



Universidade Federal
de Campina Grande

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE – UFCG
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA – CCT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA – PPGEQ

RECUPERAÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS PRESENTES NA VINHAÇA DA FERMENTAÇÃO

Lucas de Oliveira Carneiro

CAMPINA GRANDE, PARAÍBA, BRASIL

Fevereiro de 2023

LUCAS DE OLIVEIRA CARNEIRO

RECUPERAÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS PRESENTES NA VINHAÇA DA
FERMENTAÇÃO

Dissertação de Mestrado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química da Universidade
Federal de Campina Grande como parte dos
requisitos para a obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química.

Área de concentração: Modelagem,
simulação e otimização de processos
químicos.

Orientador: Karoline Dantas Brito, D.Sc.

CAMPINA GRANDE, PARAÍBA, BRASIL

Fevereiro de 2023

C289r

Carneiro, Lucas de Oliveira.

Recuperação de ácidos orgânicos presentes na vinhaça da fermentação / Lucas de Oliveira Carneiro. – Campina Grande, 2023.

96 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2023.

"Orientação: Profa. Dra. Karoline Dantas Brito".

Referências.

1. Engenharia Química – Intensificação de Processos. 2. Ácidos Orgânicos. 3. Destilação Reativa. 4. Coluna de Parede Dividida. I. Brito, Karoline Dantas. II. Título.

CDU 66.021.3.048(043)

RECUPERAÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS PRESENTES NA VINHAÇA DA FERMENTAÇÃO

Lucas de Oliveira Carneiro

Dissertação de Mestrado aprovada em 10 de fevereiro de 2023

Banca Examinadora:



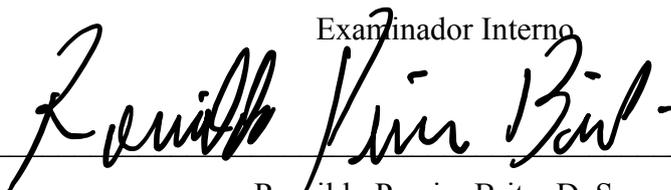
Karoline Dantas Brito, D. Sc.

Orientadora



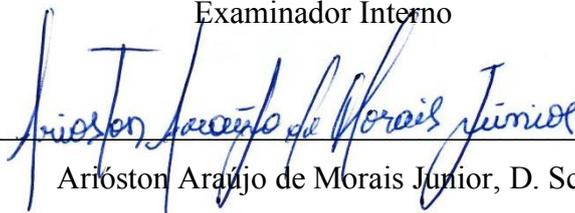
Wagner Brandão Ramos, D. Sc.

Examinador Interno



Romildo Pereira Brito, D. Sc.

Examinador Interno



Arióstton Araújo de Moraes Junior, D. Sc.

Examinador Interno

Campina Grande, Paraíba, Brasil, 10 de fevereiro de 2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE – UFCG
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA – CCT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA – PPGEQ

ATA DA DEFESA PARA CONCESSÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA
QUÍMICA, REALIZADA EM 10 DE FEVEREIRO DE 2023
(Nº 511)

CANDIDATO(A): **Lucas de Oliveira Carneiro**. COMISSÃO EXAMINADORA: Karoline Dantas Brito, Prof^ª. Dr^ª. UFCG, Orientadora, Romildo Pereira Brito, Prof. Dr. UFCG, Examinador Interno, Arioston Araújo de Moraes Junior, Prof. Dr. UFPB Examinador Externo, Prof. Dr. Wagner Brandão Ramos (Examinador Interno/UFGC). TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: “**Recuperação de Ácidos Orgânicos Presentes na Vinhaça da Fermentação**”. ÁREA DE CONCENTRAÇÃO Desenvolvimento de Processos Químicos. HORA DE INÍCIO: **14:00 Horas** – LOCAL: **Sala Virtual, em virtude da suspensão de atividades na UFCG decorrente do corona vírus**. Em sessão pública, após exposição de cerca de 50 minutos, o(a) candidato(a) foi arguido(a) oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo demonstrado suficiência de conhecimento e capacidade de sistematização, no tema de sua dissertação, obtendo conceito **APROVADO**. Face à aprovação, declara o(a) orientador, achar-se a examinada, legalmente habilitado(a) a receber o Grau de Mestre Engenharia Química, cabendo a Universidade Federal de Campina Grande, como de direito, providenciar a expedição do Diploma, a que o(a) mesmo(a) faz jus. Na forma regulamentar, foi lavrada a presente ata, que é assinada por mim, Maricé Pereira de Araújo – Secretária do PPGEQ, os membros da Comissão Examinadora e o(a) candidato(a). Campina Grande, 10 de fevereiro de 2023.

	Documento assinado eletronicamente por ROMILDO PEREIRA BRITO, PROFESSOR 3 GRAU , em 10/02/2023, às 15:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018 .
	Documento assinado eletronicamente por KAROLINE DANTAS BRITO, PROFESSOR 3 GRAU , em 10/02/2023, às 16:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018 .
	Documento assinado eletronicamente por WAGNER BRANDAO RAMOS, PROFESSOR(A) DO MAGISTERIO SUPERIOR , em 10/02/2023, às 16:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018 .
	Documento assinado eletronicamente por Lucas de Oliveira Carneiro, Usuário Externo , em 13/02/2023, às 15:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018 .
	Documento assinado eletronicamente por MARICE PEREIRA DA SILVA, SECRETÁRIA , em 14/02/2023, às 08:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018 .
	A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufcg.edu.br/autenticidade , informando o código verificador 3081239 e o código CRC B7E07969 .

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe, meu maior exemplo de perseverança e dedicação.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por toda a graça concedida todas as manhãs e por ter me sustentado mesmo nos momentos mais difíceis.

À minha mãe, Ana Lúcia, por toda sua dedicação e perseverança, as quais sempre me ensinaram mais do que qualquer outra coisa.

À minha esposa, Hellen Emanuele, pelo amor, paciência, incentivo e encorajamento. Obrigado por ser sempre o meu porto seguro e estar ao meu lado todos os dias.

À minha família, que sempre me amou e nunca mediu esforços para me ajudar e me fazer perseverar ao longo de todo o mestrado.

À professora Karoline Dantas Brito por sempre ter sido mais do que orientadora ao longo destes anos; ter sido amiga e nunca medir esforços para me fazer progredir.

À Renata Pinto da Silva Matos por toda a ajuda, discussões e contribuições para o desenvolvimento do trabalho.

Ao CNPq e à Braskem pelo suporte financeiro.

*“Pela graça de Deus sou o que sou. E a Sua graça, que me foi concedida, não se tornou vã.
Pelo contrário, trabalhei muito; todavia, não eu, mas a graça de Deus comigo.”*

Apóstolo Paulo

CARNEIRO, Lucas de Oliveira. **Recuperação de Ácidos Orgânicos Presentes na Vinhaça da Fermentação**. 2022. 96p. Dissertação de Mestrado. Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, Paraíba. 2022.

RESUMO

Diante da crescente necessidade de processos mais eficientes, tanto do ponto de vista energético quanto econômico e ambiental, diversas tecnologias de intensificação de processos têm sido avaliadas nos últimos anos, principalmente em processos de separação. Além disso, a demanda por matérias-primas renováveis tem crescido a fim de potencializar a economia circular nas indústrias químicas. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo principal o desenvolvimento de processos intensificados para a recuperação de ácidos orgânicos de interesse industrial encontrados na vinhaça da fermentação do etanol. Três cenários foram avaliados; cada cenário considera uma composição de 1%wt. de um ácido orgânico na vinhaça. Os três ácidos estudados foram o ácido acético, ácido láctico e ácido succínico. Para cada ácido foram desenvolvidos dois processos, um convencional e outro intensificado. Cada processo foi otimizado considerando o custo anual total como função objetivo. Os resultados obtidos indicam que a recuperação do ácido acético utilizando recompressão mecânica de vapor é a mais atrativa do ponto de vista energético (76,3 GJ/h), econômico (*TAC* igual a 10,3 MMU\$) e ambiental (47,1 kt/ano de CO₂ emitidas). Uma das principais conclusões desse estudo, todavia, é de que as tecnologias de intensificação são bastante atrativas para reduzir o consumo de energia e a penalidade ambiental dos processos de destilação convencionais.

Palavras-chave: Intensificação de processos, ácidos orgânicos, destilação reativa, coluna de parede dividida.

CARNEIRO, Lucas de Oliveira. **Recovery of Organic Acids from Vinasse Produced in the Fermentation Process.** 2022. 96p. Master's degree. Final Paper. Chemical Engineering. Federal University of Campina Grande. Campina Grande, Paraíba, 2022.

ABSTRACT

In face of the growing need for more efficient processes, from an energy, economic and environmental point of view, several process intensification technologies have been evaluated in the last years, especially in separation processes. In addition, the demand for renewable raw materials has grown in order to increase the participation of circular economy in chemical industries. In this context, the main objective of the present work is the development of intensified processes for the recovery of organic acids of industrial interest found in the vinasse produced in the ethanol fermentation. Three scenarios were evaluated; each scenario considers a 1%wt. composition of an organic acid in vinasse. The three acids studied were acetic acid, lactic acid, and succinic acid. For each acid, two processes were developed, one conventional and the other intensified. Each process was optimized considering the total annual cost as the objective function. The results indicate that the recovery of acetic acid using mechanical vapor recompression is the most attractive from the energetic (76.3 GJ/h), economic (TAC of 10.3 MMU\$) and environmental (47.1 kt/year of CO₂ emitted) perspectives. One of the main conclusions of this study, however, is that process intensification is very attractive to reduce the energy consumption and the environmental penalty of conventional distillation processes.

Keywords: Process intensification, organic acids, reactive distillation, dividing wall columns.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma de processo da configuração convencional para o ácido acético (CONV-HAc) (AUTOR, 2023).	6
Figura 2. Fluxograma de processo da configuração intensificada para o ácido acético (INT-HAc) (AUTOR, 2023).	7
Figura 3. Otimização do TAC usando algoritmos genéticos (AUTOR, 2023).	13
Figura 4. Resultados ótimos para a configuração convencional (AUTOR, 2023).	20
Figura 5. Resultados ótimos para a configuração intensificada (AUTOR, 2023).	20
Figura 6. Efeito da temperatura de entrada do compressor no TAC do equipamento e na temperatura de saída do reboiler (AUTOR, 2023).	21
Figura 7. Fluxograma de processo da configuração convencional para o ácido láctico (CONV-LAc) (AUTOR, 2023).	27
Figura 8. Fluxograma de processo da configuração intensificada para o ácido láctico (INT-LAc) (AUTOR, 2023).	30
Figura 9. Resultados ótimos para a configuração convencional do ácido láctico (AUTOR, 2023).	43
Figura 10. Resultados ótimos para a configuração intensificada do ácido láctico (AUTOR, 2023).	43
Figura 11. Derivados do ácido succínico (DELHOMME et al., 2009).	46
Figura 12. Fluxograma de processo da configuração convencional para o ácido succínico (CONV-SUc) (AUTOR, 2023).	48
Figura 13. Fluxograma de processo da configuração intensificada para o ácido succínico (INT-SUc) (AUTOR, 2023).	51
Figura 14. Diagrama Txy do sistema DES-Glicerol a 1 bar.	53
Figura 15. Txy do sistema DES-Glicerol a 0,3bar e 1 bar.	54
Figura 16. Diagrama Txx do sistema DES/Glicerol.	57
Figura 17. Resultados ótimos para a configuração convencional do ácido succínico (AUTOR, 2023).	63
Figura 18. Resultados ótimos para a configuração intensificada do ácido láctico (AUTOR, 2023).	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição da vinhaça para o cenário do ácido acético.....	8
Tabela 2. Performance dos modelos termodinâmicos avaliados.	10
Tabela 3. Especificações dos blocos utilizados no modelo do ácido acético em Aspen Plus.	10
Tabela 4. Equações para cálculo do custo operacional e capital.	12
Tabela 5. Performance da otimização com algoritmos genéticos.....	16
Tabela 6. Resultados operacionais ótimos para o ácido acético.....	16
Tabela 7. Resultados econômicos ótimos para o ácido acético.....	18
Tabela 8. Resultados ambientais das configurações estudadas para o ácido acético.....	23
Tabela 9. Composição da vinhaça para o cenário do ácido láctico.	27
Tabela 10. Reações e expressões cinéticas utilizadas na modelagem (PÖPKEN et al., 2000; PAZMIÑO-MAYORGA et al., 2021).	28
Tabela 11. Especificações dos blocos utilizados no modelo do ácido láctico em Aspen Plus.	33
Tabela 12. Equações para cálculo do custo operacional e capital.	37
Tabela 13. Resultados operacionais ótimos para os processos do ácido láctico.	38
Tabela 14. Resultados econômicos ótimos para o processo do ácido láctico.	41
Tabela 15. Resultados ambientais das configurações estudadas para o ácido láctico.	45
Tabela 16. Composição da vinhaça para o cenário do ácido succínico.	49
Tabela 17. Reações e expressões cinéticas utilizadas na modelagem (DELGADO et al., 2007; LONDONO, 2010).	49
Tabela 18. Especificações dos blocos utilizados no modelo do ácido succínico em Aspen Plus.	54
Tabela 19. Resultados operacionais ótimos para os processos do ácido succínico.	59
Tabela 20. Resultados econômicos ótimos para o processo do ácido succínico.	61
Tabela 21. Resultados ambientais das configurações estudadas para o ácido succínico.	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HAc	Ácido Acético
LAc	Ácido Láctico
SUc	Ácido Succínico
EL-L	Extração líquido-líquido
CONV-HAc	Configuração convencional para o ácido acético
INT-HAc	Configuração intensificada para o ácido acético
MVR	<i>Mechanical Vapor Recompression</i>
TAC	<i>Total Annual Cost</i>
GA	<i>Genetic Algorithms</i>
VAM	Monômero de acetato de vinila
EtAc	Acetato de Etila
PFD	Fluxograma de processo
NRTL	Non-Random Two Liquid
UNIQUAC	Universal Quase-Chemical
HOC	Hayden O'Connell
MSE	Mean Squared Error
x_i^{EXP}	Fração molar do componente i na fase líquida em equilíbrio termodinâmico observada experimentalmente
x_i^{CALC}	Fração molar do componente i na fase líquida em equilíbrio termodinâmico calculada pelo modelo
n	Número de dados experimentais
UNIFAC	UNIQUAC Functional-Group Activity Coefficients
ESL	Equilíbrio Sólido-Líquido
OPEX	Custo operacional
CAPEX	Custo capital
A	Área de troca térmica
Q	Quantidade de energia transferida
U	Coefficiente global de transferência de calor
ΔT	Diferença de temperatura entre os lados frio e quente dos trocadores de calor
U_{COND}	Coefficiente global de transferência de calor no condensador
U_{REB}	Coefficiente global de transferência de calor no reboiler

U_{L-L}	Coefficiente global de transferência de calor entre líquidos
U_{L-G}	Coefficiente global de transferência de calor entre líquido e gás
U_{G-VL}	Coefficiente global de transferência de calor entre gás e líquido vaporizando
U_{G-G}	Coefficiente global de transferência de calor entre correntes de gás
U_{CV-VL}	Coefficiente global de transferência de calor entre gás vaporizando e líquido condensando
D_{COL}	Diâmetro da coluna de destilação
L_{COL}	Altura da coluna de destilação
N_T	Número de estágios na coluna de destilação
D_{EXT}	Diâmetro da coluna de extração
L_{EXT}	Altura da coluna de extração
A_{EXT}	Área da base da coluna de extração
$Q_{SOLVENT}$	Vazão volumétrica de solvente na coluna de extração
Q_{FEED}	Vazão volumétrica de vinhaça na coluna de extração
N_{EXT}	Número de estágios na coluna de extração
D_{DEC}	Diâmetro do decantador
L_{DEC}	Comprimento do decantador
Q_{IN}	Vazão volumétrica da alimentação do decantador
HP	<i>Horsepower</i> do compressor
COM	<i>Component Object Model</i>
N_{Pais}	Número de pais de uma geração dos algoritmos genéticos
N_i	Número de indivíduos em uma geração dos algoritmos genéticos
COP	Coefficiente de Performance
η_{Carnot}	Eficiência de Carnot da bomba de calor
T_C	Temperatura do condensador na coluna da bomba de calor
T_R	Temperatura do reboiler na coluna da bomba de calor
α	Razão entre as massas molares do CO_2 e do C
NHV	<i>Net Heating Value</i> de um combustível
$C\%$	Teor de carbono do combustível
Q_{Fuel}	Quantidade de energia que deve ser fornecida pelo combustível
λ_{Proc}	Calor latente do vapor utilizado no processo
h_{Proc}	Entalpia do vapor utilizado no processo
Q_{Proc}	Demanda de energia térmica do processo

T_{FTB}	Temperatura de chama na caldeira
T_0	Temperatura ambiente
T_{Stack}	Temperatura dos gases de exaustão da caldeira
Q_{Elec}	Demanda de energia elétrica do processo
η_{GT}	Eficiência da turbina na geração de energia elétrica
η_C	Fator de Carnot
E	Localização do extrato em um diagrama ternário
M	Localização das alimentações da coluna de extração em um diagrama ternário
R	Localização do refinado em um diagrama ternário
MeOH	Metanol
MetLAc	Lactato de Metila
<i>CONV-LAc</i>	Configuração convencional para o ácido láctico
<i>INT-LAc</i>	Configuração intensificada para o ácido láctico
DWC	Dividing-Wall Column
MMS	Succinato de Monometil
DMS	Succinato de Dimetila
DLAc	Ácido diláctico
TLAc	Ácido triláctico
MetHAc	Acetato de Metila
<i>SQP</i>	<i>Successive Quadratic Programming</i>
<i>CSTR</i>	<i>Continuous Stirred Tank Reactor</i>
$m_{Hold-up}$	<i>Hold-up</i> mássico de catalisador em um estágio da coluna reativa
ρ	Densidade do catalisador utilizado na coluna reativa
V_R	Volume reacional em um estágio da coluna reativa
h_{Weir}	Altura de líquido em um estágio da coluna de destilação
R_{DC}	Razão do volume do <i>downcomer</i> no prato do estágio da coluna de destilação
D_{REAC}	Diâmetro do reator
V_{REAC}	Volume do reator
L_{REAC}	Comprimento do reator
DES	Succinato de Dietila
MES	Succinato de Etila

PBS	Polbutileno Succinato
<i>CONV-SUc</i>	Configuração convencional para o ácido succínico
<i>INT-SUc</i>	Configuração intensificada para o ácido succínico
EtOH	Etanol
EtLAc	Lactato de Etila
EG	Etilenoglicol

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 MOTIVAÇÃO.....	1
1.2 OBJETIVOS.....	2
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	2
1.4 ORGANIZAÇÃO.....	2
2. RECUPERAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO ACÉTICO ATRAVÉS DA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO E DA DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA HETEROGÊNEA	4
2.1 Revisão da Literatura.....	4
2.2 Configuração Convencional do Processo do HAc	5
2.3 Configuração Intensificada do Processo do HAc.....	7
2.4 Metodologia	8
2.4.1 Modelagem em Aspen Plus	8
2.4.2 Função Objetivo	11
2.4.3 Algoritmos Genéticos	13
2.5 Resultados e Discussões	15
2.5.1 Avaliação Operacional.....	16
2.5.2 Avaliação Econômica.....	18
2.5.3 Avaliação Ambiental	21
3. RECUPERAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO ATRAVÉS DA DESTILAÇÃO REATIVA COM METANOL.....	24
3.1 Revisão da Literatura.....	24
3.2 Configuração Convencional do Processo do LAc.....	27
3.3 Configuração Intensificada do Processo do LAc	30
3.4 Metodologia	31
3.4.1 Modelagem em Aspen Plus	31
3.4.2 Função Objetivo	36
3.5 Resultados e Discussões	38
3.5.1 Avaliação Operacional.....	38
3.5.2 Avaliação Econômica.....	41
3.5.3 Avaliação Ambiental	44

4. RECUPERAÇÃO DO ÁCIDO SUCCÍNICO E PRODUÇÃO DO SUCCINATO DE DIETILA ATRAVÉS DA DESTILAÇÃO REATIVA COM ETANOL	46
4.1 Revisão da Literatura	46
4.2 Configuração Convencional para a Produção do Succinato de Dietila	48
4.3 Configuração Intensificada para a Produção do Succinato de Dietila.....	51
4.4 Metodologia	52
4.4.1 Modelagem em Aspen Plus	52
4.4.2 Função Objetivo	58
4.5 Resultados e Discussões	59
3.5.1 Avaliação Operacional.....	59
3.5.2 Avaliação Econômica	61
3.5.3 Avaliação Ambiental	64
5. CONCLUSÕES	66
5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros.....	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68
APÊNDICE A.....	74
APÊNDICE B.....	78
APÊNDICE C.....	82

1. INTRODUÇÃO

Este capítulo introdutório apresenta uma visão geral do trabalho, incluindo a motivação e os objetivos. Há, ainda, uma breve apresentação sobre a organização da dissertação.

