negativas para NEst do caso 2 da configuração TCS, haja vista que o ótimo da coluna C2 dessa configuração apresentou apenas 3 estágios.

Figura 9.13 – Efeito do número de estágios sobre QR da configuração CS. (a) Caso 1 e (b) Caso 2.

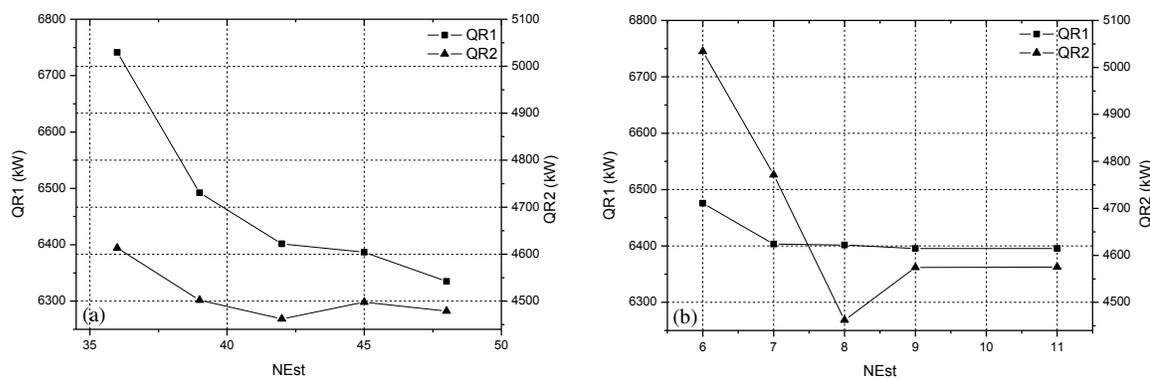
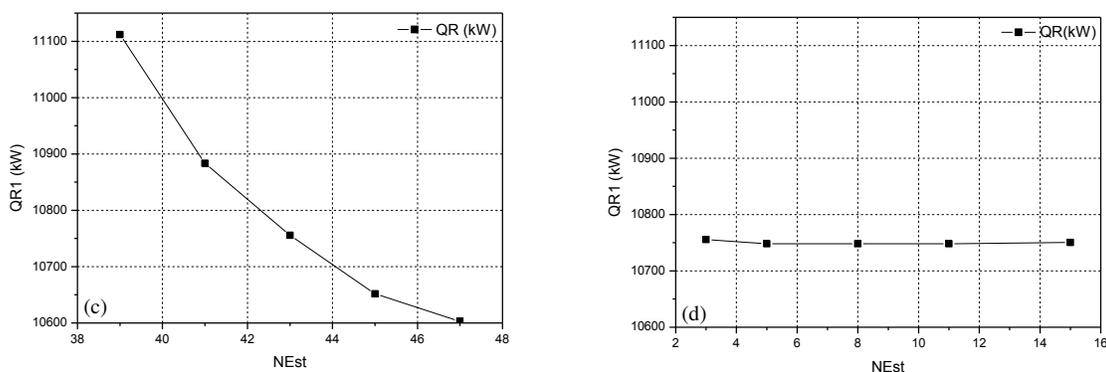


Figura 9.14 – Efeito do número de estágios sobre QR da configuração TCS. (a) Caso 1 e (b) Caso 2.



Assim como no sistema M1, M2 também apresentou uma queda em QR à medida que o número de estágios aumenta. Porém, nota-se agora uma maior influência do caso 2 sobre a configuração CS, efeito do vapor de alta pressão HPS utilizado no refeedor da coluna C2. No caso da TCS (Figura 9.14), observa-se que a variação no número de estágios da coluna 2 não influencia significativamente o consumo energético do sistema.

O TOC, como já foi citado, é uma variável que depende exclusivamente de QR, já que a mesma produção de acetona é tirada no topo de todas as configurações estudadas. Sendo assim não é de se estranhar que o comportamento deste indicador frente a variação de NEst seja similar ao apresentado por QR, como pode ser observado nas Figuras 9.15 e 9.16. Todavia, vale destacar a maior influência que modificações no *design* de C2 tem sobre o TOC, para as configurações convencionais.

Figura 9.15 – Efeito do número de estágios sobre TOC da configuração CS. (a) Caso 1 e (b) Caso 2.