1.1 MOTIVAÇÃO

Diante da necessidade de reduzir as emissões de gases de efeito estufa e a geração de resíduos, a economia circular se tornou um dos campos mais estudados pela literatura, sendo a produção de químicos básicos através de fontes renováveis e/ou efluentes de processos industriais uma das áreas que recebem maior atenção (MORALES-VERA et al., 2020; REYHANITASH et al., 2018; VIDRA e NÉMETH, 2017; SHAH et al., 2016).

Os ácidos orgânicos (ácido acético, ácido láctico e ácido succínico) constituem alguns dos químicos básicos mais atrativos, pois possuem baixa toxicidade, se degradam mais facilmente na natureza e são produzidos naturalmente em processos de fermentação do etanol (LI et al., 2016). Além disso, tanto os ácidos quanto seus ésteres são comercializados a um alto valor agregado no mercado internacional.

Após a recuperação do etanol, os ácidos orgânicos produzidos na fermentação encontram-se na corrente de resíduo conhecida como vinhaça, cujo processamento para recuperação e purificação dos ácidos enfrenta alguns desafios, tais como: i) concentração bastante diluída dos componentes de interesse; ii) presença de altas quantidades de água; e iii) presença significativa de subprodutos indesejáveis (SHAH et al., 2016). Por recuperação entende-se os processos necessários para separar a maior parte do produto de interesse contido na vinhaça. A purificação, por sua vez, refere-se às tecnologias empregadas para fazer com que o produto recuperado seja concentrado até alcançar a especificação de mercado.

Além desses desafios, os ácidos orgânicos, geralmente, possuem ponto de ebulição maior que o da água, fazendo com que o uso da destilação como tecnologia exclusiva de recuperação e purificação seja inviabilizado pois implicaria em um elevado consumo de energia, bem como alta emissão de CO₂ (LÓPEZ-GARZÓN e STRAATHOF, 2014).

Para sobrepor essas desvantagens são necessárias estratégias mais eficientes para recuperar e purificar os ácidos, como o uso de outras tecnologias de separação e de processos intensificados, a fim de tornar a produção dos ácidos economicamente viável (YANG et al., 2019).

1.2 OBJETIVOS

Considerando a alta demanda mundial por ácidos orgânicos, bem como o elevado valor agregado destes produtos e o significativo benefício ambiental que a sua recuperação promoveria, o objetivo geral desta dissertação consiste em desenvolver o projeto conceitual, em separado, do processo de produção de três ácidos: acético (HAc), láctico (LAc) e succínico (SUc). Para tanto, será construída a modelagem fenomenológica e a otimização dos processos em duas configurações, convencional e intensificada.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

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

1. Definição dos solventes e das tecnologias de intensificação para cada ácido a partir de extensa revisão bibliográfica;
2. Avaliação termodinâmica dos sistemas químicos existentes nos processos;
3. Simulação dos processos convencional e intensificado em regime estacionário, para cada ácido, usando o *software* Aspen Plus V10;
4. Otimização dos processos convencional e intensificado, para cada ácido.

1.4 ORGANIZAÇÃO

O texto da dissertação encontra-se dividido da seguinte forma:

No Capítulo 2 será apresentado o desenvolvimento do processo de recuperação e purificação do ácido acético considerando sua presença na composição de 1%wt. na vinhaça. A tecnologia de recuperação avaliada será a extração líquido-líquido (EL-L) e a tecnologia de purificação será a destilação azeotrópica heterogênea.

No Capítulo 3 será exposto o desenvolvimento do processo de recuperação do ácido láctico considerando sua presença na composição de 1%wt. na vinhaça. Para tanto, será utilizado a evaporação de triplo efeito para a recuperação do ácido. Na etapa de purificação, o ácido será convertido em lactato de metila através da reação de esterificação com o metanol em um reator; posteriormente, será obtido em uma coluna de destilação reativa através da hidrólise do éster formado.

O Capítulo 4 consistirá no desenvolvimento do processo de recuperação do ácido succínico através da evaporação de triplo efeito, considerando sua presença na composição de

1%wt. na vinhaça. Em seguida, o ácido será convertido em succinato de dietila a partir da esterificação com o etanol.

No Capítulo 5 serão expostas as principais conclusões que foram obtidas através dos resultados de cada capítulo e, por fim, serão sugeridas ideias para trabalhos futuros que possam colaborar com a presente dissertação e o enriquecimento da literatura existente.

2. RECUPERAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO ACÉTICO ATRAVÉS DA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO E DA DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA HETEROGÊNEA

O foco do presente capítulo consiste em apresentar os estudos desenvolvidos para a determinação do *design* ótimo do processo de recuperação e purificação do ácido acético (HAc) através da extração líquido-líquido (EL-L) seguida da destilação azeotrópica heterogênea. Duas configurações foram avaliadas para o processo: a convencional (*CONV-HAc*) e a intensificada (*INT-HAc*) com recompressão mecânica de vapor (*MVR*). A função objetivo avaliada foi o custo anual total (*TAC*) e a otimização foi performada utilizando algoritmos genéticos (*GA*).

2.1 Revisão da Literatura

O ácido acético (HAc) é um dos químicos básicos de maior interesse da indústria, tendo uma produção anual de 18 milhões de toneladas (SARCHAMI et al., 2021). O seu maior uso se dá na produção do monômero de acetato de vinila (VAM), o qual é polimerizado a fim de ser utilizado em tintas e adesivos. O ácido acético também é usado para produzir anidrido acético, um típico agente de acetilação utilizado na fabricação de tecidos sintéticos. Outra grande aplicação é a formação dos ésteres, acetato de etila, acetato de n-butila e acetato de propila, os quais são usados na fabricação de tintas e revestimentos (PAL e NAYAK, 2017).

Atualmente, 75% da produção industrial de ácido acético ocorre através do processo de carbonilação do metanol, o qual consiste em reagir o metanol com o monóxido de carbono na presença de um catalisador a altas pressões (30-50 bar) e temperaturas (150-200°C) (SARCHAMI et al., 2021). Este processo é conhecido por apresentar altos índices de emissão de CO₂ devido ao seu elevado consumo energético, tanto na seção reacional como na etapa de purificação (DIMIAN e KISS, 2020). A produção de ácido acético através de rotas biológicas tem crescido nos últimos anos como uma alternativa ao processo de carbonilação do metanol e já corresponde a 10% da produção mundial (SARCHAMI et al., 2021).

É de conhecimento geral que uma quantidade significativa de ácido acético é formada durante a produção de etanol através da fermentação (MERLI et al., 2021). Devido à baixa composição do HAc na corrente, o uso direto da destilação como técnica de purificação não é atrativo, pois implicaria em um elevado consumo de energia e emissão de CO₂ para a atmosfera.

O uso da extração líquido-líquido (EL-L) seguida da destilação azeotrópica heterogênea é uma das principais alternativas para a recuperação do ácido acético contido na vinhaça, sendo o acetato de etila (EtAc) o solvente mais empregado.

CEBREIROS et al., (2017) utilizaram a EL-L para recuperar o ácido acético produzido durante a etapa de remoção da hemicelulose da polpa que alimenta o processo Kraft. Os autores conseguiram uma recuperação global (envolvendo extração e destilação) de 77,6% utilizando três estágios na EL-L e acetato de etila como solvente. Todavia, os autores não informaram o consumo de energia e a quantidade de estágios da coluna de destilação.

REYHANITASH et al., (2018) modelaram em Aspen Plus a recuperação do ácido acético usando três configurações diferentes para a etapa de purificação. Os resultados obtidos para a EL-L com destilação azeotrópica heterogênea apresentaram um consumo específico de energia de 7,8 MJ/kg considerando uma alimentação com 28% wt. de ácido acético.

MORALES-VERA et al., (2020) realizaram a análise técnico-econômica do processo de recuperação comparando dois tipos de solventes, o acetato de etila e uma mistura de amina terciária diluída em querosene. Os resultados alcançados com o acetato de etila indicaram um consumo específico de energia igual a 36.9 MJ/kg, enquanto o custo operacional do processo foi de aproximadamente 43 milhões de US\$/ano; ambos os resultados foram maiores que os obtidos no cenário com a amina.

Após a revisão da literatura, não foram encontrados trabalhos que realizassem a otimização do processo a fim de minimizar custos operacionais, nem que avaliaram o uso de tecnologias de intensificação para a redução do consumo de energia. Por fim, outro ponto não considerado nos estudos acerca da recuperação do ácido acético é a presença de outros ácidos orgânicos, o que resulta em uma maior complexidade para o processo de purificação e pode inviabilizar o uso de alguns solventes.

Portanto, o estudo desenvolvido neste capítulo oferece uma contribuição significativa para a literatura existente no que diz respeito à produção do ácido acético a partir de rotas biológicas e ambientalmente atrativas.

2.2 Configuração Convencional do Processo do HAc

A Figura 1 apresenta o fluxograma de processo (PFD) da configuração convencional (*CONV-HAc*). A vinhaça (*S1*) e a corrente de solvente recirculada (*S2*) são alimentadas na coluna de extração. Na extração líquido-líquido (EL-L) os componentes da alimentação (soluto e diluente) são separados por contato direto com um outro componente (solvente). O solvente é imiscível com o diluente e apresenta afinidade com o soluto de interesse presente na alimentação. No contato entre alimentação e solvente, duas fases líquidas (extrato e refinado) são formadas e o soluto é transferido da alimentação para o solvente. O extrato é uma solução

rica no solvente e que contém o soluto extraído. O refinado é uma solução rica no diluente e que contém o soluto que não foi extraído.

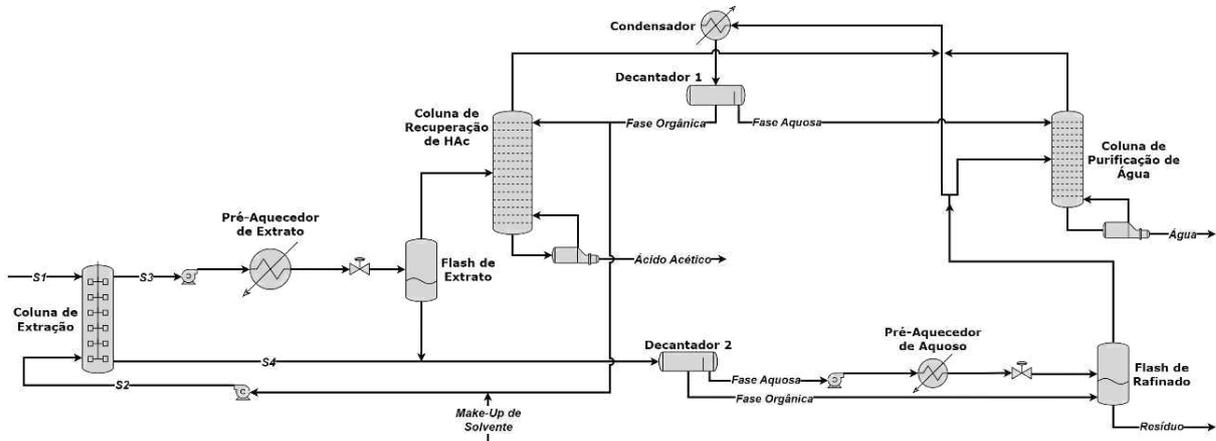


Figura 1. Fluxograma de processo da configuração convencional para o ácido acético (CONV-HAc) (AUTOR, 2023).

Neste trabalho, a alimentação consiste na vinhaça, a qual contém o diluente (água) e os solutos (ácidos orgânicos). O soluto de interesse é o ácido acético (HAc). O acetato de etila (EtAc) é o solvente líquido imiscível adicionado, que remove o HAc da alimentação. O extrato obtido é a fase rica em acetato de etila (solvente) e que contém a maior parte do ácido acético. O refinado é rico em água (diluente) e contém parte dos ácidos orgânicos não extraídos.

Ao deixar a coluna de extração, a fase orgânica (S3) passa por um pré-aquecimento antes de chegar à coluna de recuperação de ácido; esta etapa é essencial para a remoção dos ácidos láctico e succínico que permanecem na fase orgânica junto com o ácido acético, além de qualquer resíduo de outras impurezas. Na coluna de recuperação de ácido, o ácido acético é separado do acetato de etila e da água através da destilação azeotrópica heterogênea, e é obtido como produto de base com 99,8% wt. de pureza.

O refinado (S4) é misturado com as impurezas extraídas e alimenta o segundo decantador. A fase aquosa produzida no decantador é pré-aquecida para vaporizar o EtAc presente, enquanto a fase orgânica segue diretamente para o *flash* de refinado, também visando a recuperação do EtAc. A corrente de vapor do *flash* retorna para ser purificada, enquanto a corrente de líquido constitui os resíduos do processo.

Parte da corrente de vapor do vaso flash alimenta a coluna de purificação de água. Esta coluna tem dois objetivos: i) aumentar a recuperação do acetato de etila, diminuindo os custos com make-up de solvente; e ii) purificar a água, eliminando a necessidade de um tratamento químico para esta corrente. A água é obtida como produto de base com pureza de 99,5% mol.

As duas colunas de destilação possuem um condensador em comum. As correntes de topo se misturam e, quando condensadas, produzem duas fases líquidas que são separadas no primeiro decantador. A fase orgânica se divide entre o refluxo da coluna de recuperação de HAc e o solvente da coluna de extração, enquanto a fase aquosa constitui o refluxo da coluna de purificação de água.

As principais vantagens desta configuração consistem em: i) uso de uma segunda coluna para diminuir as perdas de solvente e custos de tratamento de água; ii) uso de um único condensador para as duas colunas de destilação; e iii) uso de um segundo decantador para aumentar a recuperação do solvente presente no resíduo e diminuir o consumo de energia nesta etapa.

2.3 Configuração Intensificada do Processo do HAc

A configuração intensificada consiste em utilizar a recompressão mecânica de vapor (*MVR*) - Figura 2. A principal proposta desta configuração é aproveitar a energia associada com as correntes de vapor que alimentam o condensador para fornecer a energia necessária ao reboiler da coluna de recuperação de HAc. Para garantir a transferência de calor, a temperatura do vapor é aumentada por meio do aumento da pressão no compressor (FAN et al., 2019).

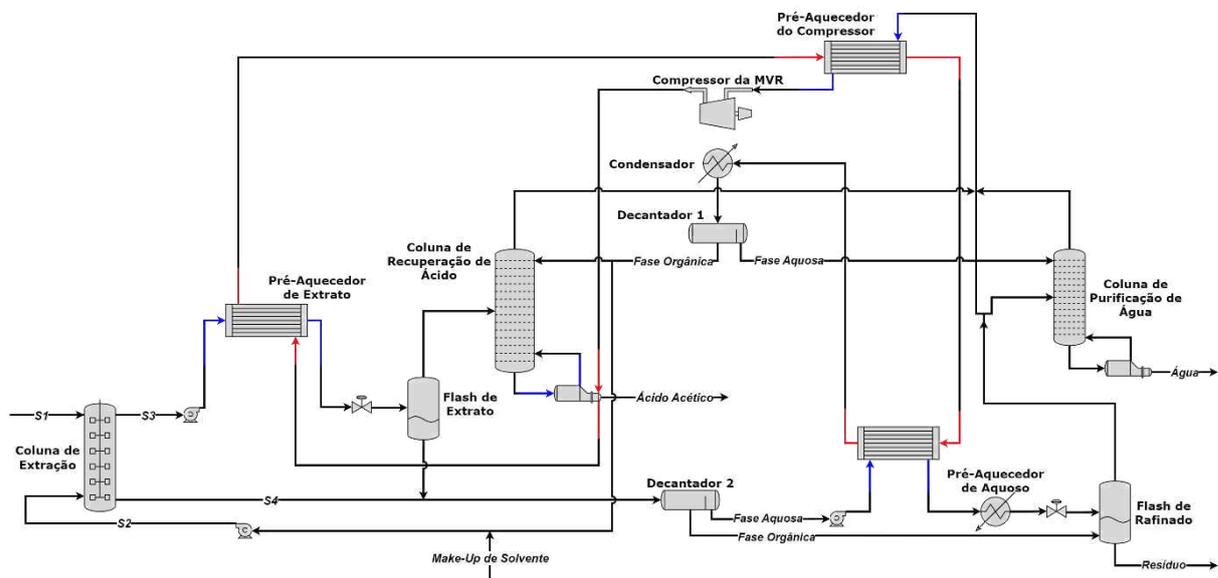


Figura 2. Fluxograma de processo da configuração intensificada para o ácido acético (INT-HAc) (AUTOR, 2023).

Assim como na configuração convencional, as correntes de vapor do processo se misturam, porém, em vez de alimentarem diretamente o condensador, elas passam por um pré-

aquecimento e, em seguida, alimentam o compressor. O pré-aquecimento é de fundamental importância para aumentar a vida útil do compressor, uma vez que a compressão do vapor saturado pode causar condensação parcial e o líquido resultante pode danificar rapidamente o equipamento através de erosão (FAN et al., 2019).

2.4 Metodologia

As duas configurações apresentadas nas seções anteriores foram simuladas no *software* Aspen Plus. A presente seção visa apresentar o detalhamento de como os fluxogramas de processo foram simulados e a rotina de otimização utilizada.

2.4.1 Modelagem em Aspen Plus

A primeira etapa no desenvolvimento de uma simulação é conhecer as espécies químicas presentes no processo. A Tabela 1 apresenta a composição da vinhaça utilizada, a qual foi extraída do trabalho de SILVÉRIO (2017).

Tabela 1. Composição da vinhaça para o cenário do ácido acético.

Componente	Fração Mássica (%)
Ácido Acético	1,00
Água	98,5011
Glicerol	0,1996
Ácido Láctico	0,0579
Ácido Succínico	0,2414

É importante destacar que a vinhaça estudada no trabalho de SILVÉRIO (2017) apresenta outros componentes, como açúcares, ácido propiônico, ácido fórmico, furfural etc. Porém, como nem todos esses componentes são objeto de estudo do presente trabalho, a composição foi normalizada para considerar apenas os ácidos de interesse. O glicerol foi considerado por ser de interesse da empresa parceira estudar o efeito desse componente nas etapas de *downstream*.

Uma vez definidas as espécies químicas, a segunda etapa da modelagem consiste em escolher o modelo termodinâmico a ser utilizado. Um modelo termodinâmico é o conjunto de equações utilizadas para estimar as propriedades termodinâmicas e de transporte de um processo, como fugacidade, entalpia, entropia, viscosidade, densidade, condutividade térmica etc. Portanto, escolher corretamente o modelo termodinâmico é essencial para a obtenção de resultados confiáveis.

O sistema químico estudado neste trabalho é fortemente não-ideal devido à presença do azeótropo entre o acetato de etila e a água, e à formação da segunda fase líquida nos decantadores. Os modelos termodinâmicos mais indicados para essas situações são aqueles baseados no cálculo do coeficiente de atividade, como *NRTL (Non-Random Two Liquid)* e *UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical)*. Além disso, o ácido acético apresenta dimerização na fase vapor, sendo necessária a utilização da equação de estado de Hayden O'Connell (*HOC*) para a previsão desse comportamento (MÄNNISTÖ et al., 2016).

A definição do modelo termodinâmico foi feita com base no erro quadrado médio (*MSE*), calculado através da equação (1) para todos os pares binários presentes no sistema.

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i^{EXP} - x_i^{CALC})^2 \quad (1)$$

onde x_i^{EXP} representa a fração molar do componente i no equilíbrio observada experimentalmente, e x_i^{CALC} representa a fração molar do equilíbrio prevista pelo modelo termodinâmico. O termo n representa o número de pontos experimentais disponíveis para o par binário.

Para os pares que não possuem dados disponíveis na literatura, os parâmetros de interação binária foram estimados a partir do método de contribuição de grupo UNIFAC. Todos os cálculos foram feitos com os parâmetros de interação binária disponíveis no banco de dados do Aspen Plus. Os únicos pares binários cujos parâmetros de interação não foram considerados iguais aos do Aspen Plus foram os que contém o ácido succínico. Para estes, os parâmetros de interação binária foram regredidos a partir de dados de equilíbrio sólido-líquido (ESL) disponíveis na literatura. As equações dos modelos termodinâmicos para representar o ESL foram implementadas no *software* Excel e os parâmetros de interação foram regredidos utilizando a função *Solver*.

A Tabela 2 apresenta o desempenho dos modelos para cada par binário cujos dados de equilíbrio encontram-se disponíveis na literatura. O bom ajuste aos dados experimentais de ambos os modelos mostra a robustez do banco de propriedades termodinâmicas disponível no *software* Aspen Plus, bem como a robustez da regressão realizada - para os pares que contém o ácido succínico.

Tabela 2. Performance dos modelos termodinâmicos avaliados.