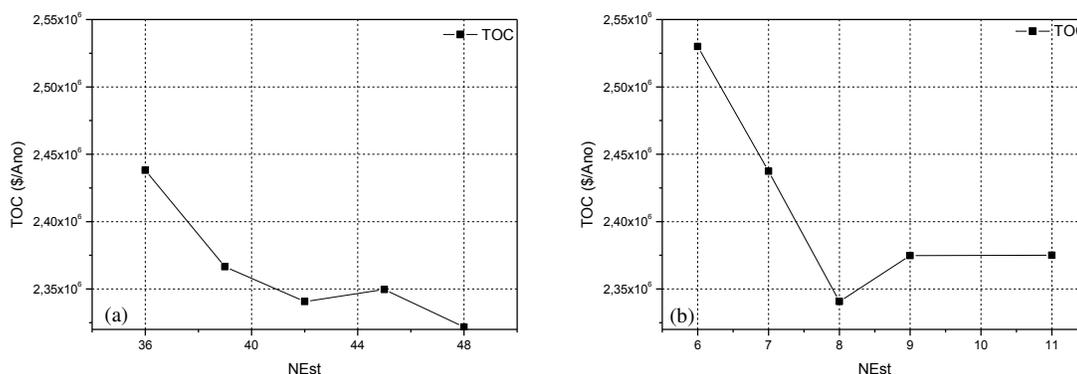
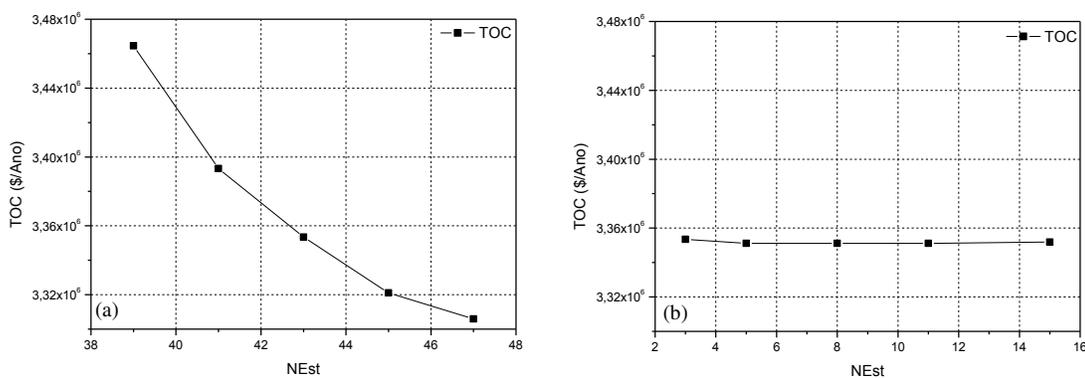


Figura 9.16 – Efeito do número de estágios sobre TOC da configuração TCS. (a) Caso 1 e (b) Caso 2.



O efeito sobre o TIC pode ser verificado nas Figuras 9.17 e 9.18, para as configurações CS e TCS, respectivamente. Nota-se também que, de modo geral, o aumento do NEst provoca o aumento do TIC, pelos mesmos motivos já citados para a mistura M1. Contudo, uma ressalva é feita para o caso 1 da configuração TCS que apresentou um ponto intermediário muito menor que os demais. Este fato pode ser explicado pela diminuição na razão de refluxo de C1, que resultou em um diâmetro e área do condensador bem menores para esse *design*.

Figura 9.17 – Efeito do número de estágios sobre TIC da configuração CS. (a) Caso 1 e (b) Caso 2.