Componente <i>i</i>	Componente <i>j</i>	Dados experimentais	MSE	
			NRTL-HOC	UNIQUAC-HOC
Ácido Acético	Acetato de Etila	MALANOWSKI, 1990	0,0945	0,0861
Ácido Acético	Água	MAREK, 1956	0,0645	0,0599
Acetato de Etila	Água	OUYANG, 1985	0,0985	0,0852
Ácido Succínico	Água	LONDONO, 2010	0,0582	0,0401
Ácido Succínico	Ácido Acético	YU et al., 2009	0,0201	0,0154
Ácido Succínico	Acetato de Etila	LONDONO, 2010	0,2054	0,0179
Ácido Láctico	Água	SANZ et al., 2003	0,1871	0,1458

O modelo *UNIQUAC-HOC* obteve os melhores desempenhos em todos os pares binários avaliados. O erro médio total do modelo *UNIQUAC-HOC* foi de 6,43%, enquanto o do *NRTL-HOC* foi de 10,4%. Se os erros médios de cada modelo forem comparados, a diferença relativa entre eles é de aproximadamente 38%.

Uma vez que as espécies químicas e o cálculo das propriedades termodinâmicas estão corretamente definidos, a próxima etapa consiste em construir o fluxograma de processo. A Tabela 3 apresenta os blocos utilizados com as respectivas especificações.

Tabela 3. Especificações dos blocos utilizados no modelo do ácido acético em Aspen Plus.

Equipamento	Rotina do Aspen Plus	Especificação
Coluna de Extração	<i>Extract</i>	Número de Estágios: <i>Otimização</i> Pressão: 1 bar
Pré-Aquecedor de Extrato	<i>Heater</i>	Temperatura de Saída: 80,5°C
Coluna de Recuperação de Ácido Acético	<i>RadFrac</i>	Número de Estágios: <i>Otimização</i> Estágio de Alimentação: <i>Otimização</i> Vazão de Refluxo: <i>Design Spec</i> Carga Térmica: <i>Design Spec</i> Pressão: 0.9 bar
Pré-Aquecedor de Aquoso	<i>Heater</i>	Temperatura de Saída: 98°C
Condensador	<i>Heater</i>	Temperatura de Saída: 30°C
Coluna de Purificação de Água	<i>RadFrac</i>	Número de Estágios: <i>Otimização</i> Estágio de Alimentação: <i>Otimização</i> Carga Térmica: <i>Design Spec</i> Pressão: 0.9 bar
Vapor do Flash de Rafinado para a Coluna de Purificação de Água	<i>FSplit</i>	Fração de Split: <i>Otimização</i>

Os parâmetros classificados como “*Design Spec*” representam as variáveis manipuladas nos blocos de *Design and Specification*, os quais permitem manipular uma variável de processo, ou projeto, a fim de alcançar uma determinada especificação. Na coluna de recuperação de HAc, a vazão de refluxo orgânico é manipulada a fim de obter a fração de HAc recuperado na

base (99,9%), enquanto a carga térmica é manipulada para atingir a pureza desejada para o ácido acético (99,8% wt). Na coluna de purificação de água, a carga térmica é manipulada a fim de obter água na base da coluna com 99,5% mol de pureza. A vazão de alimentação do solvente na coluna de extração também é avaliada através da ferramenta *Desing Spec*; ela é manipulada a fim de alcançar uma recuperação global de 90,25% do ácido acético presente na alimentação. O resultado desta vazão depende principalmente de dois parâmetros: i) número de estágios na coluna de extração, e ii) composição de ácido acético na alimentação.

A presença de correntes de reciclo e múltiplos *Design Specs* aumenta o grau de dificuldade da convergência numérica do modelo. Logo, para que seja possível obter uma solução numérica para os balanços de massa e energia, faz-se necessário o uso de métodos numéricos robustos (ASPEN TECHNOLOGY, 2006). Neste trabalho, o método de Broyden foi utilizado para a convergência das *tear streams* presentes no modelo, enquanto o método de Newton foi usado para a convergência dos *Design Specs*.

Os parâmetros classificados como “*Otimização*” são variáveis de decisão determinados a partir da otimização do *TAC*, detalhado a seguir.

2.4.2 Função Objetivo

A função objetivo utilizada para determinar a configuração ótima do processo foi o *TAC*, calculado através da equação (2). Na equação, *OPEX* representa o custo operacional do processo (em US\$/ano) e *CAPEX* representa o custo capital (em US\$), isto é, o investimento necessário para a compra dos equipamentos (YANG et al., 2019). *Payback* é o tempo desejado para o retorno do investimento capital; considerado, neste trabalho, igual a 5 anos.

$$TAC = OPEX + \frac{CAPEX}{Payback} \quad (2)$$

A Tabela 4 apresenta as equações utilizadas para calcular os custos capitais de cada equipamento, bem como o preço das utilidades usadas no processo e os valores dos coeficientes globais de transferência de calor assumidos no modelo. Os valores de referência foram tomados da literatura consultada. Todas as equações foram implementadas no próprio Aspen Plus através do bloco “*Calculator*” utilizando linguagem Fortran. Isso foi feito para diminuir o tempo de processamento da otimização, cujo método será detalhado na próxima seção.

Tabela 4. Equações para cálculo do custo operacional e capital.

 Custo do Condensador, Reboilers e Trocadores de Calor (LUYBEN, 2013)

$$\text{Custo Capital} = 7296 * A^{0.65} \quad (3)$$

$$A = \frac{Q}{U * \Delta T} \quad (4)$$

 Coeficientes Globais de Transferência de Calor (FAN et al., 2019)

$$U_{\text{COND}} = 0.852 \frac{\text{kW}}{\text{K} \cdot \text{m}^2} \quad (5)$$

$$U_{\text{REB}} = 0.568 \frac{\text{kW}}{\text{K} \cdot \text{m}^2} \quad (6)$$

$$U_{\text{L-L}} = 0.57 \frac{\text{kW}}{\text{K} \cdot \text{m}^2} \quad (7)$$

$$U_{\text{L-G}} = 0.20 \frac{\text{kW}}{\text{K} \cdot \text{m}^2} \quad (8)$$

$$U_{\text{G-VL}} = 0.28 \frac{\text{kW}}{\text{K} \cdot \text{m}^2} \quad (9)$$

$$U_{\text{G-G}} = 0.17 \frac{\text{kW}}{\text{K} \cdot \text{m}^2} \quad (10)$$

$$U_{\text{CV-VL}} = 1.20 \frac{\text{kW}}{\text{K} \cdot \text{m}^2} \quad (11)$$

 Custo das Colunas de Destilação (LUYBEN, 2013)

$$\text{Custo Capital} = 17640 * D_{\text{COL}}^{1.066} * L_{\text{COL}}^{0.802} \quad (12)$$

$$D_{\text{COL}} = \text{Aspen Column Internals} \quad (13)$$

$$L_{\text{COL}} = (N_{\text{T}} - 1) * 0.6096 * 1.2 \quad (14)$$

 Custo da Coluna de Extração (CHEN et al., 2015)

$$\text{Custo Capital} = 17640 * D_{\text{EXT}}^{1.066} * L_{\text{EXT}}^{0.802} \quad (15)$$

$$D_{\text{EXT}} = \frac{\sqrt{4 * \frac{A_{\text{EXT}}}{\pi}}}{3.281} \quad (16)$$

$$A_{\text{EXT}} = \frac{Q_{\text{SOLVENT}} + Q_{\text{FEED}}}{120 * 0.6} \quad (17)$$

$$L_{\text{EXT}} = \frac{4 * N_{\text{EXT}} + 6}{3.281} \quad (18)$$

 Custo dos Decantadores (CHEN et al., 2015)

$$\text{Custo Capital} = 17640 * D_{\text{DEC}}^{1.066} * L_{\text{DEC}}^{0.802} \quad (19)$$

$$D_{\text{DEC}} = \sqrt[3]{\frac{9600 * Q_{\text{IN}}}{\pi}} \quad (20)$$

$$L_{\text{DEC}} = 2 * D_{\text{DEC}} \quad (21)$$

 Custo do Compressor (FAN et al., 2019)

$$\text{Custo Capital} = \frac{1293}{280} * 1264.75 * \text{HP}^{0.82} \quad (22)$$

Custo das Utilidades (CHEN et al., 2015)

Água de Resfriamento = 0.354 \$/GJ (23)

Vapor de Baixa Pressão (5 barg) = 7.78 \$/GJ (24)

Eletricidade = 16.9 \$/GJ (25)

2.4.3 Algoritmos Genéticos

O método numérico utilizado para a otimização do *TAC* em ambas as configurações estudadas foi o algoritmo genético (*GA*), implementado através da função interna *ga* do *software* MATLAB. Para que a simulação em Aspen Plus seja modificada automaticamente pelo código escrito em MATLAB, é necessária a criação de uma interface que possibilite a comunicação entre os *softwares*, pois estes são escritos em diferentes linguagens de programação. Esta interface foi criada através do *Component Object Model* (COM), um padrão de interface binária usado para permitir o acoplamento de duas aplicações. A função interna do MATLAB *actxserver* foi utilizada para a criação do COM (CUI e SUN, 2019). A Figura 3 apresenta as etapas do algoritmo, bem como sua implementação em conjunto com o modelo em Aspen Plus.

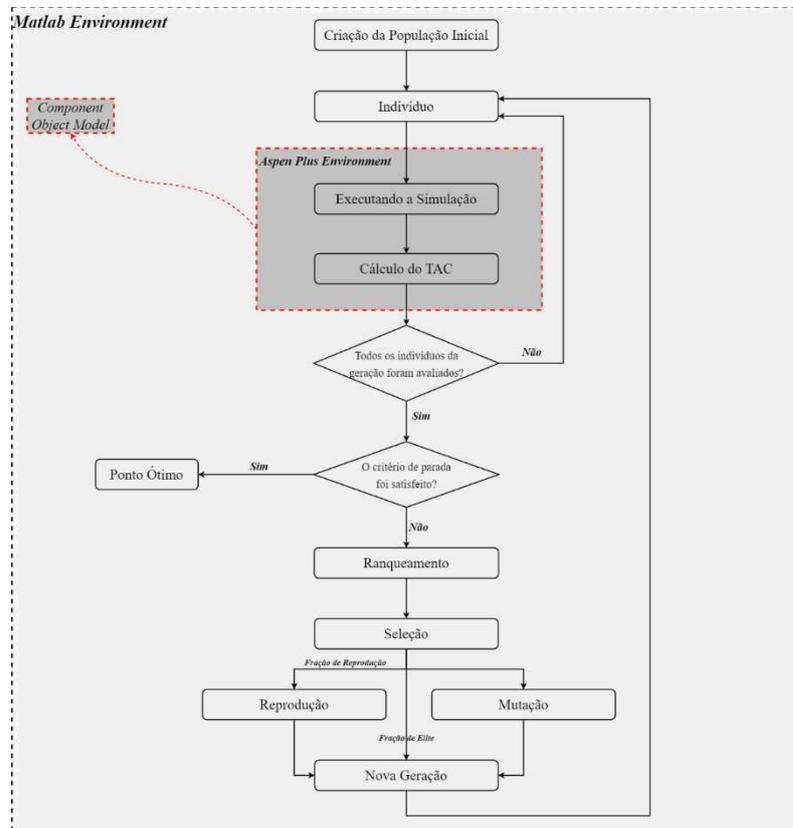


Figura 3. Otimização do TAC usando algoritmos genéticos (AUTOR, 2023).

O *GA* trabalha com um conjunto de soluções possíveis, as quais são formadas pelas variáveis de decisão. O conjunto de soluções é chamado de população e cada solução é conhecida como indivíduo (HASSANAT et al., 2018). A população inicial foi criada de maneira aleatória através da função *gacreationlinearfeasible* e consistia em 50 indivíduos. Esta função cria a população inicial seguindo uma distribuição uniforme dentro do intervalo de busca, o qual é delimitado pelos limites das variáveis de decisão (equações 26 a 31) e pelas restrições do problema.

$$10 \leq \text{Número de Estágios na Coluna de Extração} \leq 20 \quad (26)$$

$$20 \leq \text{Número de Estágios na Coluna de Recuperação de HAc} \leq 45 \quad (27)$$

$$5 \leq \text{Número de Estágios na Coluna de Purificação de Água} \leq 30 \quad (28)$$

$$10 \leq \text{Estágio de Alimentação da Coluna de Recuperação de HAc} \leq 25 \quad (29)$$

$$5 \leq \text{Estágio de Alimentação da Coluna de Purificação de Água} \leq 15 \quad (30)$$

$$0.005 \leq \text{Fração de Split para a Coluna de Purificação de Água} \leq 0.05 \quad (31)$$

O método começa com a avaliação da função objetivo para cada indivíduo. Após esta avaliação, os indivíduos são ranqueados do melhor para o pior com base no valor da função do objetivo e, em seguida, recebem uma pontuação com base na expectativa de serem os pais da próxima geração – Eq. (32).

$$Expectativa_i = \frac{\frac{N_{Pais}}{\sqrt{n_i}}}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{\sqrt{n_i}} \right)} \quad (32)$$

onde n representa a posição do indivíduo i no ranking criado e N_{Pais} o número de pais da próxima geração.

Esta etapa é de fundamental importância, pois se a diferença entre o melhor e o pior indivíduo da população for muito alta, os melhores indivíduos podem se reproduzir e passar adiante mais rapidamente, e fazer com que o algoritmo não procure solução em outras áreas da região de busca (CHEHOURI et al., 2017).

A próxima etapa do método é a seleção dos pais da próxima geração. Uma roleta é construída e cada indivíduo ocupa uma área desta roleta; o tamanho da área é proporcional à

expectativa do indivíduo, calculada na equação (32). O método, então, se move ao longo da roleta em passos iguais a fim de que cada indivíduo da população seja um dos pais da próxima geração (CHEHOURI et al., 2017). Por terem os melhores resultados na etapa de ranqueamento, os indivíduos mais ajustados ocupam uma maior área da roleta e constituem a maior parte dos pais.

Após a seleção dos pais, dá-se início à geração da nova população. A primeira parcela da nova população é formada por 5% (*elite fraction*) dos indivíduos que obtiveram melhor desempenho. A segunda é formada pela reprodução, que compreende a combinação das informações dos pais para a criação de um novo indivíduo (MATHWORKS, 2022). A fração de reprodução foi escolhida como sendo igual a 0.8. A terceira, e última, parcela é formada pela mutação dos pais, isto é, uma mudança aleatória nos valores das variáveis de decisão obtidos a partir da reprodução (MATHWORKS, 2022).

A fração de reprodução representa um compromisso entre a diversidade da população e a convergência do método. Quando esta fração é próxima de um, não há diversidade nas próximas gerações e os indivíduos tornam-se apenas combinações lineares da população inicial. Por outro lado, quando essa fração é próxima de zero todos os indivíduos são formados pela mutação e o ponto ótimo encontrado na primeira geração será o ponto ótimo da última geração, pois suas informações sempre irão passar adiante por causa da *elite fraction* (HAUPT e HAUPT, 2014).

O procedimento acima é repetido até que algum critério de parada seja satisfeito. Neste trabalho, os critérios de parada usados foram: i) número máximo de gerações - igual a 100; ii) número máximo de gerações sem evolução - igual a 20; e iii) mudança média no valor da função objetivo durante as gerações sem evolução - igual a 0.001. Se algum destes critérios for alcançado, o algoritmo para e o ponto ótimo é apresentado ao usuário.

2.5 Resultados e Discussões

A Tabela 5 apresenta o desempenho dos algoritmos genéticos durante a otimização. Todas as configurações apresentaram uma boa convergência numérica e, considerando que os algoritmos genéticos demoram a convergir, apresentaram um tempo de otimização curto (próximo das 20 gerações). Todas as otimizações foram executadas em um computador pessoal com um processador Intel Core i5 8500 2.4GHz e 8GB RAM.

Tabela 5. Performance da otimização com algoritmos genéticos.

	<i>CONV-HAc</i>	<i>INT-HAc</i>
Número de Gerações	21	17
Tempo de Processamento	3h15min	5h25min
TAC Médio na Última Geração (MMUS/ano)	17,43	10,51
TAC Ótimo na Última Geração (MMUS/ano)	17,24	10,33

2.5.1 Avaliação Operacional

A Tabela 6 apresenta os resultados operacionais ótimos das configurações, obtidos através da otimização usando algoritmos genéticos.

Tabela 6. Resultados operacionais ótimos para o ácido acético.

	<i>CONV-HAc</i>	<i>INT-HAc</i>
Coluna de Extração		
Número de Estágios	30	28
Pré-Aquecedor de Extrato		
Carga Térmica (GJ/h)	156,28	157,79
Consumo de Vapor (t/h)	74,98	0,0
Coluna de Recuperação de HAc		
Número de Estágios	35	35
Estágios de Alimentação	24	24
Vazão de Refluxo (kmol/h)	560,76	587,65
Carga Térmica (GJ/h)	18,52	19,64
Consumo de Vapor (t/h)	8,89	0,0
Pré-Aquecedor de Aquoso		
Carga Térmica (GJ/h)	67,96	42,83
Consumo de Vapor (t/h)	32,60	20,55
Coluna de Purificação de Água		
Número de Estágios	16	15
Estágios de Alimentação	11	9
Vazão de Refluxo (kmol/h)	613,59	592,75
Carga Térmica (GJ/h)	1,54	1,48
Consumo de Vapor (t/h)	0,74	0,71
Condensador		
Calor Removido (GJ/h)	-207,09	-39,19
Consumo de Água de Resfriamento (m ³ /h)	9950,11	1883,32
Compressor		
Demanda Energética (GJ/h)	-	32,02
Consumo de Energia Elétrica (MW)	-	8,89

Fração de Split para a Coluna de Purificação de Água	0,0489	0,0492
Energia para Aquecimento (GJ/h)	244,30	44,31
Energia para Resfriamento (GJ/h)	-207,09	-39,20
Energia Elétrica (GJ/h)	-	32,02

A configuração *INT-HAc* resultou no menor consumo de energia para o processo, aproximadamente 70% menor que a configuração convencional. As principais reduções no consumo de energia ocorrem na coluna de recuperação de HAc e no pré-aquecedor de extrato cujas cargas térmicas são totalmente supridas pelo vapor comprimido.

O aproveitamento da energia do vapor comprimido é observado, ainda, em outro parâmetro importante, o consumo de água de resfriamento. A vazão de recirculação dessa utilidade no condensador diminuir de 9950,1 para 1883,3 m³/h - uma diminuição de 81,1%.

No que diz respeito ao *design* do processo, foi observado que o número ótimo de estágios para a coluna de extração na *CONV-HAc* “esbarrou” no limite superior do intervalo de busca, enquanto na *INT-HAc* esse parâmetro ficou um pouco abaixo. Esse resultado foi encontrado por que, como será visto mais adiante, a presença do compressor na *INT-HAc* implica em um custo capital significativo para o processo. Isso faz com que os demais equipamentos tenham que reduzir o seu custo capital ao máximo - o que pode ser encontrado também nos resultados da coluna de purificação de água - a fim de que o TAC permaneça na região ótima.

Ambas as configurações obtiveram o mesmo número de estágios para a coluna de recuperação de ácido. Todavia, a vazão de refluxo necessária para alcançar a recuperação de HAc acético desejada aumentou ligeiramente na *INT-HAc*, resultando em um maior consumo de energia. Todavia, como a energia nessa coluna é fornecida pelo vapor comprimido, este resultado não alterou significativamente os custos do processo.

Para verificar a viabilidade da recompressão mecânica de vapor um parâmetro normalmente avaliado pela literatura é o coeficiente de performance (*COP*) (WANG et al., 2021; PLSEU et al., 2014), o qual pode ser calculado através da equação (33).

$$COP = \frac{1}{\eta_{Carnot}} = \frac{T_C}{T_R - T_C} \quad (33)$$

onde, η_{Carnot} é a eficiência de Carnot da bomba de calor, T_C e T_R são as temperaturas do condensador e do reboiler na coluna que está acontecendo a recompressão - no caso deste trabalho, a coluna de recuperação de HAc.

A partir dos resultados do modelo, as temperaturas de topo e base da coluna são 345,1K e 387,8K, respectivamente. Aplicando esses resultados na equação (33), encontra-se que o COP é igual a 8,18. De acordo com PLSEU et al., (2014), um valor entre 5 e 10 indica que a avaliação econômica do processo deve ser feita com maiores detalhes, o que será feito na próxima seção.

2.5.2 Avaliação Econômica

A Tabela 7 apresenta os resultados econômicos das duas configurações estudadas. A coluna de extração é ligeiramente mais barata na *INT-HAc* devido ao menor número de estágios.

Tabela 7. Resultados econômicos ótimos para o ácido acético.

	<i>CONV-HAc</i>	<i>INT-HAc</i>
Coluna de Extração		
Custo Capital (MMU\$)	1,95	1,83
Pré-Aquecedor de Extrato		
Área de Troca Térmica (m ²)	764,28	604,18
Custo Capital (MMU\$)	0,55	0,47
Custo Operacional (MMU\$/Ano)	9,73	0,00
Coluna de Recuperação de HAc		
Área de Troca Térmica do Reboiler (m ²)	202,6	483,38
Custo Capital do Reboiler (MMU\$)	0,23	0,41
Diâmetro (m)	5,64	5,69
Custo Capital (MMU\$)	1,43	1,44
Custo Operacional (MMU\$/Ano)	1,15	0,00
Pré-Aquecedor de Aquoso		
Área de Troca Térmica (m ²)	369,29	283,05
Custo Capital (MMU\$)	0,34	0,29
Custo Operacional (MMU\$/Ano)	4,23	2,7
Coluna de Purificação de Água		
Área de Troca Térmica do Reboiler (m ²)	9,53	9,20
Diâmetro (m)	0,73	0,67
Custo Capital (MMU\$)	0,08	0,07
Custo Operacional (MMU\$/Ano)	0,10	0,1
Condensador		
Área de Troca Térmica (m ²)	1295,88	240,20
Custo Capital (MMU\$)	0,77	0,26

Custo Operacional (MMU\$/Ano)	0,59	0,1
Compressor		
Custo Capital (MMU\$)	-	8,76
Custo Operacional (MMU\$/Ano)	-	4,3
Custo Operacional (MMU\$/Ano)	15,79	7,20
Custo Capital (MMU\$)	7,19	15,69
Custo Anual Total (MMU\$/Ano)	17,23	10,33

O pré-aquecedor de extrato apresenta diferentes resultados em cada configuração. Devido ao maior coeficiente global de transferência de calor considerado (Tabela 4), o trocador acaba precisando de uma menor área de troca térmica, e conseqüentemente o custo capital diminui. Além disso, na *INT-HAc* o custo operacional do trocador de calor é igual a zero, pois não há necessidade de utilidade para aquecer a corrente de extrato.

O diâmetro da coluna de recuperação de HAc é semelhante nas duas configurações; o que indica que a vazão de vapor recirculando na coluna é próxima em ambos os cenários. Todavia, na configuração *INT-HAc*, o reboiler tem um custo capital aproximadamente duas vezes maior que na *CONV-HAc*, pois o ΔT entre os lados frio e quente é menor e, conseqüentemente, uma maior área de troca térmica é exigida para fornecer a mesma quantidade de energia. Por fim, assim como no pré-aquecedor de extrato, o custo operacional da coluna é totalmente anulado na *INT-HAc*, pois não é necessário o uso de vapor externo para fornecer energia.

Assim como comentado na seção anterior, a integração térmica do processo diminui significativamente os custos operacionais do condensador. Além disso, os custos capitais também diminuem, pois a área de troca térmica necessária também é menor na configuração *INT-HAc*.

A principal desvantagem da *INT-HAc* reside no elevado custo capital do compressor. A partir dos resultados obtidos é possível observar que apenas o custo do compressor é suficiente para construir toda a planta da *CONV-HAc*. Esse resultado mostra que a *INT-HAc* só se torna economicamente atrativa para maiores períodos de *payback*. Outra variável que contribui para o aumento do custo capital na *MVR* é a área de troca térmica do reboiler da coluna de recuperação de HAc, que é significativamente maior.

Por outro lado, os custos operacionais diminuem em 54,5% quando comparado com a configuração *CONV-HAc*, principalmente devido à menor necessidade de vapor nos pré-

aquecedores e reboiler da coluna de recuperação de ácido. As Figuras 4 e 5 apresentam os fluxogramas ótimos obtidos.

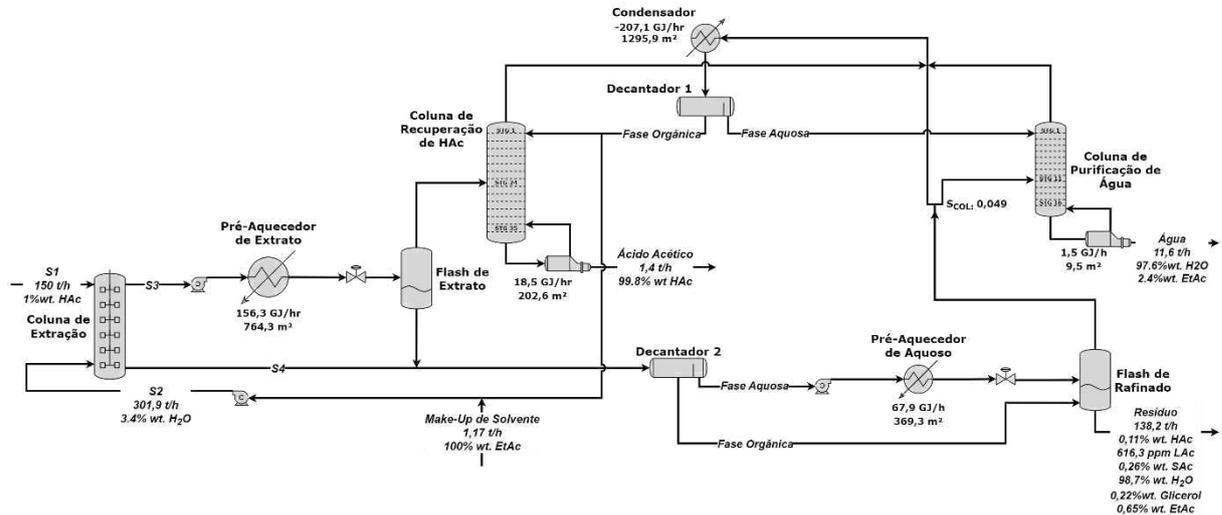


Figura 4. Resultados ótimos para a configuração convencional do ácido acético (*CONV-HAc*) (AUTOR, 2023).

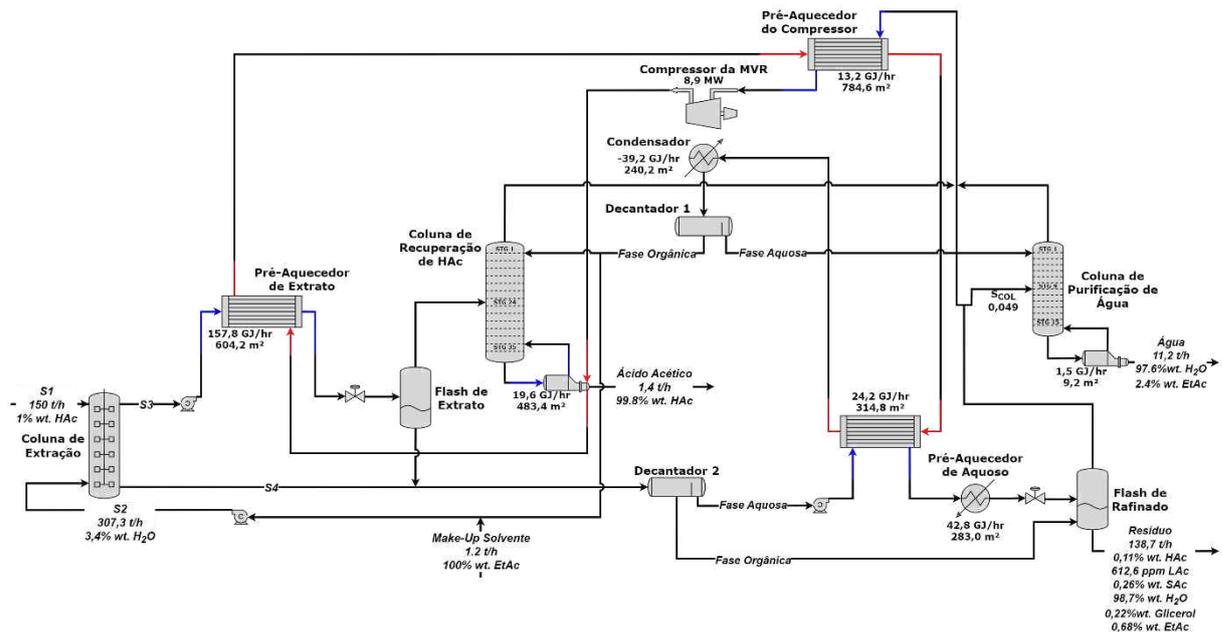


Figura 5. Resultados ótimos para a configuração intensificada do ácido acético (*INT-HAc*) (AUTOR, 2023).

Uma possibilidade de reduzir o CAPEX do compressor é manipulando a temperatura da corrente de entrada. A Figura 6 mostra o efeito dessa variável no TAC do equipamento e na temperatura após a transferência de calor no reboiler da coluna de recuperação de HAc. À medida que a temperatura na entrada do compressor diminui, a temperatura da corrente de vapor após o reboiler também diminui até atingir seu ponto de orvalho (390K).

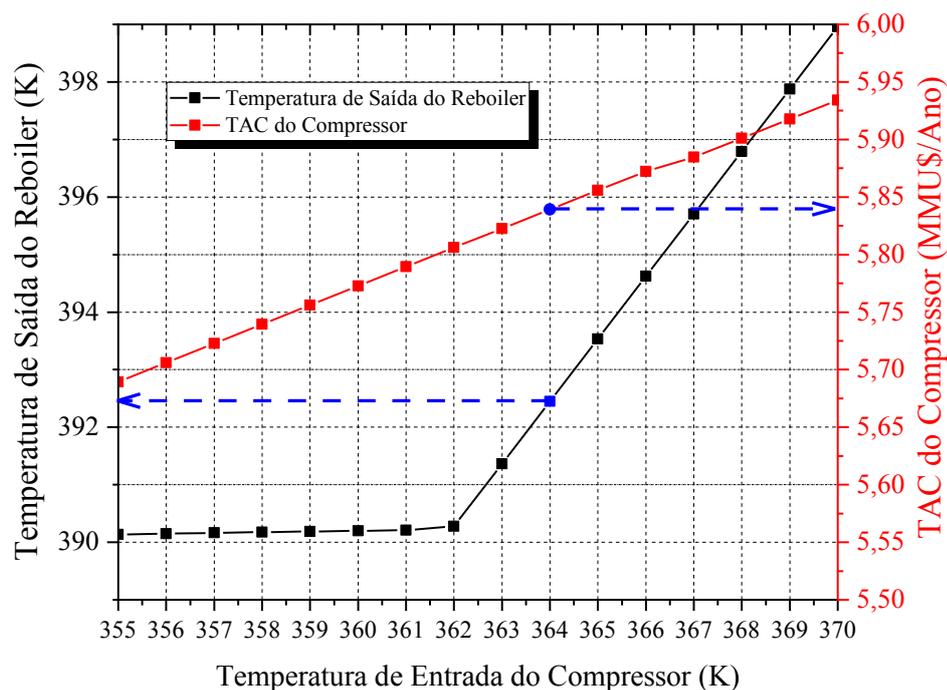


Figura 6. Efeito da temperatura de entrada do compressor no TAC do equipamento e na temperatura de saída do reboiler (AUTOR, 2023).

O limite para a temperatura na entrada do compressor, no entanto, é imposto pelo *approach* de temperatura no reboiler - pelo menos 5K. A temperatura na base da coluna de recuperação HA_c é 387K; assim, para ter um *approach* de pelo menos 5K no reboiler, a temperatura do vapor comprimido após a troca térmica no reboiler não pode ser inferior a 392K. De acordo com a Figura 6, esse ponto é alcançado quando a temperatura na entrada do compressor é de 364K (seta azul).

A Figura 6 também mostra que o TAC do equipamento diminui à medida que a temperatura na entrada do compressor diminui. Este comportamento pode indicar que a retirada do pré-aquecimento antes do compressor reduzirá tanto o CAPEX quanto o OPEX do processo; entretanto, este pré-aquecimento evita um dano físico ao compressor devido à condensação do vapor. Portanto, o pré-aquecimento da corrente de entrada é feito para prolongar a vida útil do compressor, apesar de qualquer desvantagem econômica.

2.5.3 Avaliação Ambiental

A avaliação ambiental é uma das etapas mais importantes no desenvolvimento de processos. Devido à crescente regulamentação e aos avanços das políticas de restrição de emissões, a indústria se vê cada vez mais em um momento de transformação dos seus processos

produtivos. O parâmetro utilizado neste trabalho para avaliar o impacto ambiental das configurações estudadas foi a emissão de CO₂.

De acordo com YANG et al., (2019), as emissões de CO₂ resultantes do processo de destilação podem ser calculadas diretamente a partir do consumo de energia do reboiler. Todo o vapor utilizado na coluna é produzido em caldeiras, cujo fornecimento de energia é feito por um combustível fóssil; dentre os mais comuns estão óleo, gás natural, carvão e biomassa (ZHAO et al., 2018). As emissões de CO₂ resultantes do processo de geração de vapor podem ser calculadas através da equação (34).

$$[CO_2]_{Emiss} = \left(\frac{Q_{Fuel}}{NHV} \right) * \left(\frac{C\%}{100} \right) * \alpha \quad (34)$$

onde α representa a razão entre as massas molares do CO₂ e do C; NHV é o *net heating value* do combustível usado na caldeira; e $C\%$ é o teor de carbono do combustível. O combustível considerado nesse trabalho foi o gás natural; diante disso, os valores de α , NHV e $C\%$ são, respectivamente, 3,67, 48000 kJ/kg e 0,7485.

Q_{Fuel} na equação (34) é a quantidade de energia que deve ser fornecida pelo combustível para produzir a quantidade de vapor necessária. Esse parâmetro é calculado a partir da equação (35).

$$Q_{Fuel} = \left(\frac{Q_{Proc}}{\lambda_{Proc}} \right) * (h_{Proc} - 419) * \left(\frac{T_{FTB} - T_0}{T_{FTB} - T_{Stack}} \right) \quad (35)$$

onde Q_{Proc} e h_{Proc} são o calor latente e a entalpia do vapor utilizado no processo, respectivamente. 419 kJ/kg é a entalpia da água alimentada na caldeira – considerando uma temperatura de alimentação igual a 100°C. O último termo da equação (35) representa o inverso da eficiência da caldeira; onde T_{FTB} é a temperatura de chama (1800°C), T_0 é a temperatura ambiente (25°C) e T_{Stack} é a temperatura dos gases de exaustão (160°C).

Para o cálculo das emissões de CO₂ produzidas durante a geração de energia elétrica em turbinas a gás, GADALLA et al., (2006) propuseram a seguinte equação:

$$Q_{Fuel} = \left(\frac{Q_{Elec}}{\eta_{GT}} \right) * \left(\frac{1}{1 - \eta_c} \right) \quad (36)$$

onde Q_{Elec} é a energia elétrica necessária no processo, η_{GT} e η_C são, respectivamente, a eficiência da turbina e o fator de Carnot para uma turbina a gás.

Com base nas equações (34) a (36), foram calculadas as emissões de CO₂ de cada configuração a fim de determinar qual delas é a mais amigável ao meio ambiente. Os resultados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados ambientais das configurações estudadas para o ácido acético.

	CONV-HAc	INT-HAc
Emissão de CO ₂ (kt/ano)		
Pré-Aquecedor de Extrato	82,2	-
Coluna de Recuperação de HAc	9,7	-
Pré-Aquecedor de Aquoso	35,7	22,27
Coluna de Purificação de Água	0,8	0,83
Compressor	-	24,01
Total	128,5	47,12

Ao analisar os resultados, é possível observar que, mesmo emitindo uma elevada quantidade de CO₂, o compressor utilizado na *INT-HAc* representa ganhos ambientais significativos. Ao comparar com a configuração convencional, o uso da recompressão mecânica de vapor apresenta um *saving* ambiental de 65.2%.

É importante destacar que os resultados ambientais apresentados nesta seção podem ser melhorados em níveis expressivos caso o combustível fóssil considerado para a geração das utilidades seja substituído por outro combustível de origem renovável.

3. RECUPERAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO LÁCTICO ATRAVÉS DA DESTILAÇÃO REATIVA COM METANOL

O foco do presente capítulo consiste em apresentar duas configurações para a recuperação e purificação do ácido láctico presente na vinhaça da fermentação. O ponto principal do processo consiste em reagir o ácido láctico com o metanol (MeOH), formando o lactato de metila (MetLac), e em seguida realizar a hidrólise do éster formado para obter novamente o ácido láctico com 88%wt. (especificação da indústria alimentícia). Ambas as configurações possuem uma proposta de intensificação, que é a coluna de destilação reativa. Todavia, no caso da configuração convencional (*CONV-LAc*) a reação de esterificação é processada em um reator e depois há uma coluna reativa para a hidrólise do éster. Na configuração intensificada (*INT-LAc*), as duas reações ocorrem em uma única coluna reativa com parede dividida (DWC). Os fluxogramas foram otimizados considerando o *TAC* como função objetivo.

3.1 Revisão da Literatura

A demanda mundial de ácido láctico (LAc) está entre 200 e 350 kt/ano, sendo as indústrias alimentícia, farmacêutica, têxtil e de insumos básicos suas maiores consumidoras. O ácido láctico pode ser usado na produção de ésteres, propileno glicol, ácido acrílico, acetaldeído e 1,2-propanodiol. O LAc também é utilizado na indústria de cosméticos como umectante na preparação de cremes e sabonetes. Além disso, pode ser utilizado como insumo básico na produção de polilactatos e ácido polilático para a fabricação de plásticos biodegradáveis (GONZÁLEZ-NAVERRETE et al., 2022).

A molécula de ácido láctico possui um carbono quiral que lhe confere atividade óptica, e, portanto, pode ser encontrado em dois isômeros ópticos: L(+)-LAc e D(-)-LAc, sendo este último perigoso à saúde humana se consumido em altas dosagens. Por causa disso, a produção de ácido láctico com alta pureza óptica está substituindo o uso de D(-)-LAc nas indústrias alimentícia e farmacêutica (LI et al., 2021).

A demanda por pureza óptica impacta diretamente na rota de produção do ácido láctico. Atualmente, 90% da produção mundial do ácido láctico ocorre através de rotas biotecnológicas (CAVANI et al., 2016). Existem dois motivos principais para que isso ocorra: i) o elevado custo das matérias primas necessárias à rota sintética; e ii) a rota sintética produz uma mistura dos isômeros ópticos, o que limita o mercado do ácido produzido.

O uso de rotas biotecnológicas, todavia, apresenta algumas desvantagens, sendo a baixa concentração de LAc na saída da fermentação a principal delas. Além disso, a presença de impurezas, como outros ácidos orgânicos, álcoois, ésteres secundários, sulfatos, proteínas e açúcares residuais que precisam ser separadas representam uma dificuldade a mais para o processo de *downstream* (GONZÁLEZ-NAVERRETE et al., 2022). Outros fatores que tornam o processo de recuperação mais energeticamente intensivo são: i) a forte afinidade do LAc com a água; ii) o alto ponto de ebulição do LAc; e iii) a tendência a oligomerização do LAc quando exposto à altas temperaturas (SANZ et al., 2003).

Diante disso, vários métodos de purificação foram investigados ao longo dos anos, tais como precipitação, extração por solvente, adsorção, evaporação *short-path* e membranas (LI et al., 2021). No entanto, esses processos resultam em baixa recuperação de ácido láctico e apresentam limitações significativas. Para sobrepujar tais limitações, a literatura tem avançado em direção ao uso da destilação reativa como método de separação mais utilizado para recuperar o ácido láctico formado na fermentação. Esse método consiste em reagir o ácido láctico com um álcool para formar um éster. Como o éster formado é mais estável termicamente que o LAc, ele é recuperado em uma coluna de destilação e posteriormente é hidrolisado para formar novamente o ácido láctico em uma coluna de destilação reativa (ANBREEN et al., 2022).

Embora o processo da destilação reativa para a recuperação do ácido láctico tenha sido proposto ainda na década de 1990 (COCKREM e JOHNSON, 1993), o primeiro trabalho a determinar o álcool mais economicamente atrativo foi o de SU et al., (2013). Os autores desenvolveram o projeto conceitual para quatro álcoois (metanol, etanol, isopropanol e n-butanol) considerando uma alimentação com 30% wt. de ácido láctico. A função objetivo utilizada foi o TAC. Os resultados obtidos indicaram que o metanol é o álcool mais atrativo porque necessita de menos colunas de destilação, uma vez que não forma azeótropo com a água, por formar o éster de menor ponto de ebulição e por ser o álcool com menor preço comercial entre os avaliados. Na escala de menor TAC aparecem em seguida o n-butanol, o etanol e o isopropanol.