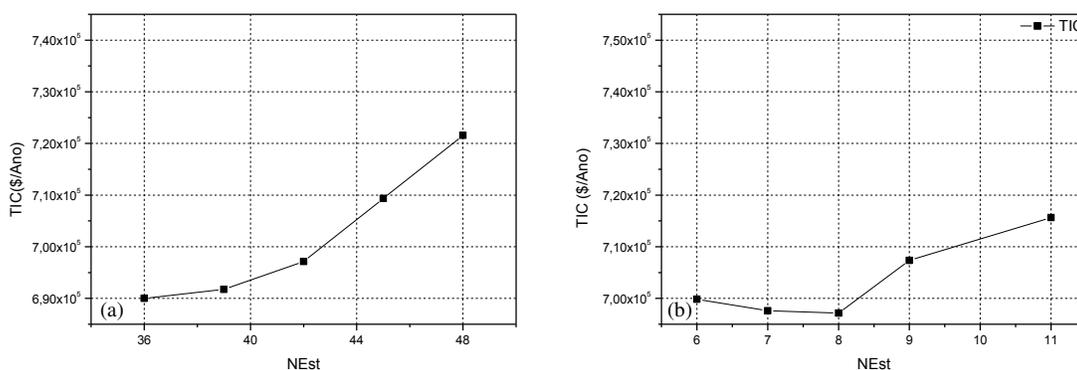
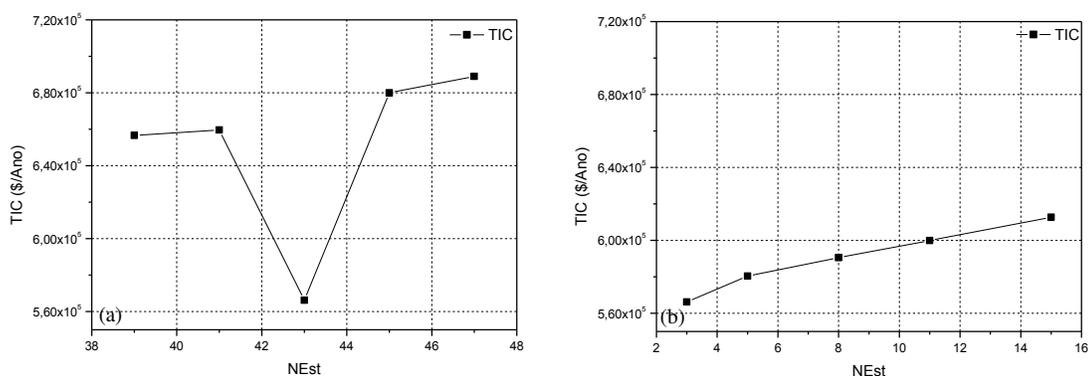


Figura 9.18 – Efeito do número de estágios sobre TIC da configuração TCS. (a) Caso 1 e (b) Caso 2.



A resposta do TAC frente à variação de NEst, Figuras 9.19 e 9.20, mais uma vez traduzem uma relação de equilíbrio entre o TOC e o TIC. Porém, nota-se também que quando tratamos da configuração CS, M2 é mais sensível ao caso 2, mesmo comportamento observado para o TOC, nos permitindo concluir que este parâmetro exerce maior influência sobre o custo anual.

Figura 9.19 – Efeito do número de estágios sobre TAC da configuração CS. (a) Caso 1 e (b) Caso 2

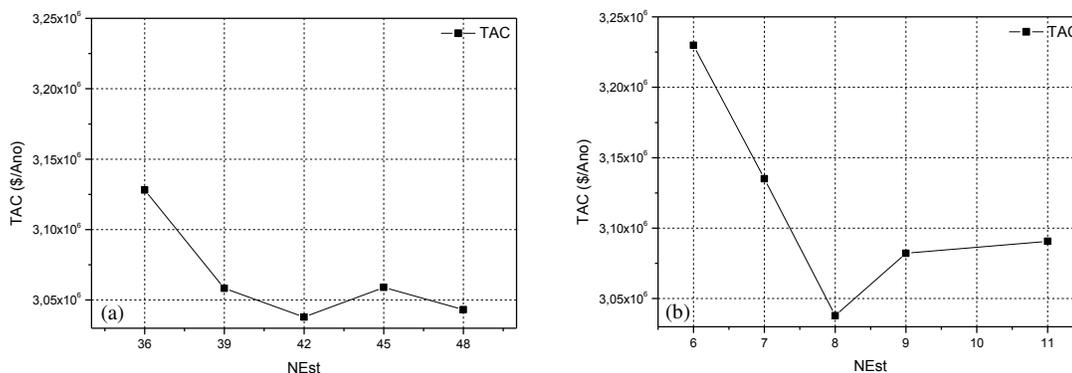
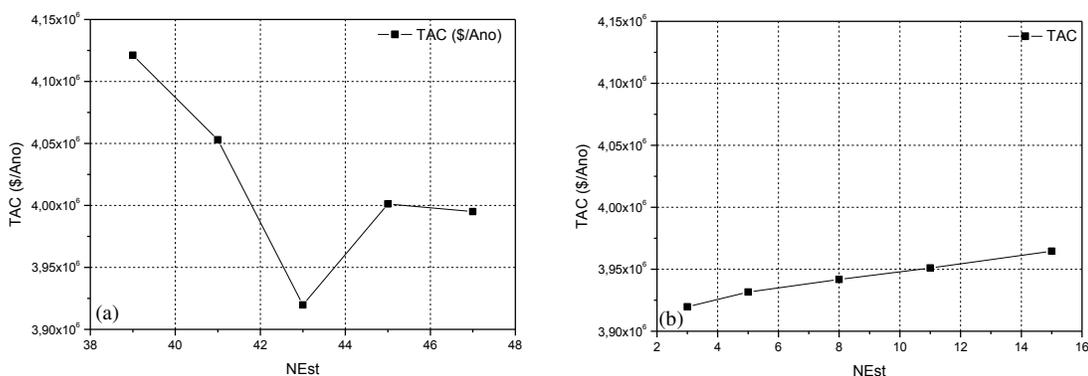