Embora o trabalho de SU et al., (2013) tenha trazido configurações de intensificação de processos ao utilizar colunas de destilação reativa, com o passar dos anos foram propostas outras configurações mais intensificadas. PAZMIÑO-MAYORGA et al., (2021) propuseram o uso de uma DWC para unificar as colunas de esterificação e hidrólise. A configuração proposta pelos autores reduz o número de colunas de destilação do trabalho de SU et al., (2013), de quatro para apenas duas, ao substituir a coluna de pré-concentração e unificar as colunas de

esterificação e hidrólise em um único casco, mas com parede dividida. Os autores direcionaram o estudo para uma proposta de *design* e metodologia de implementação, e não realizaram nenhuma otimização, nem avaliação do TAC. Todavia, os resultados de consumo específico de energia indicam uma redução de aproximadamente 27% em comparação com o encontrado no trabalho de SU et al., (2013), considerando a mesma alimentação.

ANBREEN et al., (2022) avaliaram o uso da recompressão mecânica de vapor (MVR) para a coluna de hidrólise, considerando o *design* proposto por MO et al., (2011). Os autores consideraram uma alimentação proveniente de um reator de esterificação contendo apenas lactato de metila e água, porém não simularam a coluna de recuperação do metanol. Além disso, foram considerados dois cenários para a MVR, um com *split* do vapor de *overhead* da coluna antes do compressor e outro sem *split*. Os resultados obtidos indicaram que a configuração com *split de overhead* reduz o TAC do processo em 2,5% em comparação à configuração sem *split*. Todavia, foi observado que apenas o custo capital do compressor seria suficiente para comprar todos os equipamentos da configuração convencional.

GONZÁLEZ-NAVERRETE et al., (2022) compararam diferentes configurações de colunas termicamente acopladas e com DWC para a mesma alimentação que SU et al., (2013). Os autores, todavia, não consideraram as reações de esterificação do ácido succínico. A configuração ótima foi definida com base em uma otimização multiobjetivo que considerou indicadores econômicos e ambientais. O menor TAC foi obtido em uma configuração DWC com três regiões dentro da coluna, uma para a esterificação, outra para a hidrólise e a última para a recuperação do metanol. Esse resultado reduziu o número de colunas de destilação, de quatro para duas.

Após a revisão da literatura, foi constatado que existem inúmeros trabalhos na literatura que desenvolvem análises semelhantes ao proposto no presente estudo. Todavia, algumas lacunas ainda são encontradas, como por exemplo: i) a consideração de múltiplas espécies na alimentação, o que impacta diretamente no consumo de metanol e no fornecimento de energia; ii) a otimização com métodos de otimização estocásticos, como algoritmos genéticos, trazendo maior robustez para o estudo; e iii) a avaliação em níveis de concentração de LAc mais baixos, entre 1 e 3% wt.

Portanto, o estudo desenvolvido neste capítulo oferece contribuições pertinentes para a literatura existente no que diz respeito à produção do ácido láctico a partir de rotas biotecnológicas.

3.2 Configuração Convencional do Processo do LAc

A Figura 7 apresenta o fluxograma do processo convencional (*CONV-LAc*). Antes de ser alimentada ao reator de esterificação, a vinhaça (*SI*) passa por uma evaporação de triplo efeito para que a maior parte da água seja removida. O uso de múltiplos efeitos na evaporação permite que o consumo de vapor vivo, isto é, aquele produzido em caldeiras, seja necessário apenas no primeiro estágio, fazendo com que os demais estágios aproveitem o vapor produzido no primeiro. Essa configuração diminui o consumo de energia do processo. Todavia, como o vapor produzido em cada estágio está em equilíbrio termodinâmico com o líquido, a pressão do estágio seguinte precisa ser menor que a do anterior para que seja criada uma diferença de temperatura entre os estágios e possa ocorrer a transferência de calor (HIGA et al., 2009).

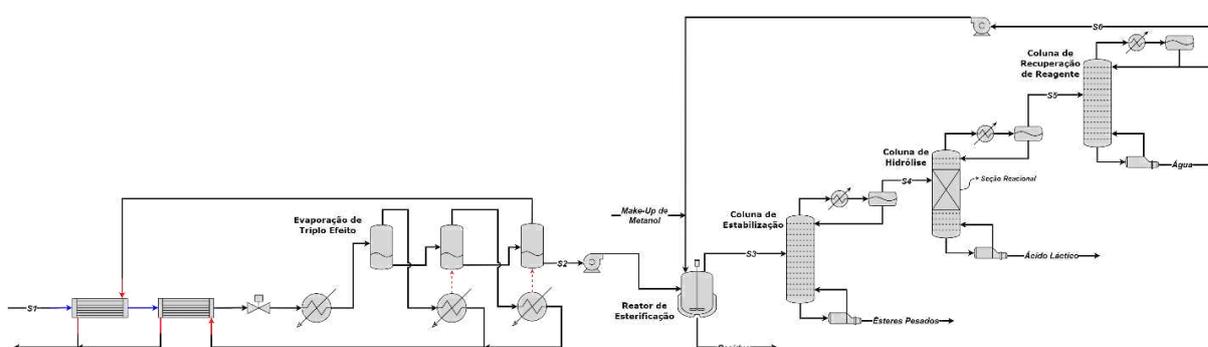


Figura 7. Fluxograma de processo da configuração convencional para o ácido láctico (*CONV-LAc*) (AUTOR, 2023).

A evaporação da alimentação antes do reator de esterificação é necessária por causa da elevada quantidade de água na vinhaça (ver Tabela 9). As reações de esterificação são limitadas pelo equilíbrio químico, mesmo quando ocorrem na presença de catalisadores (PÖPKEN et al., 2000). Por causa disso, caso a vinhaça seja alimentada diretamente ao reator de esterificação, praticamente não haverá formação de ésteres, pois, como a quantidade de água é muito maior que a de ácido, à medida que acontecer a esterificação, a reação reversa, de hidrólise, já acontecerá, deslocando o equilíbrio para a formação de ácido novamente.

Tabela 9. Composição da vinhaça para o cenário do ácido láctico.

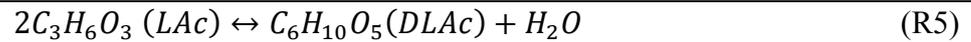
Componente	Fração Mássica (%)
Ácido Acético	0,1661
Água	98,3934
Glicerol	0,1993
Ácido Láctico	1,00
Ácido Succínico	0,2412

Após passar pela evaporação de triplo efeito, a vinhaça concentrada (S2) é bombeada para o reator de esterificação, o qual opera em condições de temperatura e pressão suficientes para vaporizar os produtos. Esse modo de operação do reator garante que a água e os ésteres formados sejam vaporizados para que o equilíbrio das reações de esterificação (R1 a R4) seja deslocado no sentido da formação dos produtos (KUMAR et al., 2006). O reator opera em vácuo de 0,7 bar para diminuir a extensão das reações de oligomerização do ácido láctico (R5 a R6) e aumentar o tempo de vida útil do catalisador, o qual se degrada termicamente em temperaturas acima de 150°C (PAZMIÑO-MAYORGA et al., 2021; SANZ et al., 2002). O volume do reator é de 13,65 m³ e foi determinado considerando um *hold-up* de 5 minutos quando o reator está 50% cheio. O reator é equipado com a resina de troca iônica Amberlyst-15 para a catálise heterogênea da reação. A Amberlyst-15 foi escolhida como catalisador por causa da ampla disponibilidade de dados cinéticos na literatura, tanto para o ácido láctico como para os demais ácidos presentes no processo (ver Tabela 10). A unidade do fator pré-exponencial nas equações (38) a (55) é kmol/kg_{cat}s, enquanto a energia de ativação está em kJ/kmol.

Tabela 10. Reações e expressões cinéticas utilizadas na modelagem (PÖPKEN et al., 2000; PAZMIÑO-MAYORGA et al., 2021).

$C_3H_6O_3 (LAc) + CH_3OH(MeOH) \leftrightarrow C_4H_8O_3(MetLac) + H_2O$	(R1)
$r = m_{cat}(k_D^{R1} a_{LAc} a_{MeOH} - k_R^{R1} a_{MetLac} a_{H_2O})$	(38)
$k_D^{R1} = 2,17 * 10^4 \exp(-48733/RT)$	(39)
$k_R^{R1} = 1,06 * 10^3 \exp(-48487/RT)$	(40)
$C_2H_4O_2 (HAc) + CH_3OH(MeOH) \leftrightarrow C_3H_6O_2(MetHac) + H_2O$	(R2)
$r = m_{cat}(k_D^{R2} a_{HAc} a_{MeOH} - k_R^{R2} a_{MetHac} a_{H_2O})$	(41)
$k_D^{R2} = 2,961 * 10^4 \exp(-49190/RT)$	(42)
$k_R^{R2} = 1,348 * 10^6 \exp(-69230/RT)$	(43)
$C_4H_6O_4 (SUC) + CH_3OH(MeOH) \leftrightarrow C_5H_8O_4(MMS) + H_2O$	(R3)
$r = m_{cat}(k_D^{R3} x_{SUC} x_{MeOH} - k_R^{R3} x_{MMS} x_{H_2O})$	(44)
$k_D^{R3} = 1,10 * 10^7 \exp(-72855/RT)$	(45)
$k_R^{R3} = 2,45 * 10^5 \exp(-72855/RT)$	(46)
$C_5H_8O_4 (MMS) + CH_3OH(MeOH) \leftrightarrow C_6H_{10}O_4(DMS) + H_2O$	(R4)
$r = m_{cat}(k_D^{R4} x_{MMS} x_{MeOH} - k_R^{R4} x_{DMS} x_{H_2O})$	(47)
$k_D^{R4} = 4,40 * 10^7 \exp(-78646/RT)$	(48)

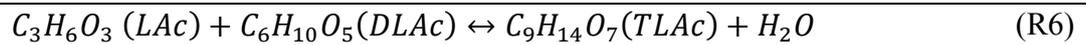
$$k_R^{R4} = 5,57 * 10^6 \exp(-78646/RT) \quad (49)$$



$$r = m_{cat}(k_D^{R5}x_{LAc}^2 - k_R^{R5}x_{DLAc}x_{H2O}) \quad (50)$$

$$k_D^{R5} = 2,00 * 10^1 \exp(-52000/RT) \quad (51)$$

$$k_R^{R5} = 9,99 * 10^1 \exp(-52000/RT) \quad (52)$$



$$r = m_{cat}(k_D^{R6}x_{LAc}x_{DLAc} - k_R^{R6}x_{TLAc}x_{H2O}) \quad (53)$$

$$k_D^{R6} = 5,70 \exp(-50800/RT) \quad (54)$$

$$k_R^{R6} = 2,85 * 10^1 \exp(-50800/RT) \quad (55)$$

O reator produz duas correntes, uma na fase líquida - que constitui os resíduos do processo - e uma na fase vapor que alimenta a coluna de estabilização. Esta coluna tem por objetivo remover os ésteres pesados e o glicerol que foram vaporizados no reator. A presença desta coluna é de fundamental importância para remover componentes que iriam contaminar o ácido láctico obtido na base da coluna de hidrólise, a jusante no processo. A coluna de estabilização opera com condensador parcial para garantir que todos os componentes mais pesados que o lactato de metila não passem adiante no processo.

O destilado vapor da coluna de estabilização alimenta a coluna de hidrólise. O objetivo desta segunda coluna é converter o MetLac, formado no reator, em LAc - reação reversa da (R1). Enquanto no reator de esterificação os produtos são vaporizados a fim de deslocar o equilíbrio para o lado direito da reação (R1), na coluna de hidrólise os produtos da reação reversa são separados de acordo com seus pontos de ebulição para deslocar o equilíbrio para o lado esquerdo da reação (R1) (SU et al., 2013). Na coluna, à medida que a reação reversa ocorre, o metanol e o ácido formados são separados em cada estágio; o MeOH, por ser mais leve, é vaporizado para o estágio superior, e o ácido, por ser mais pesado, segue para o estágio inferior. Essa separação desloca a reação no sentido da formação de metanol e ácido láctico; o primeiro é obtido junto com a água no topo da coluna, enquanto o último é obtido na base da coluna com 88%wt. de pureza.

A última coluna de destilação tem por objetivo separar o metanol da água e de quaisquer resíduos de MetLac. Esta coluna é a única que opera com condensador total. O metanol é obtido no topo, juntamente com o acetato de metila, que é o éster mais leve formado nas reações, e retorna para a alimentação do reator após ser misturado com o make-up de reagente.

3.3 Configuração Intensificada do Processo do LAc

A segunda configuração avaliada consiste em juntar o reator de esterificação, a coluna de estabilização e a coluna de hidrólise em uma coluna de parede dividida (DWC) com reações nos dois lados da parede e na seção de retificação. A Figura 8 apresenta o novo fluxograma proposto.

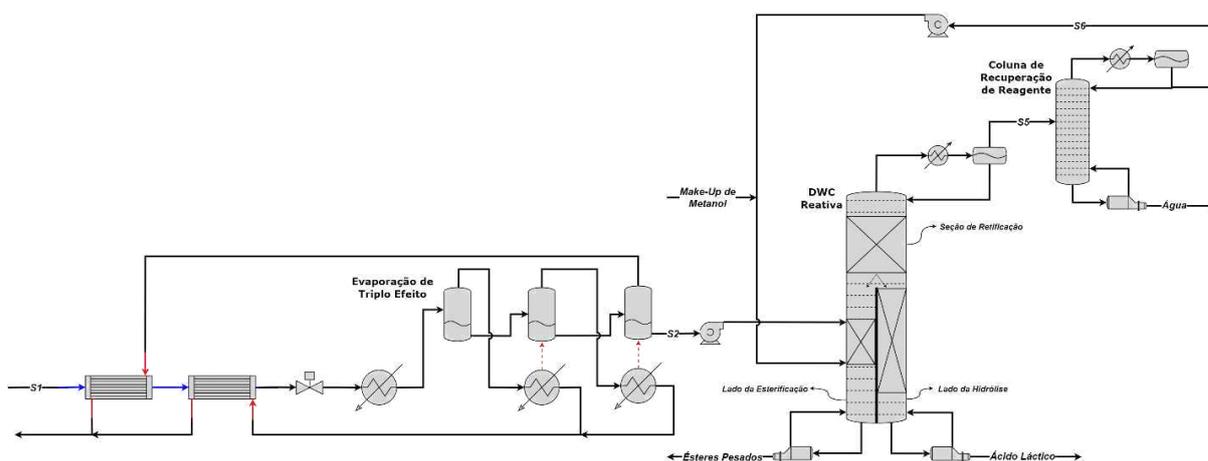


Figura 8. Fluxograma de processo da configuração intensificada para o ácido láctico (INT-LAc) (AUTOR, 2023).

A vinhaça concentrada alimenta o lado esquerdo da parede, chamado de *lado da esterificação*. Por conter os reagentes mais pesados, a vinhaça é alimentada no topo da seção reacional, enquanto o metanol, por ser o reagente de menor ponto de ebulição, é alimentado na base da seção reacional deste lado da coluna. Neste lado da parede ocorrem as reações de esterificação. Os ésteres de LAc e HAc sobem para a seção de retificação da coluna, bem como o excesso de metanol e a água. Os ésteres pesados, oligômeros do ácido láctico e o glicerol são obtidos no produto de base do *lado da esterificação*.

Ao subirem para a seção de retificação, os ésteres leves são hidrolisados já nos primeiros estágios da seção - contando de baixo para cima. À medida que a reação de hidrólise acontece, os ácidos formados são direcionados para os estágios inferiores, por terem maior ponto de ebulição, e se dividem entre os dois lados da DWC. Todavia, como nem todo o lactato de metila (MetLac) é hidrolisado na seção de retificação, o lado direito da DWC conta com uma extensa seção reacional que converte o restante de MetLac em ácido láctico, o qual é obtido como produto de fundo do *lado da hidrólise*.

Como o líquido que se divide entre os dois lados da DWC é rico em ésteres, é importante que a vazão direcionada para o *lado da esterificação* seja a menor possível, pois isso resultaria na formação de ácido nesse lado da coluna, o que não é desejável. Sendo assim, a fração de

líquido para o *lado da esterificação* deve ser apenas o necessário para garantir que exista líquido nos estágios desse lado da DWC.

Acima dos estágios reacionais na seção de retificação existem alguns estágios que separam o metanol de qualquer quantidade de ésteres leves que não tenha sido hidrolisada. A existência desses estágios ajuda a aumentar a conversão dos ésteres, diminuindo o refluxo necessário na coluna e, conseqüentemente, o consumo de energia nos refeedores.

A principal vantagem dessa configuração é a redução no número de colunas de destilação, de três para apenas duas. Além disso, a configuração com DWC reativa elimina a necessidade de um reator no processo. Porém, como os ésteres pesados possuem alto ponto de ebulição, a configuração intensificada exige o uso de vapor de alta pressão no reboiler do *lado da esterificação*, enquanto na configuração convencional esse vapor só é usado na coluna de estabilização. Essa alteração tem impacto direto na análise econômica e ambiental do processo.

3.4 Metodologia

As duas configurações apresentadas foram simuladas no *software* Aspen Plus. A presente seção visa apresentar o detalhamento de como os fluxogramas de processo foram simulados e otimizados.

3.4.1 Modelagem em Aspen Plus

Os processos estudados nesse capítulo apresentam uma extensa quantidade de espécies químicas. Isso torna a escolha do modelo termodinâmico bastante complexa, pois são inúmeros pares binários a serem estudados e nem sempre há disponibilidade de dados de equilíbrio para todos eles. Diante disso, a definição do modelo termodinâmico foi feita com base na revisão da literatura disponível para o ácido láctico, tendo em vista que ele é o componente de maior interesse no processo.

SANZ et al., (2003) realizaram o estudo do ELV das espécies presentes no sistema reativo quaternário da esterificação do ácido láctico. Os autores observaram que o modelo UNIQUAC se ajustou de forma bastante satisfatória aos dados experimentais. Com base nesse trabalho, outros autores também utilizaram o modelo UNIQUAC, tais como SU et al., (2013), DAFUL & GÖRGENS (2017), PAZMIÑO-MAYORGA et al., (2021). Além disso, devido a presença do ácido acético, é necessário considerar a equação de estado de Hayden O'Connell (*HOC*) para a previsão da dimerização desse ácido na fase vapor (MÄNNISTÖ et al., 2016).

Todos os parâmetros de interação binária dos pares binários cujos dados de ELV não se encontram disponíveis na literatura foram estimados através do método UNIFAC.

A próxima etapa da metodologia consistiu em construir o fluxograma de processo no ambiente de simulação do *software*. A Tabela 11 apresenta os blocos utilizados com as respectivas especificações. Assim como no capítulo 2, os parâmetros classificados como “*Design Spec*” representam as variáveis manipuladas nos blocos de *Design and Specification*, enquanto os parâmetros classificados como “*Otimização*” são variáveis de decisão determinados a partir da otimização do *TAC*.

As pressões dos três estágios da evaporação foram definidas a partir da otimização do *TAC* dessa área, a qual foi realizada utilizando o método *SQP* disponível no Aspen Plus. Embora o *SQP* seja um método menos robusto que os algoritmos genéticos, ele foi utilizado para simplificar o desenvolvimento do fluxograma e observar como as pressões de cada estágio afetam o *TAC* da evaporação. Essa escolha não deverá trazer perdas significativas para o trabalho, tendo em vista que o foco principal não é a área de evaporação.

Como comentado anteriormente, o primeiro estágio da evaporação é o único que faz uso de vapor vivo para vaporizar a água. A carga térmica necessária nesse estágio foi definida a partir da ferramenta de *Design Spec* do simulador, a qual manipula esse parâmetro para garantir uma perda de, no máximo, 4% de LAc na evaporação.

O reator de esterificação foi modelado como um reator contínuo de mistura perfeita (*CSTR*). A temperatura de reação é definida a partir de um *Design Spec* para garantir a conversão de 95% do LAc alimentado no reator. É importante deixar claro que o cálculo da conversão considera tanto a quantidade de LAc que deixa o reator na fase líquida (corrente de *resíduos*), como também o que é vaporizado para a coluna de estabilização. A massa de catalisador foi definida a partir de uma análise de sensibilidade; o valor de 1050 kg representa um compromisso entre consumo de energia e custo de catalisador.

A coluna de estabilização opera em condições de vácuo para que seja possível utilizar vapor de 41 barg como utilidade no reboiler. A razão de refluxo da coluna é manipulada para garantir a recuperação de 99,95% do lactato de metila (MetLac) no produto de topo, tendo em vista que o objetivo dessa coluna é separá-lo dos ésteres pesados e dos ácidos não convertidos no reator. A vazão de fundo da coluna é outra variável manipulada em um *Design Spec*. O objetivo dessa manipulação é garantir uma recuperação de 99,5% de succinato de dimetila (DMS) na base da coluna. Como esse é o éster de maior ponto de ebulição após o MetLac, os

dois blocos de *Design Spec* utilizados garantem que o objetivo da coluna de estabilização seja alcançado.

Tabela 11. Especificações dos blocos utilizados no modelo do ácido láctico em Aspen Plus.

Equipamento	Rotina do Aspen Plus	Especificação
Estágio 1 Evaporação	<i>Flash</i>	Pressão: 0,99 bar Carga Térmica: <i>Design Spec</i>
Estágio 2 Evaporação	<i>Flash</i>	Pressão: 0,69 bar
Estágio 3 Evaporação	<i>Flash</i>	Pressão: 0,47 bar
Reator de Esterificação	<i>RCSTR</i>	Pressão: 0,7 bar Temperatura: <i>Design Spec</i> Volume do reator: 13,65 m ³ Fração de líquido no reator: 50% Massa de catalisador: 1050 kg
Coluna de Estabilização	<i>RadFrac</i>	Número de Estágios: <i>Otimização</i> Estágio de Alimentação: <i>Otimização</i> Razão de Refluxo: <i>Design Spec</i> Vazão de fundo: <i>Design Spec</i> Pressão: 0,7 bar
Coluna de Hidrólise	<i>RadFrac</i>	Número de Estágios: <i>Otimização</i> Estágio de Alimentação: <i>Otimização</i> Número de Estágios na Seção Reacional: <i>Otimização</i> <i>Hold-up</i> de Catalisador nos Estágios da Seção Reacional: 115 kg Razão de Refluxo: <i>Design Spec</i> Vazão de Destilado: <i>Design Spec</i> Pressão: 0,7 bar
DWC Reativa	<i>RadFrac</i>	Número de Estágios: <i>Otimização</i> Estágios de Alimentação: <i>Otimização</i> Número de Estágios na Seção Reacional: <i>Otimização</i> <i>Hold-up</i> de Catalisador nos Estágios da Seção Reacional: Esterificação (70 kg), Hidrólise (60 kg) e Retificação (140 kg). Razão de Refluxo: <i>Design Spec</i> Vazão de Fundo Esterificação: <i>Design Spec</i> Vazão de Fundo Hidrólise: <i>Design Spec</i> <i>Split</i> de líquido para esterificação: 0,048 Pressão: 0,7 bar
Coluna de Recuperação de Reagente	<i>RadFrac</i>	Número de Estágios: <i>Otimização</i> Estágio de Alimentação: <i>Otimização</i> Razão de Refluxo: <i>Design Spec</i> Vazão de Destilado: <i>Design Spec</i> Pressão: 0,7 bar

A coluna de hidrólise é, de longe, a que possui mais parâmetros a serem definidos. Como explicado por PAZMIÑO-MAYORGA et al., (2021), a pressão de operação da coluna é um parâmetro muito importante, tendo em vista que a velocidade da reação de oligomerização do LAc aumenta consideravelmente com a temperatura, e que o catalisador se degrada termicamente acima de 150°C. Além disso, a temperatura na seção reacional não pode ser muito alta para garantir que a água e o éster não sejam vaporizados e, com isso, ocorrer a reação de hidrólise. Um desafio para manter a temperatura mais baixa é o fato de que as reações são exotérmicas. Portanto, a pressão precisa ser definida de tal forma a garantir um compromisso entre a separação e a extensão da reação. Neste trabalho foi considerada a pressão de 0,7 bar, a qual foi definida após uma análise de sensibilidade e a observação do perfil de temperatura na coluna.

A razão de refluxo é manipulada em um bloco de *Design Spec* para garantir uma composição de MetLac de até 1%wt. na base da coluna (especificação da indústria alimentícia). Embora seja contraintuitivo manipular a razão de refluxo para garantir uma pureza na base, essa especificação foi definida porque o refluxo exerce uma grande influência sobre a taxa de reação na seção reacional. Como o topo desta coluna é rico em metanol, acetato de metila e água, ao passar pelo condensador parcial, o refluxo que retorna para a coluna é rico em água, uma vez que este é o componente mais pesado dentre os três, e possui uma pequena fração de metanol. Tendo em vista que o objetivo da coluna é realizar a hidrólise do LAc, esse refluxo rico em água ajuda a deslocar a reação no sentido da formação do ácido e, com isso, diminuir a composição de MetLac na base.

A vazão de destilado também é manipulada em um bloco de *Design Spec*. Desta vez, a variável especificada é a pureza de LAc na base, a qual foi definida em 88% wt. A motivação para definir esse par de variável manipulada e especificada segue a mesma lógica usada na razão de refluxo. Considerando uma razão de refluxo constante, qualquer manipulação na vazão de destilado altera a vazão de refluxo, o que, como já foi explicado, altera significativamente as taxas de reação na seção reacional.

Outros dois parâmetros muito importantes são o número de estágios na seção reacional e o *hold-up* de catalisador nesses estágios. Enquanto o primeiro foi determinado a partir da otimização, o segundo foi calculado e inserido como um valor constante no decorrer da otimização. Nas colunas de destilação reativas, o *hold-up* é uma variável de importância significativa, uma vez que afeta diretamente as taxas de reação e, por consequência, irá afetar

também as vazões de refluxo e boilup da coluna, bem como o consumo de energia (LUYBEN & YU, 2008). A sua determinação, todavia, é um procedimento iterativo.

Inicialmente, um *hold-up* é especificado e os cálculos da coluna são feitos para alcançar as especificações desejadas. Em seguida, o diâmetro da coluna é calculado a partir da vazão de vapor recirculante e, com isso, a altura de líquido em cada estágio. Segundo LEE & HSIAO (2017), alturas maiores que 10 e 15 cm não são desejadas por causa de limitações na hidráulica da coluna e maiores quedas de pressão. Assim, se o *hold-up* estimado no início resultar em um nível de líquido muito alto, ele deve ser diminuído e o procedimento repetido até que ocorra a convergência entre diâmetro e *hold-up*, cuja relação é demonstrada na equação (56). LUYBEN & YU (2008) destacam que uma alternativa consiste em construir a coluna com um diâmetro maior que o exigido pelas vazões de vapor, todavia, essa opção é menos atrativa do ponto de vista econômico.

$$m_{Holdup} = \rho * V_R = \rho * \left[\frac{\pi D_{Col}^2}{4} * \frac{h_{Weir}}{2} * (1 - R_{DC}) \right] \quad (56)$$

onde ρ é a densidade do catalisador, igual a 770 kg/m³, D_{Col} é o diâmetro da coluna, h_{Weir} é a altura de líquido no estágio da seção reacional e R_{DC} é a razão do volume do *downcomer* no prato do estágio. A altura de líquido foi dividida por dois, pois foi considerado que o catalisador ocupa no máximo 50% do líquido no estágio, uma consideração bastante encontrada na literatura. A razão do volume do *downcomer* no prato foi considerado igual a 10%, como consta no trabalho de LEE & HSIAO (2017).

Neste trabalho, para definir o *hold-up* de catalisador em cada estágio foi feita uma análise de sensibilidade em alguns pontos da região de busca da otimização para ver como o diâmetro da coluna se comporta em cada ponto. A partir da planilha gerada na análise de sensibilidade, foi calculado um *hold-up* de catalisador médio para o intervalo de busca. Após a convergência do método de otimização, foi feita a verificação comentada no parágrafo anterior e o valor de 115 kg mostrou-se bastante satisfatório.

No caso da configuração intensificada (*INT-LAc*), a maioria das especificações da DWC reativa são determinadas a partir da rotina de otimização. Assim como na coluna de hidrólise, a razão de refluxo é manipulada para alcançar a composição de até 1% wt. de MetLac no ácido láctico produto. A vazão de fundo do *lado da esterificação* é manipulada para garantir uma conversão de 95% para o LAc nesse lado da parede. A vazão de fundo do *lado da hidrólise*, por

sua vez, é manipulada para garantir a pureza de 88% wt. de LAc no produto de fundo. Os *hold-ups* de catalisador nas três seções da coluna foram calculados a partir da metodologia usada para a coluna de hidrólise. Por fim, a fração de líquido para cada lado da parede foi definida a partir da vazão mínima de líquido para o *lado da esterificação*. Inicialmente, a simulação foi executada com diferentes *designs* para a DWC e, então, foi definida uma fração base. Após os resultados da otimização, essa fração foi ajustada manualmente até alcançar o menor valor para o TAC ou o *lado da esterificação* alcançar a convergência numérica.

A coluna de recuperação de reagente segue a mesma lógica de implementação da coluna de estabilização. A pressão de operação foi definida em 0,7 bar para manter a pressão das outras duas colunas. A vazão de destilado é manipulada para garantir uma recuperação de 99,95% de MeOH pelo topo da coluna. A razão de refluxo, por sua vez, é manipulada para garantir uma pureza de 99,6% mol de MeOH no produto de topo.

3.4.2 Função Objetivo

A função objetivo utilizada para determinar a configuração ótima do processo foi o *TAC*, calculado através da equação (2). Assim como no capítulo do HAc, o *payback* considerado foi de 5 anos.

Todas as equações da Tabela 4 foram utilizadas na simulação dos processos de recuperação do LAc, com exceção das equações (15) a (22), pois nos processos do presente capítulo não existem colunas de extração, decantadores e compressores. Por outro lado, foi necessário adicionar as equações para o cálculo dos custos capitais do reator e da DWC, bem como o custo operacional do vapor de alta pressão e do catalisador. Essas equações adicionais são apresentadas na Tabela 12. Assim como no capítulo do HAc, todas as equações foram implementadas no próprio Aspen Plus através do bloco “*Calculator*” utilizando linguagem Fortran.

Como pode ser visto nas equações (60) a (63), o cálculo do custo capital da DWC reativa é ligeiramente diferente do cálculo de uma coluna de destilação convencional. Inicialmente, como apenas um casco é necessário para a DWC, o diâmetro equivalente do equipamento é calculado a partir da área da seção transversal dos dois lados da parede (YU et al., 2015). Além disso, são subtraídos três estágios para o cálculo da altura do casco, uma vez que, na configuração estudada neste trabalho, a DWC reativa possui um condensador e dois reboilers. Por fim, vários trabalhos da literatura comentam que, devido à dificuldade na construção e instalação da DWC, é necessário aplicar um fator de acréscimo ao cálculo do custo capital.

Neste trabalho, está sendo considerado um custo extra de 15%, assim como foi adotado por LI et al., (2020).

Tabela 12. Equações para cálculo do custo operacional e capital.

Custo do Reator (KAYMAK & LUYBEN, 2004)	
Custo Capital =	$55920 * D_{REAC}^{1.066} * L_{REAC}^{0.802}$ (57)
$D_{REAC} = \sqrt[3]{\frac{2 * V_{REAC}}{\pi}}$	(58)
$L_{REAC} = 2 * D_{REAC}$	(59)
Custo da DWC Reativa (LI et al., 2020; YU et al., 2015)	
Custo Capital =	$1,15 * 17640 * D_{COL}^{1.066} * L_{COL}^{0.802}$ (60)
$D_{COL} = 2 * \sqrt{\frac{A_{COL}}{\pi}}$	(61)
$A_{COL} = \frac{\pi}{4} * (D_{LADO1}^2 + D_{LADO2}^2)$	(62)
$L_{COL} = (N_{COL} - 3) * 0,6096 * 1,2$	(63)
Custo das Utilidades (CHEN et al., 2015; SU et al., 2013)	
Vapor de Alta Pressão (41 barg) =	9,88 \$/GJ (64)
Catalisador =	3,5 \$/LB (65)

O custo do catalisador foi encontrado no trabalho de SU et al., (2013). Os autores consideraram uma vida útil de três meses para o catalisador; logo, no custo operacional anual, a equação (65) precisa ser multiplicada por quatro. Esta consideração, todavia, não traz efeitos negativos significativos para o *TAC*, uma vez que o custo do catalisador é pequeno quando comparado com o custo das utilidades, ou com o custo capital dos equipamentos.

As equações (66) a (79) apresentam os limites da região de busca para cada variável de decisão nas duas configurações estudadas. A explicação do método de otimização encontra-se na seção 2.4.3 e não será repetida no presente capítulo.

$$15 \leq \text{Número de Estágios na Coluna de Estabilização} \leq 30 \quad (66)$$

$$5 \leq \text{Estágio de Alimentação da Coluna de Estabilização} \leq 25 \quad (67)$$

$$5 \leq \text{Número de Estágios na Seção de Retificação da Coluna de Hidrólise} \leq 10 \quad (68)$$

$$20 \leq \text{Número de Estágios na Seção Reacional da Coluna de Hidrólise} \leq 35 \quad (69)$$

$$5 \leq \text{Número de Estágios na Seção de Stripping da Coluna de Hidrólise} \leq 15 \quad (70)$$

$$12 \leq \text{Estágio de Alimentação da Coluna de Hidrólise} \leq 44 \quad (71)$$

- 15 ≤ Número de Estágios na Seção de Retificação da DWC Reativa ≤ 30 (72)
- 1 ≤ Número de Estágios com Reação na Seção de Retificação da DWC Reativa ≤ 10 (73)
- 15 ≤ Número de Estágios no *Lado da esterificação* da DWC Reativa ≤ 35 (74)
- 1 ≤ Número de Estágios com Reação no *Lado da esterificação* da DWC Reativa ≤ 10 (75)
- 15 ≤ Número de Estágios no *Lado da hidrólise* da DWC Reativa ≤ 40 (76)
- 1 ≤ Número de Estágios com Reação no *Lado da hidrólise* da DWC Reativa ≤ 30 (77)
- 15 ≤ Número de Estágios na Coluna de Recuperação de Solvente ≤ 45 (78)
- 5 ≤ Estágio de Alimentação da Coluna de Recuperação de Solvente ≤ 30 (79)

3.5 Resultados e Discussões

Antes de comparar os resultados de cada configuração é importante mencionar que não foi possível aplicar os algoritmos genéticos na configuração intensificada (*INT-LAc*). Devido à elevada complexidade do modelo e da alta interação entre as variáveis de decisão da otimização, no decorrer de cada geração vários pontos não alcançavam a convergência numérica, fazendo com que a região de busca não fosse totalmente explorada em alguns casos, enquanto em outros o ponto ótimo encontrado não possuía significado físico. Por causa disso, foi escolhido utilizar um método de otimização baseado em análises de sensibilidade para encontrar o ponto ótimo.

Embora não tenha sido utilizado um método estocástico robusto, a otimização da *INT-LAc* foi feita após sucessivas análises de sensibilidade e seguindo uma abordagem já amadurecida na literatura (PRADO-RUBIO et al., 2020; GASCA-GONZÁLEZ et al., 2019; YU et al., 2015). Por causa disso, acredita-se que os resultados podem ser comparados com os da configuração convencional sem maiores impactos negativos.

3.5.1 Avaliação Operacional

A Tabela 13 apresenta os resultados operacionais ótimos das configurações para o ácido láctico, obtidos após a otimização.

Tabela 13. Resultados operacionais ótimos para os processos do ácido láctico.

	<i>CONV-LAc</i>	<i>INT-LAc</i>
Evaporação de Triplo Efeito		
Carga Térmica Primeiro Estágio (GJ/h)	118,74	118,74
Consumo de Vapor de Baixa (t/h)	56,97	56,97
Reator de Esterificação		
Temperatura de Reação (°C)	108,23	---

Carga Térmica (GJ/h)	13,62	---
Consumo de Vapor de Baixa (t/h)	6,53	---
Coluna de Estabilização		
Número de Estágios	17	---
Estágio de Alimentação	11	---
Razão de Refluxo	0,09	---
Carga Térmica do Reboiler (GJ/h)	0,67	---
Consumo de Vapor de Alta (t/h)	0,407	---
Carga Térmica do Condensador (GJ/h)	-1,21	---
Consumo de Água de Resfriamento (m ³ /h)	58,18	---
Coluna de Hidrólise		
Número de Estágios	34	---
Estágio de Alimentação	12	---
Razão de Refluxo	1,75	---
Carga Térmica (GJ/h)	21,14	---
Consumo de Vapor de Baixa (t/h)	10,14	---
Carga Térmica do Condensador (GJ/h)	-21,91	---
Consumo de Água de Resfriamento (m ³ /h)	1052,88	---
Coluna de Recuperação de Reagente		
Número de Estágios	17	21
Estágio de Alimentação	7	13
Razão de Refluxo	2,27	2,16
Carga Térmica (GJ/h)	3,77	2,89
Consumo de Vapor de Baixa (t/h)	1,81	1,39
Carga Térmica do Condensador (GJ/h)	-15,60	-14,54
Consumo de Água de Resfriamento (m ³ /h)	749,69	698,9
DWC Reativa		
Número de Estágios no <i>Lado da esterificação</i>	---	19
Estágios com Reação no <i>Lado da esterificação</i>	---	8-10
Carga Térmica no <i>Lado da esterificação</i> (GJ/h)	---	14,07
Consumo de Vapor de Alta no <i>Lado da esterificação</i> (t/h)	---	8,29
Número de Estágios no <i>Lado da hidrólise</i>	---	30
Estágios com Reação no <i>Lado da hidrólise</i>	---	1-28
Carga Térmica no <i>Lado da hidrólise</i> (GJ/h)	---	18,26
Consumo de Vapor de Baixa no <i>Lado da hidrólise</i> (t/h)	---	8,76
Número de Estágios na Seção de Retificação	---	27
Estágios com Reação na Seção de Retificação	---	21-27
Razão de Refluxo	---	1,61
Carga Térmica do Condensador (GJ/h)	---	-19,96
Consumo de Água de Resfriamento (m ³ /h)	---	959,11

Make-Up de Metanol (t/h)	0,25	0,07
Energia para Aquecimento (GJ/h)	157,94	153,97
Energia para Resfriamento (GJ/h)	-38,73	-34,51

A configuração *INT-LAc* diminuiu o consumo de energia do processo geral em aproximadamente 2,5%, em relação a configuração convencional. A maior parte dessa redução ocorre por causa do uso da DWC reativa. Somados, os consumos de energia do reator de esterificação, da coluna de estabilização e da coluna de hidrólise resultam em 35,43 GJ/h. A DWC reativa, por sua vez, consome nos seus dois reboilers um total de 32,33 GJ/h, uma redução de 8,7% quando comparados apenas esses dois valores. Essa redução corresponde a 78% da redução total observada na energia para aquecimento.

Essa redução também é vista se os consumos de cada parte dos processos forem comparados. Por exemplo, o *lado da esterificação* na DWC reativa pode ser comparado com o reator de esterificação e a coluna de estabilização, enquanto o *lado da hidrólise* pode ser comparado com a coluna de hidrólise. Comparando esses dois pares, é possível perceber que a demanda energética do *lado da esterificação* (14,07 GJ/h) é 1,5% menor que a demanda energética do reator e da coluna de estabilização (14,29 GJ/h). O *lado da hidrólise* na DWC reativa requer 18,26 GJ/h; este valor é 13,6% menor que os 21,14 GJ/h consumidos na coluna de hidrólise da configuração convencional.

A redução do consumo de energia resultante da implementação da DWC reativa só não é maior, em termos proporcionais, por causa que a maior parcela do consumo de energia se dá na evaporação de triplo efeito. A única alternativa para reduzir esse consumo é obter uma vinhaça com maior concentração de ácido láctico, o que diminuiria a quantidade de água a ser evaporada. Por outro lado, existe a possibilidade de aplicar tecnologias para reaproveitamento do vapor, como o uso de um compressor para elevar a pressão e temperatura do vapor do último estágio, o que permitiria usar esse vapor comprimido em alguma das colunas de destilação.

Outro indicador que melhora de maneira expressiva é o consumo de vapor de baixa nas colunas de destilação. Na configuração convencional há uma demanda de 18,48 t/h, distribuída entre o reator de esterificação, a coluna de hidrólise e a coluna de recuperação de reagente. A configuração intensificada, por sua vez, demanda apenas 10,15 t/h para os revedores do *lado da hidrólise* na DWC reativa e da coluna de recuperação de reagente - uma redução de 45%.

Todavia, a implementação da DWC reativa não traz ganhos em todos os parâmetros. O consumo de vapor de alta pressão aumenta significativamente na *INT-LAc*, mais precisamente 7,9 t/h. Isso ocorre porque, enquanto na *CONV-LAc* apenas a coluna de estabilização precisa de

vapor de alta devido a presença dos ésteres pesados na base, na *INT-LAc* o lado da esterificação faz uso dessa utilidade ao “juntar” o reator de esterificação e a coluna de estabilização. Com isso, todo o fornecimento de energia passa a utilizar vapor de alta. Esse resultado traz impactos não apenas na análise operacional, mas também nas análises econômicas e ambiental que serão apresentadas a seguir.

3.5.2 Avaliação Econômica

A Tabela 14 apresenta os resultados econômicos das duas configurações estudadas.

Tabela 14. Resultados econômicos ótimos para o processo do ácido láctico.