Figura 9.20 – Efeito do número de estágios sobre TAC da configuração TCS. (a) Caso 1 e (b) Caso 2



Finalmente, a análise do comportamento dos indicadores econômicos, TOC e TIC, frente às mudanças no design da coluna, em ambos os sistemas estudados, aponta para um único valor mínimo de TAC, deixando claro a eficácia do método de otimização proposto na busca do ótimo global.

10. Conclusões

O procedimento de otimização operacional baseado no teor do solvente foi aprimorado de modo a abranger a localização da alimentação do solvente e das correntes intermediárias, o que aumentou a eficiência do método proposto por Figueirêdo et al. (2015a e 2015b) conforme pôde ser observado pelo comparativo com o trabalho de Brito (2016) para a mistura M1.

Aliado à esta otimização, desenvolveu-se um procedimento para obtenção do *design* ótimo e o mesmo foi aplicado com sucesso, tanto para a configuração CS quanto para a TCS em ambos os sistemas analisados. Estas configurações foram avaliadas em termos de desempenhos econômico e energético para separação da mistura azeotrópica acetona-metanol, usando dois solventes distintos (água e DMSO).

Com relação ao solvente utilizado, constatou-se que o uso do DMSO na configuração CS apresentou os melhores resultados em termos de TAC. Porém, na configuração TCS, o uso do DMSO como solvente produziu resultados menos satisfatórios, o que pode ser atribuído ao alto ponto de ebulição deste solvente, exigindo-se com isto o uso de vapor de alta pressão para suprir as demandas do único refeedor desta configuração termicamente acoplada.

A análise do efeito da variação do número de estágios sobre as colunas C1 e C2 de ambas as configurações, para as misturas M1 e M2, permitiu constatar que a variação do número de estágios da coluna de recuperação, praticamente não surte efeito sobre a coluna extrativa. Foi possível notar também uma maior sensibilidade energética à variações no *design* para as colunas responsáveis por recuperar o solvente, quando este era o DMSO.

Por fim, conclui-se que é essencial verificar a viabilidade de configurações, comparando-as em condições otimizadas, tanto operacionalmente quanto em termos de *design*, sem tendenciar resultados com comparações equivocadas. Por exemplo, observando a Tabela 8.6, se a comparação fosse feita entre o TAC da CS e TCS-OP, concluiríamos que a sequência convencional seria a melhor opção. Caso a comparação fosse feita entre a CS e a TCS-DS a conclusão desse caso seria que o acoplamento térmico é mais eficiente em termos de custo total. A mesma tendência também pode ser observada para o SEC, na Tabela 8.5; caso comparada a configuração CS-OP com a TCS-OP, deduziríamos que a sequência convencional seria mais eficiente energeticamente, porém, após a otimização do *design* concluímos que a TCS-DS é superior à CS-DS em termos de consumo energético.

11. Referências Bibliográficas

- AN, Y.; LI, W.; HUANG, S.; MA, J.; SHEN, C.; XU, C. **Design/Optimization of Energy-Saving Extractive Distillation Process by Combining Preconcentration Column and Extractive Distillation Column**. *Chemical Engineering Science*, 135, 166-178, 2015.
- ANOKHINA, E.; TIMOSHENKO, A. **Criterion of the Energy Effectiveness of Extractive Distillation in the Partially Thermally Coupled Columns**. *Chemical Engineering Research and Design*, 99, 165-175, 2015.
- ASPRION, N.; KAIBEL, G. **Dividing wall columns: Fundamentals and Recent Advances**. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49, 139–146, 2010.
- BRITO, K. D. **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**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, 2014.
- BRITO, K. D.; CORDEIRO, G. M.; FIGUEIRÊDO, M. F.; VASCONCELOS, L. G. S.; BRITO, R. P. **Economic Evaluation of Energy Saving Alternatives in Extractive Distillation Process**. *Computers & Chemical Engineering*, v. 93, p. 185-196, 2016.
- CABALLERO, J. A.; GROSSMANN, I. E. **Synthesis of Complex Thermally Coupled Distillation Systems Including Divided Wall Columns**. *AIChE Journal*, 2012.
- CABALLERO, J.; GROSSMANN, I. E. **Design of Distillation Sequences: From Conventional to Fully Thermally Coupled Distillation Systems**. *Computers & Chemical Engineering*, v. 28, n. 11, p. 2307-2329, 2004.
- CABALLERO, J. **Logic Hybrid Simulation-Optimization Algorithm for Distillation Design**. *Computers & Chemical Engineering*, v. 72, p. 284-299, 2015.
- CORDEIRO, G. M. **Análise Crítica do Uso de Configurações Termicamente Acopladas e Colunas com Parede Dividida como Estratégias de Redução do Consumo Energético do Processo de Destilação Extrativa**. Tese de Doutorado, UFCG, 2016.
- ERRICO, M.; PIRELLAS, P.; TORRES-ORTEGA, C. E.; RONG, B.; SEGOVIA-HERNANDEZ, J. G. **A Combined Method for the Design and Optimization of Intensified Distillation Systems**. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 85, p. 69-76, 2014.