	<i>CONV-LAc</i>	<i>INT-LAc</i>
Evaporação de Triplo Efeito		
Custo Capital do Primeiro Efeito (MMU\$)	1,10	1,10
Custo Capital do Segundo Efeito (MMU\$)	1,52	1,52
Custo Capital do Terceiro Efeito (MMU\$)	1,42	1,42
Custo Capital dos Pré-Aquecedores (MMU\$)	0,49	0,49
Custo Operacional (MMU\$/Ano)	7,39	7,39
Reator de Esterificação		
Custo Capital do Trocador de Calor (MMU\$)	0,17	---
Custo Capital do Reator (MMU\$)	0,35	---
Custo Operacional (MMU\$/Ano)	0,85	---
Coluna de Estabilização		
Custo Capital do Condensador (MMU\$)	0,02	---
Custo Capital do Reboiler (MMU\$)	0,02	---
Diâmetro (m)	1,36	---
Custo Capital (MMU\$)	0,16	---
Custo Operacional (MMU\$/Ano)	0,06	---
Coluna de Hidrólise		
Custo Capital do Condensador (MMU\$)	0,17	---
Custo Capital do Reboiler (MMU\$)	0,29	---
Diâmetro (m)	2,05	---
Custo Capital (MMU\$)	0,47	---
Custo Operacional (MMU\$/Ano)	1,38	---
Coluna de Recuperação de Reagente		
Custo Capital do Condensador (MMU\$)	0,20	0,20
Custo Capital do Reboiler (MMU\$)	0,06	0,05
Diâmetro (m)	1,60	1,57
Custo Capital (MMU\$)	0,18	0,22

Custo Operacional (MMU\$/Ano)	0,28	0,22
DWC Reativa		
Custo Capital do Condensador (MMU\$)	---	0,16
Custo Capital do Reboiler do <i>Lado da esterificação</i> (MMU\$)	---	0,38
Custo Capital do Reboiler do <i>Lado da hidrólise</i> (MMU\$)	---	0,29
Diâmetro do <i>Lado da esterificação</i> (m)	---	1,66
Diâmetro do <i>Lado da hidrólise</i> (m)	---	1,47
Diâmetro Equivalente (m)	---	2,22
Custo Capital (MMU\$)	---	1,14
Custo Operacional (MMU\$/Ano)	---	2,31
Custo Operacional (MMU\$/Ano)	10,08	10,02
Custo Capital (MMU\$)	6,62	6,98
Custo Anual Total (MMU\$/Ano)	11,41	11,41

Ao analisar a Tabela 14 é possível observar que a configuração intensificada apresentou um *TAC* igual ao da configuração convencional. Como comentado no final da seção anterior, o uso do vapor de alta pressão é significativamente maior na configuração intensificada do que na convencional. Como o vapor de alta pressão é mais caro que o vapor de baixa, o aumento em seu consumo traz um efeito negativo nos custos operacionais, chegando a quase anular quaisquer ganhos econômicos decorrentes da redução no consumo de vapor de baixa pressão. Isso pode ser comprovado a partir da pequena diminuição do OPEX - apenas 0,06 MMU\$/ano - apesar do consumo de vapor de baixa diminuir em 45%.

Outro fator que impacta negativamente o *TAC* da configuração intensificada é o aumento do custo capital, o qual aumentou em aproximadamente 5% em relação a configuração *CONV-LAc*. O custo capital da configuração *INT-LAc* é maior por causa do maior número de estágios das colunas de destilação, tanto da DWC reativa quanto da coluna de recuperação de reagente. A DWC reativa requer 25 estágios a mais em relação às colunas de estabilização e de hidrólise da configuração convencional. Além disso, a coluna de recuperação de reagente possui quatro estágios a mais na *INT-LAc*.

Todavia, um parâmetro que pode definir a escolha por uma ou outra configuração é o tempo de *payback* desejado. Nos cálculos da análise econômica, foi considerado um tempo de 5 anos para o retorno do investimento; porém, caso esse tempo seja estendido para 10 anos, por exemplo, o *TAC* da configuração intensificada será menor que o da configuração convencional.

Por fim, o resultado da análise econômica também mostra um ponto importante sobre processos intensificados. A conclusão de que qualquer intensificação de processo garante a

melhoria dos indicadores econômicos não é válida para todos os processos e, portanto, cada caso deve ser analisado separadamente. Porém, um ponto que parece se confirmar a partir dos resultados deste trabalho, e do que é encontrado na maioria das aplicações de DWC, é de que, em processos que usam a mesma utilidade em ambas as configurações, o cenário intensificado sempre resultará em uma melhor performance econômica.

A Figura 9 e a Figura 10 apresentam os fluxogramas ótimos obtidos. Em algumas correntes as composições apresentadas foram simplificadas para mostrar apenas as espécies que são mais predominantes. Por exemplo, a corrente de resíduos é uma mistura complexa de vários componentes, tanto ésteres pesados quanto uma parcela de ácidos orgânicos não convertidos. Todavia, a fim de simplificar a representação na imagem, foram colocadas apenas as espécies com composição maior que 5% wt.

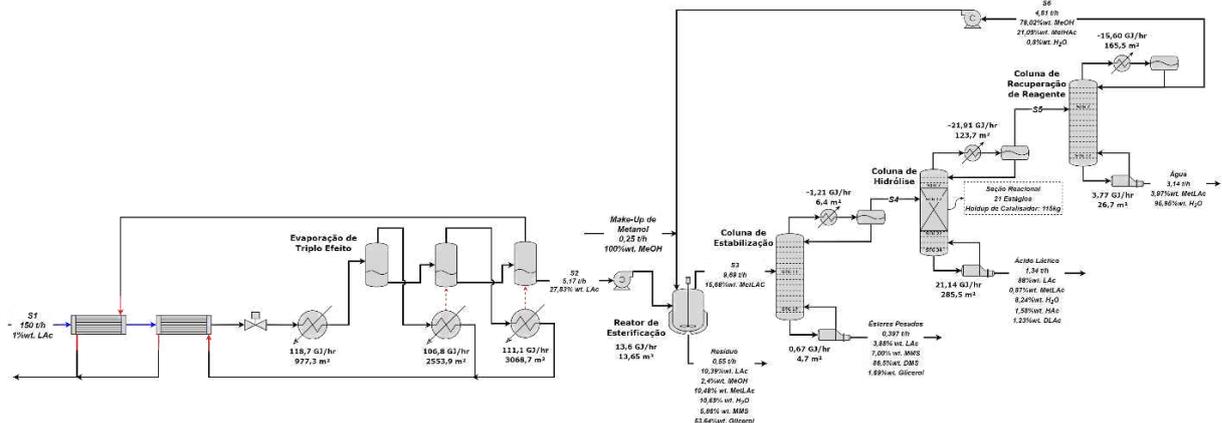


Figura 9. Resultados ótimos para a configuração convencional do ácido láctico (AUTOR, 2023).

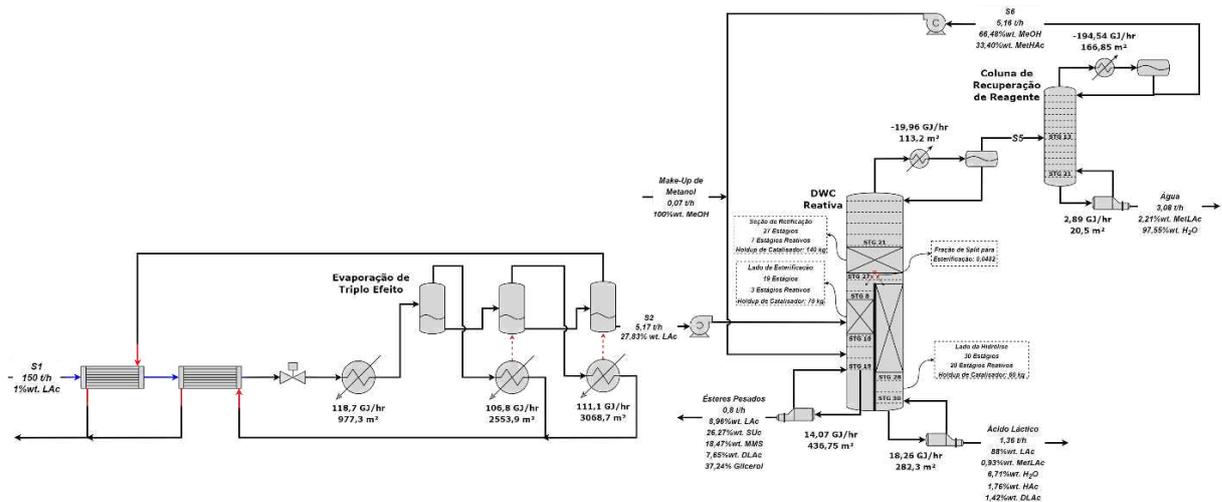


Figura 10. Resultados ótimos para a configuração intensificada do ácido láctico (AUTOR, 2023).

Um último ponto que se faz importante destacar é a composição da corrente de topo da coluna de recuperação de reagente, a qual é recirculada para a entrada do reator. Devido à presença do ácido acético na vinhaça, ao chegar no reator de esterificação ocorre a formação do acetato de metila (MetHAc), como demonstrado na Tabela 10. O ponto de ebulição do MetHAc na pressão de operação da coluna é 46,8°C e é menor que o do metanol (55,4°C). Por causa disso, o acetato de metila começa a acumular na medida que ocorre o reciclo da corrente de topo da última coluna, até alcançar o regime estacionário em uma composição de 21%wt. na configuração convencional e de 33%wt. na configuração intensificada. Na simulação estacionária não é possível saber quanto tempo leva para que esse regime estacionário seja alcançado, porém o acompanhamento desta variável é importante para o processo, pois o acúmulo de MetHAc pode deslocar o ELV do sistema para uma região diferente da atual, fazendo com que a separação nas colunas de destilação seja afetada.

Cabe destacar, ainda, que foi avaliada a possibilidade de adicionar uma quarta coluna de destilação para separar o acetato de metila do metanol. Todavia, essa alternativa não foi levada adiante por dois motivos: i) o MetHAc e o MeOH formam um azeótropo homogêneo a 44,1°C com composição de 83,8%wt. de MetHAc, o que implicaria na necessidade de uma tecnologia de destilação não convencional para “quebrar” o azeótropo; e ii) como a vazão de MetHAc formada no início do processo é muito baixa, a produção desse componente não justificaria o investimento necessário para a construção da coluna de destilação. Portanto, foi escolhido o processo na configuração apresentada, mesmo com o acúmulo de acetato de metila, e o estudo transiente do processo pode ser mais bem investigado em outro trabalho.

Por fim, é possível observar a partir das vazões e composições apresentadas nas Figuras 9 e 10 que a configuração intensificada resultou numa produção ligeiramente maior de ácido láctico que a configuração convencional. A diferença é de apenas 0,02 t/h - 160 t/ano - mas mostra que a substituição do sistema de reator/coluna por uma coluna reativa resulta também em maior produção, uma vez que a retirada dos produtos formados para deslocar o equilíbrio é mais bem realizada pela separação nos estágios de uma coluna de destilação do que na simples vaporização em um reator contínuo.

3.5.3 Avaliação Ambiental

A avaliação ambiental é uma das etapas mais importantes no desenvolvimento de processos. Devido à crescente regulamentação e aos avanços das políticas de restrição de emissões, a indústria se vê cada vez mais em um momento de transformação dos seus processos

produtivos. O parâmetro utilizado neste trabalho para avaliar o impacto ambiental das configurações estudadas foi a emissão de CO₂. Para o cálculo das emissões foram usadas as mesmas equações do capítulo anterior (Eqs. 34 a 36). Os resultados da análise são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Resultados ambientais das configurações estudadas para o ácido láctico.

	CONV-LAc	INT-LAc
Emissão de CO ₂ (kt/ano)		
1° Estágio da Evaporação	62,5	62,5
Reator de Esterificação	7,1	-
Coluna de Estabilização	0,3	-
Coluna de Hidrólise	11,0	-
Coluna de Recuperação de Reagente	1,9	1,5
DWC Reativa	-	17,0
Total	82,7	81,0

Ao analisar os resultados, é possível observar que, mesmo demandando mais vapor de alta pressão, a configuração intensificada diminui as emissões de CO₂ em 2% quando comparada com a configuração convencional. Se comparados apenas os equipamentos que foram substituídos pela DWC reativa, isto é, o reator de esterificação, a coluna de estabilização e a coluna de hidrólise, a redução é de 7,6%.

Estes resultados comprovam que a utilização da DWC reativa traz ganhos energéticos e ambientais - mesmo que nem sempre sejam expressivos - apesar de não resultar em ganhos econômicos tão significativos.

4. RECUPERAÇÃO DO ÁCIDO SUCCÍNICO E PRODUÇÃO DO SUCCINATO DE DIETILA ATRAVÉS DA DESTILAÇÃO REATIVA COM ETANOL

O foco do presente capítulo consiste em apresentar duas configurações para a recuperação do ácido succínico (SUC) presente na vinhaça da fermentação e sua posterior conversão em succinato de dietila (DES). Diferentemente dos capítulos anteriores, o produto de interesse neste capítulo não é o ácido orgânico, mas seu éster. A escolha pela produção do DES se deu por causa da dificuldade em modelar a produção do ácido succínico em altos níveis de pureza. As duas configurações estudadas consistem em: i) um processo convencional com reator de esterificação e coluna de destilação convencional para purificação do éster desejado; e ii) um processo intensificado que faz uso de uma coluna de destilação reativa. Ambos os fluxogramas foram otimizados considerando o TAC como função objetivo e utilizando um método baseado em análises de sensibilidade.

4.1 Revisão da Literatura

O ácido succínico (SUC) está entre os químicos básicos mais atraentes, pois é usado como ponto de partida para muitos derivados químicos que desempenham papéis importantes na indústria. A Figura 11 apresenta um resumo das possíveis espécies químicas que podem ser obtidas a partir da molécula de ácido succínico.

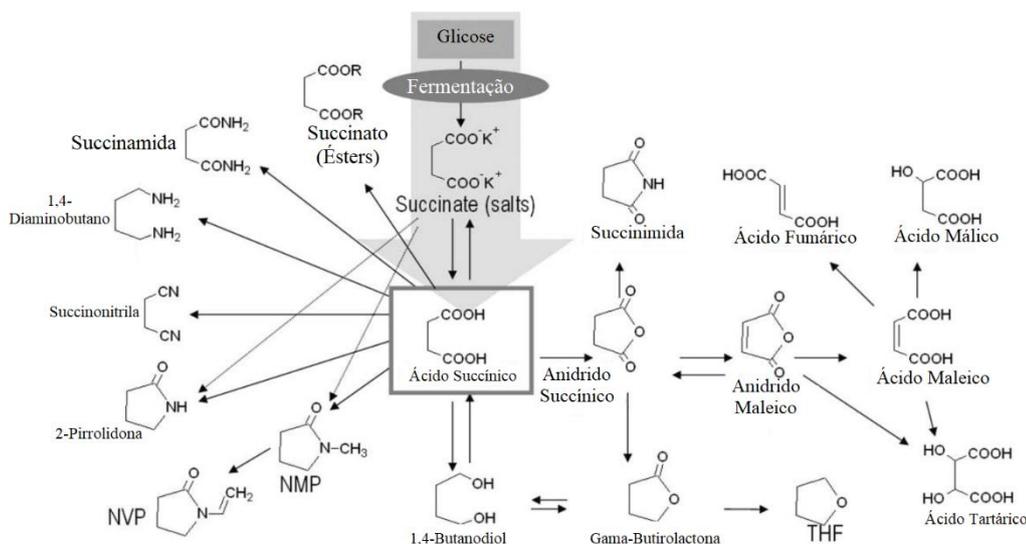


Figura 11. Derivados do ácido succínico (DELHOMME et al., 2009).

No entanto, como já mencionado nos capítulos anteriores, as correntes de ácido succínico obtidas a partir da fermentação contêm uma grande quantidade de água e diversas impurezas que tornam os processos de purificação mais caros. Para que o processo biotecnológico seja competitivo com a produção petroquímica é necessário minimizar tais custos de produção. KURZROCK & WEUSTER-BOTZ (2010) estimam que cerca de 60% dos custos totais da produção são gerados pelo *downstream*, isto é, o isolamento e a purificação do ácido succínico presente no caldo da fermentação.

Por esta razão, diversas tecnologias têm sido investigadas para a recuperação do ácido succínico, tais como precipitação com amônia ou hidróxido de cálcio, processos com membranas como eletrodialise, extração líquido-líquido tanto física quanto reativa, cristalização etc. Porém, devido à alta complexidade desses processos, nos últimos anos a literatura tem direcionado os esforços para a obtenção direta de algum derivado de interesse a partir da vinhaça (LI et al., 2010).

Nesse contexto, o uso da destilação reativa para a esterificação do ácido succínico têm despontado como alternativas atraentes para a recuperação do SUC contido na fermentação. O principal motivo para isso reside no fato de que os ésteres obtidos têm potencial promissor para síntese e recuperação posteriores, além de serem reagentes valiosos para a produção de outros compostos. O succinato de dietila (DES), por exemplo, produzido a partir da reação de esterificação com o etanol (EtOH), é um excelente solvente e um químico básico na rota de síntese do polibutileno succinato (PBS) (ALTUNTEPE et al., 2017). Além disso, pode ser usado como um aditivo na formulação de fragrâncias, um intermediário, ou até mesmo aditivo, na produção do biodiesel, e um solvente para a extração de ácidos carboxílicos de misturas aquosas (LONDONO, 2010).

Poucos trabalhos na literatura avaliam a produção do succinato de dietila (DES) a partir do ácido succínico presente em correntes diluídas. ORJUELA et al., (2012) desenvolveram o *design* da produção do DES em uma coluna de destilação reativa em escala piloto. Os autores realizaram experimentos e validaram um modelo em Aspen Plus que representasse o comportamento observado experimentalmente. Os autores avaliaram dentre os experimentos feitos a possibilidade de utilizar um reator para “pré-reagir” uma parte do ácido succínico antes da coluna reativa. Os resultados alcançados nessa configuração indicaram uma conversão de mais de 98% do SUC e uma seletividade para DES acima de 99%.

Os mesmos autores fizeram, posteriormente, uma avaliação econômica do processo com um reator e uma coluna reativa (ORJUELA et al., 2013). Os resultados obtidos indicam que

pressão atmosférica. O volume do reator é de 20,0 m³ e foi determinado considerando um *hold-up* de 5 minutos quando o reator está 50% cheio. O reator é equipado com a resina de troca iônica Amberlyst-15 para a catálise heterogênea da reação, a qual foi escolhida como catalisador por causa da ampla disponibilidade de dados cinéticos na literatura (ver Tabela 17). A unidade do fator pré-exponencial nas equações 80 a 91 é kmol/kg_{cats}, enquanto a energia de ativação está em kJ/kmol.

Tabela 16. Composição da vinhaça para o cenário do ácido succínico.

Componente	Fração Mássica (%)
Ácido Acético	0,1664
Água	98,5759
Glicerol	0,1997
Ácido Láctico	0,0579
Ácido Succínico	1,00

Tabela 17. Reações e expressões cinéticas utilizadas na modelagem (DELGADO et al., 2007; LONDONO, 2010).

$C_4H_6O_4 (SUC) + C_2H_5OH(EtOH) \leftrightarrow C_6H_{10}O_4(MES) + H_2O$	(R7)
$r = m_{cat}(k_D^{R7} a_{SUC} a_{EtOH} - k_R^{R7} a_{MES} a_{H2O})$	(80)
$k_D^{R7} = 1,04 * 10^4 \exp(-46200/RT)$	(81)
$k_R^{R7} = 2,11 * 10^3 \exp(-46600/RT)$	(82)
$C_6H_{10}O_4(MES) + C_2H_5OH(EtOH) \leftrightarrow C_8H_{14}O_4(DES) + H_2O$	(R8)
$r = m_{cat}(k_D^{R8} a_{MES} a_{EtOH} - k_R^{R8} a_{DES} a_{H2O})$	(83)
$k_D^{R8} = 2,11 * 10^2 \exp(-46600/RT)$	(84)
$k_R^{R8} = 2,09 * 10^2 \exp(-46600/RT)$	(85)
$C_3H_6O_3 (LAC) + C_2H_5OH(EtOH) \leftrightarrow C_5H_{10}O_3(EtLac) + H_2O$	(R9)
$r = m_{cat}(k_D^{R9} a_{LAC} a_{EtOH} - k_R^{R9} a_{EtLac} a_{H2O})$	(86)
$k_D^{R9} = 4,5 * 10^5 \exp(-49980/RT)$	(87)
$k_R^{R9} = 2,33 * 10^4 \exp(-45697,2/RT)$	(88)
$C_2H_4O_2 (HAC) + C_2H_5OH(EtOH) \leftrightarrow C_4H_8O_2(EtAc) + H_2O$	(R10)
$r = m_{cat}(k_D^{R10} a_{HAC} a_{EtOH} - k_R^{R10} a_{MetHac} a_{H2O})$	(89)
$k_D^{R2} = 1,03 * 10^4 \exp(-47600/RT)$	(90)
$k_R^{R2} = 8,51 * 10^2 \exp(-47600/RT)$	(91)

O reator produz duas correntes, uma na fase líquida - que constitui os resíduos do processo - e uma na fase vapor, que alimenta a coluna de recuperação de DES, a qual tem por

objetivo principal recuperar o produto desejado do processo. A coluna opera com condensador total e em pressão atmosférica.