FIGUEIRÊDO, M. F.; BRITO, K.D.; RAMOS, W. B.; VASCONCELOS, L. G. S.; BRITO, R. P. **Effect of Solvent Content on the Separation and Energy Consumption of Extractive Distillation Columns.** *Chemical Engineering Communications*, 202, 1191-1199, 2015a.

FIGUEIRÊDO, M. F.; BRITO, K.D.; RAMOS, W. B.; VASCONCELOS, L. G. S.; BRITO, R. P. **Optimization of the Design and Operation of Extractive Distillation Process.** *Separation Science and Technology*, 50, 2238-2247, 2015b

FLETCHER, R; MORTIN, W. **Initialising Distillation column models.** *Computers and Chemical Engineering*, 23, 1811–1824, 2000.

GIL, I. D.; BOTÍA, D. C.; ORTIZ, P.; SÁNCHEZ, O. F. **Extractive Distillation of Acetone/Methanol Mixture Using Water as Entrainer.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 4858–4865, 2009.

GORÁK, A.; OLUJIC, Z. **Distillation: Equipment and Process.** Elsevier, 2014.

GUTIÉRREZ-GUERRA, R.; SEGOVIA-HERNÁNDEZ, J. G.; HERNÁNDEZ, S. **Reducing energy consumption and CO₂ emissions in extractive distillation.** *Chemical Engineering Research and Design*, 87, 145–152, 2009.

KISS, A. A. **Advanced Distillation Technologies.** John Wiley & Sons, 2013.

KISS, A.A.; SUSZWALAK, D.J.P.C. **Enhanced Bioethanol Dehydration by Extractive and Azeotropic Distillation in Dividing-Wall Columns.** *Separation and Purification Technology*, 86, 70–78, 2012.

LONG, N. V. D.; LEE, M. Optimal retrofit design of extractive distillation to energy efficient thermally coupled distillation scheme. **Chemical Engineering and Design**, v. 59, n. 4, p. 1175-1182, 2013.

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*, 47, 87–108, 2014.

LUYBEN, W. L. **Effect of Solvent on Controllability in Extractive Distillation.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 4425, 2008.

PETLYUK, F. B.; PLATONOV, V. M.; SLAVINSKII, D. M. **Thermodynamically Optimal Method for Separating Multicomponent Mixtures.** *International Journal of Chemical Engineering*, 5, 555-561, 1965.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. **Separation Process Principles**. 3 ed. New York, John Wiley & Sons, 2010.

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

TRANTAFYLLOU, C.; SMITH, R. **The Design and Optimization Of Fully Thermally Coupled Distillation Columns**. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 70, 118, 1992.

TUTULI-AVILA, S.; JIMÉNEZ-GUTIÉRREZ, A.; HAHN, J. **Control Analysis of an Extractive Dividing-Wall Column Used for Ethanol Dehydration**. 82, 89–100, 2014.

UWITONZE, H.; SUK HWANG, K.; LEE, I. A new design method and operation of fully thermally coupled distillation column. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 102, p. 47-58, 2015.

VAN NESS, H .C; SMITH, J. M.; ABBOTT, M. M. **Intrduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. 7 ed. Singapura: MacGraw-Hill International Editions, 2005.

YUAN, S.; ZOU, C.; YIN, H.; CHEN, Z.; YANG, W. **Study On the Separation of Binary Azeotropic Mixtures by Continuous Extractive Distillation**. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 93, p. 113-119, 2015.

WU, Y. C.; HSU, P. H. C.; CHIEN, I. L. **Critical Assessment of the Energy-Saving Potential of an Extractive Dividing-Wall Column**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 5384, 2013.