O destilado da coluna de recuperação de DES constitui uma mistura de etanol e água, que precisam ser separados para que o álcool seja recirculado para a entrada do reator. Como já é de pleno conhecimento, álcoois com mais de dois átomos de carbono formam azeótropos com a água; alguns, homogêneos, outros, heterogêneos. Portanto, a obtenção do etanol sem traços de água não é possível através de técnicas convencionais de destilação. Vale destacar que é de suma importância para a reação de esterificação que a água seja separada do etanol alimentado ao reator, a fim de que as taxas de reação reversas não sejam demasiadamente elevadas.

FIGUEIRÊDO et al. (2015) destacam que a destilação extrativa é uma das principais técnicas utilizadas na indústria para a separação de misturas azeotrópicas, especialmente a mistura etanol-água. O princípio operacional da destilação extrativa está baseado na adição de um agente de separação, chamado de solvente, capaz de alterar a volatilidade relativa dos componentes chave da mistura, o que, conseqüentemente, altera o equilíbrio de fases.

Diversos estudos aplicam a destilação extrativa para a separação da mistura etanol-água. Como destacado no trabalho de FIGUEIRÊDO et al. (2015), o etileno glicol (EG) é um excelente solvente, pois apresenta ponto de ebulição maior que as demais espécies químicas, não forma uma segunda fase líquida e possui uma boa capacidade de alterar o ELV do sistema álcool-água. Diante disso, a destilação extrativa com etileno glicol será considerada neste capítulo.

A segunda coluna de destilação apresentada na Figura 12 é conhecida como coluna extrativa, pois é onde ocorre a alimentação do solvente. O solvente é alimentado perto do topo da coluna, enquanto a mistura azeotrópica é alimentada mais abaixo. Como resultado da destilação extrativa, o produto de topo é uma corrente de etanol com pouco teor de água e que pode ser recirculado para o reator de esterificação. A corrente de base, por sua vez, é uma mistura de água e etileno glicol.

A mistura de água e etileno glicol, obtida na base da coluna extrativa, alimenta a coluna de recuperação de solvente, a qual é responsável pela recuperação do solvente e da remoção da água. Esta coluna, normalmente, possui poucos estágios devido à diferença significativa entre os pontos de ebulição das espécies envolvidas. A água é obtida como produto de topo, enquanto o etileno glicol é obtido com alta pureza na corrente de base. Esta coluna opera em condições de vácuo (0,35 bar) a fim de que seja possível utilizar vapor de média pressão no reboiler.

Por fim, o etileno glicol deve ser bombeado de volta à coluna extrativa após trocar energia com a mistura azeotrópica de etanol e água, e a adição de make-up. Este make-up é feito a fim de compensar as perdas de solvente que ocorrem no processo. A integração térmica, por sua vez, é importante para diminuir os custos operacionais. FIGUEIRÊDO et al. (2015) fizeram a avaliação do uso da integração térmica para o mesmo sistema químico (EtOH/H₂O/EG) e observaram que a presença da integração térmica entre a corrente de fundo da coluna de recuperação de solvente e a alimentação da mistura azeotrópica diminui o *TAC* do processo em aproximadamente 22% e o consumo específico de energia em 17,9%.

4.3 Configuração Intensificada para a Produção do Succinato de Dietila

A segunda configuração avaliada consiste em juntar o reator de esterificação e a coluna de purificação de DES em uma única coluna de destilação reativa. A Figura 13 apresenta o novo fluxograma proposto.

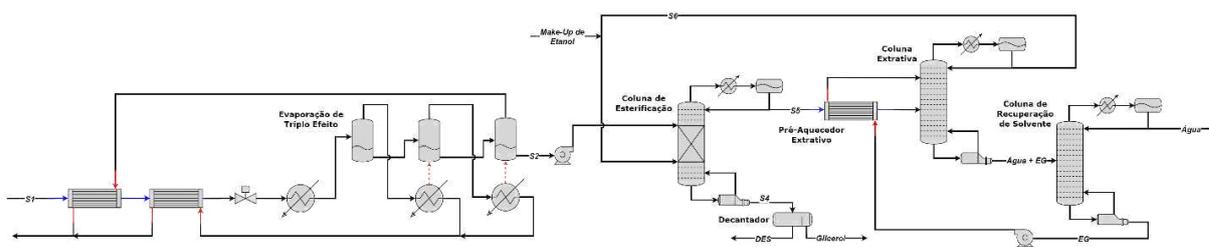


Figura 13. Fluxograma de processo da configuração intensificada para o ácido succínico (INT-SUc) (AUTOR, 2023).

A vinhaça concentrada alimenta a coluna de esterificação próximo do topo, uma vez que possui os reagentes de maior ponto de ebulição, enquanto o etanol recirculado é alimentado próximo à base da coluna, por ter menor ponto de ebulição. As reações de esterificação ocorrem na seção reativa da coluna; os ésteres de LAc e HAc sobem para a seção de retificação da coluna e saem pelo topo junto com a mistura de EtOH e água, enquanto DES e o glicerol são obtidos como produto de base da coluna reativa.

A principal vantagem dessa configuração é a redução no número de equipamentos, uma vez que o reator não é mais utilizado. Além disso, segundo KISS (2019), o sistema químico investigado neste capítulo representa um bom cenário para a aplicação da destilação reativa, tendo em vista a baixa volatilidade do produto de interesse, o DES. De acordo com o autor, a destilação reativa é atrativa principalmente nesses cenários, pois a vaporização do produto em um reator convencional para deslocar o equilíbrio químico iria resultar em elevado consumo de energia.

A *INT-SUC* possui um decantador na base da coluna de esterificação. A presença deste equipamento será mais bem explicada na próxima seção, quando a avaliação termodinâmica do processo for analisada.

4.4 Metodologia

As duas configurações apresentadas foram simuladas no *software* Aspen Plus. A presente seção visa apresentar o detalhamento de como os fluxogramas de processo foram simulados e otimizados.

4.4.1 Modelagem em Aspen Plus

O processo estudado neste capítulo apresenta uma extensa quantidade de espécies químicas. Por causa disso, a definição do modelo termodinâmico foi feita com base na revisão da literatura disponível para o ácido succínico e o succinato de dietila, tendo em vista que eles são os componentes de maior interesse no processo.

ORJUELA et al., (2010) realizaram um extenso estudo do equilíbrio de fases para o sistema químico DES/EtOH/H₂O. Os autores avaliaram o desempenho de dois modelos termodinâmicos, UNIQUAC e NRTL, e ainda compararam os resultados com a previsão de modelos baseados em métodos de contribuição de grupo, como UNIFAC. Os resultados obtidos do ajuste aos dados experimentais levantados pelos autores indicaram que o modelo NRTL é o mais indicado para a representação do sistema químico.

Os mesmos autores (ORJUELA et al., 2010) realizam estudos considerando também a presença do acetato de etila, uma vez que é comum encontrar o ácido acético junto do ácido succínico em processos fermentativos. Novamente, o modelo NRTL mostrou-se mais representativo que o UNIQUAC.

Tendo como base os trabalhos da literatura mencionados acima, foi considerado o modelo NRTL para as modelagens em Aspen Plus do presente capítulo. Por fim, assim como considerado nos capítulos anteriores, foi utilizada a equação de estado de Hayden O'Connell (*HOC*) para a previsão da dimerização do ácido acético na fase vapor (MÄNNISTÖ et al., 2016). Todos os parâmetros de interação binária dos pares binários cujos dados de ELV não se encontram disponíveis na literatura foram estimados através do método UNIFAC.

Embora a escolha do modelo termodinâmico tenha sido feita com cuidado após uma extensa revisão da literatura, não foram encontrados parâmetros de interação binária para todos os pares binários importantes do processo. Um destes pares é o sistema DES/Glicerol, que é

importante para o processo pois as duas espécies químicas possuem os maiores pontos de ebulição existentes no processo. Embora o ponto de ebulição do etileno glicol também seja alto, ele não interfere em nada na obtenção do produto de interesse. Ao utilizar o método UNIFAC para prever o comportamento do sistema DES/Glicerol, o comportamento observado indica a formação de um azeótropo heterogêneo de mínimo entre estes dois componentes (ver Figura 14).

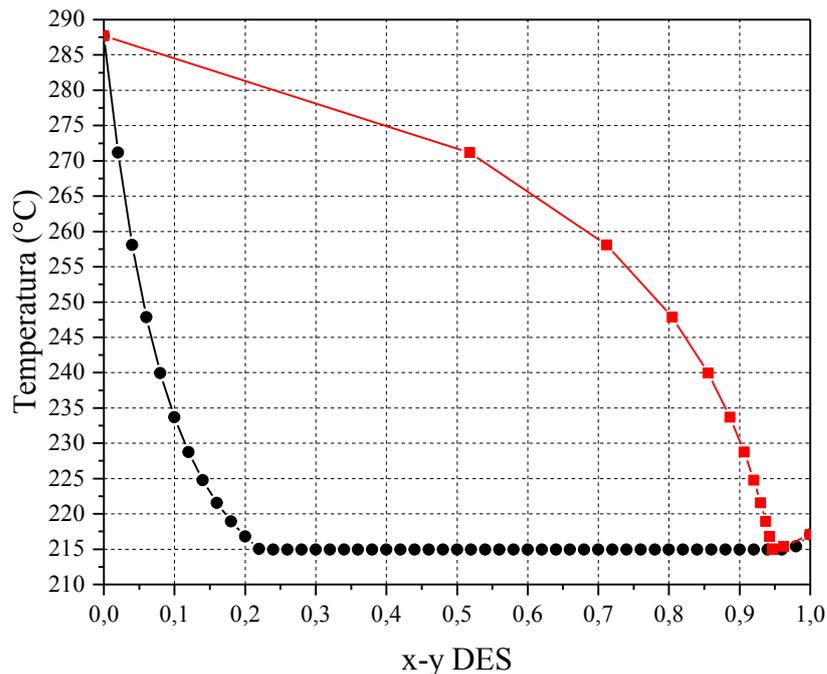


Figura 14. Diagrama Txy do sistema DES-Glicerol a 1 bar.

O comportamento previsto para esse sistema afeta diretamente a pureza do DES obtido, principalmente na configuração intensificada, pois nessa configuração a vinhaça concentrada alimenta diretamente a coluna de destilação reativa, fazendo com que todo o glicerol presente na alimentação saia no produto de base da coluna. Como o DES é o componente de maior ponto de ebulição dentre os demais, ele também sairá pela base da coluna. Devido à formação do azeótropo e à degradação térmica do glicerol à altas temperaturas, separar os dois componentes demandaria a aplicação de uma tecnologia não convencional em situação de vácuo; sendo a *pressure swing distillation (PSD)* uma possibilidade (LUYBEN, 2013). Para evitar a ocorrência de altas temperaturas, a pressão máxima permitida seria de 1 bar, enquanto a pressão mínima deveria ser de 0,3 bar. Ao observar o comportamento do ELV previsto pelo método UNIFAC para estas duas pressões (ver Figura 15), foi observado uma pequena alteração no ponto de azeotropia, o que torna inviável o uso da PSD de acordo com (SEADER *et al.*, 2016).

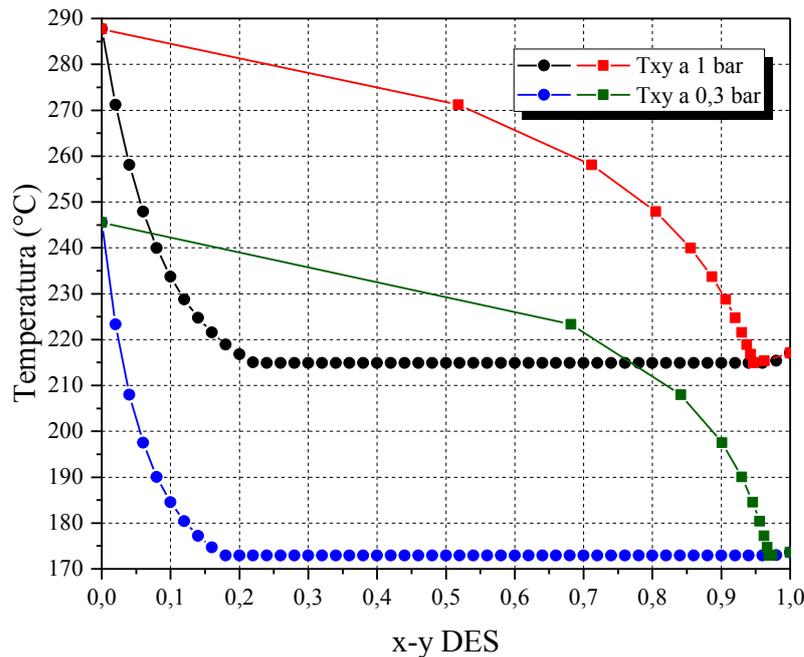


Figura 15. Txy do sistema DES-Glicerol a 0,3bar e 1 bar.

Portanto, devido à essas características do sistema químico, não será considerado neste trabalho a obtenção do DES na pureza desejada pelo mercado (99,5%wt.). Todavia, isso não impede que os resultados obtidos sejam discutidos com atenção, uma vez que: i) o ELV previsto pelo UNIFAC não possui dados experimentais para ser validado; e ii) a composição do glicerol é uma função direta das condições da fermentação e dos microrganismos utilizados, logo, não necessariamente todo processo de fermentação irá apresentar a quantidade de glicerol presente na vinhaça considerada neste capítulo.

A próxima etapa da metodologia consistiu em construir o fluxograma de processo no ambiente de simulação do *software*. A Tabela 18 apresenta os blocos utilizados com as respectivas especificações. Assim como nos capítulos anteriores, os parâmetros classificados como “*Design Spec*” representam as variáveis manipuladas nos blocos de *Design and Specification*, enquanto os parâmetros classificados como “*Otimização*” são variáveis de decisão determinados a partir da otimização do *TAC*.

Tabela 18. Especificações dos blocos utilizados no modelo do ácido succínico em Aspen Plus.

Equipamento	Rotina do Aspen Plus	Especificação
Estágio 1 Evaporação	<i>Flash</i>	Pressão: 0,99 bar Carga Térmica: <i>Design Spec</i>
Estágio 2 Evaporação	<i>Flash</i>	Pressão: 0,69 bar
Estágio 3 Evaporação	<i>Flash</i>	Pressão: 0,42 bar

Reator de Esterificação	<i>RCSTR</i>	Pressão: 1,0 bar Temperatura: 126°C Volume do reator: 20,0 m ³ Massa de catalisador: 950 kg
Coluna de Purificação de DES	<i>RadFrac</i>	Número de Estágios: <i>Otimização</i> Estágio de Alimentação: <i>Otimização</i> Razão de Refluxo: 0,17 Vazão de fundo: <i>Design Spec</i> Pressão: 1,0 bar
Coluna Extrativa	<i>RadFrac</i>	Número de Estágios: <i>Otimização</i> Estágio de Alimentação: <i>Otimização</i> Vazão de EG Alimentado: <i>Design Spec</i> Teor de EG no Estágio de Alimentação: 0,77 Razão de Refluxo: <i>Design Spec</i> Vazão de Destilado: <i>Design Spec</i> Pressão: 1,0 bar
Coluna de Recuperação de Solvente	<i>RadFrac</i>	Número de Estágios: <i>Otimização</i> Estágio de Alimentação: <i>Otimização</i> Razão de Refluxo: <i>Design Spec</i> Vazão de Destilado: <i>Design Spec</i> Pressão: 0,35 bar
Decantador	<i>Decanter</i>	Temperatura: 35°C Pressão: 1 bar
Coluna de Esterificação	<i>RadFrac</i>	Número de Estágios: <i>Otimização</i> Estágio de Alimentação: <i>Otimização</i> Número de Estágios na Seção Reacional (<i>INT-SUC</i>): <i>Otimização</i> <i>Hold-up</i> de Catalisador nos Estágios da Seção Reacional (<i>INT-SUC</i>): 200 kg Razão de Refluxo: 0,355 Vazão de fundo: <i>Design Spec</i> Pressão: 1,0 bar

A mesma metodologia usada no capítulo 3 para definir as pressões dos três estágios da evaporação foi utilizada aqui. Novamente, acredita-se que essa escolha não deverá trazer perdas significativas para o trabalho, tendo em vista que o foco principal não é a área de evaporação. A carga térmica necessária no primeiro estágio da evaporação foi definida a partir da ferramenta de *Design Spec* do simulador, a qual manipula esse parâmetro para garantir que a vinhaça concentrada tenha 30%wt. de ácido succínico. Tal valor foi definido com base no limite de solubilidade do ácido succínico na água para a temperatura da corrente (79°C), o qual, segundo MARSHALL & BAIN (1910), é de 38% wt.

O reator de esterificação foi modelado como um reator contínuo de mistura perfeita (*CSTR*). A temperatura de reação foi definida após uma análise de sensibilidade, na qual foram

acompanhadas a conversão de SUC e o consumo de energia. Na mesma análise de sensibilidade, foi definida também a massa de catalisador a ser utilizada - 950 kg.

A coluna de purificação de DES opera em pressão atmosférica e com uma razão de refluxo igual a 0,17, a qual foi definida manualmente através de análises de sensibilidade para diminuir o consumo de energia do processo como um todo. A vazão de fundo da coluna é manipulada em um bloco de *Design Spec*, para garantir uma recuperação de 99,9% do succinato de dietila (DES) na base da coluna.

A coluna extrativa possui um parâmetro especial em relação às demais colunas do processo. Como destacado por FIGUEIRÊDO et al., (2015), o teor de solvente na coluna é uma variável importante para a separação do sistema EtOH/H₂O, pois quanto maior o teor de solvente, mais fácil será a separação desses dois componentes. Todavia, esse aumento não é indefinido; existe um limite em que, após ele, não é viável aumentar mais o teor de solvente, pois só resultaria em maiores consumos de energia, sem nenhuma alteração na separação. Neste trabalho, o teor de solvente foi determinado através de análises de sensibilidade e o valor utilizado foi de 77% mol. A vazão de alimentação de etileno glicol é manipulada para alcançar essa especificação.

Além do teor de solvente, a razão de refluxo na coluna extrativa é manipulada em um bloco de *Design Spec*, desta vez para permitir uma recuperação de apenas 5% da água no topo da coluna. Esse valor foi definido observando como o reator de esterificação se comporta mediante a quantidade de água presente no etanol que volta do topo da coluna extrativa. Como a presença de maiores quantidades de água implicaria em uma maior taxa de reação para a reação de hidrólise, é essencial para o processo que esta variável seja acompanhada durante a simulação. A vazão de destilado também é uma variável manipulada através do *Design Spec*; desta vez, o objetivo é fazer com que 99,9% de todo o etanol que é alimentado na coluna extrativa seja recuperado no produto de topo.

A coluna de recuperação de solvente opera de forma semelhante à coluna extrativa. A vazão de destilado é manipulada para que a recuperação de EG no topo seja de apenas 1%, enquanto a razão de refluxo é ajustada pelo *Design Spec* para alcançar uma recuperação de 99,9% da água no produto de topo da coluna.

Na configuração intensificada (*INT-SUC*) existe a coluna de esterificação. Como explicado no capítulo anterior, a existência de reações químicas ao longo da coluna faz com que o grau de liberdade deste equipamento aumente de maneira significativa. Alguns graus de liberdade são definidos através da otimização, outros a partir de blocos de *Design Spec*,

enquanto os demais foram definidos previamente através de análises de sensibilidade. A vazão de fundo da coluna é manipulada em um bloco de *Design Spec* para que só exista 0,1%wt. de DES no produto de topo.

Três graus de liberdade foram definidos através de análises de sensibilidade de maneira prévia à otimização: a pressão, o *hold-up* de catalisador nos estágios da seção reativa e a razão de refluxo. A razão de refluxo foi definida de forma semelhante à utilizada na *CONV-SUc*. O valor baixo para esta variável se dá porque o topo desta coluna é rico em etanol e água; enquanto o reciclo do primeiro é favorável à reação de esterificação, a alta quantidade de água faz com que a taxa de reação da hidrólise dos ésteres aumente e, com isso, diminua a produção de DES. O *hold-up* de catalisador nos estágios da seção reativa foi definido através do mesmo procedimento usado no capítulo 3, mais precisamente um cálculo iterativo por meio da equação (56).

Por fim, a especificação de temperatura do decantador foi feita com base no comportamento do sistema DES/Glicerol, cuja região de heterogeneidade, de acordo com o previsto pelo método UNIFAC, tende a aumentar com a diminuição da temperatura (ver Figura 16).

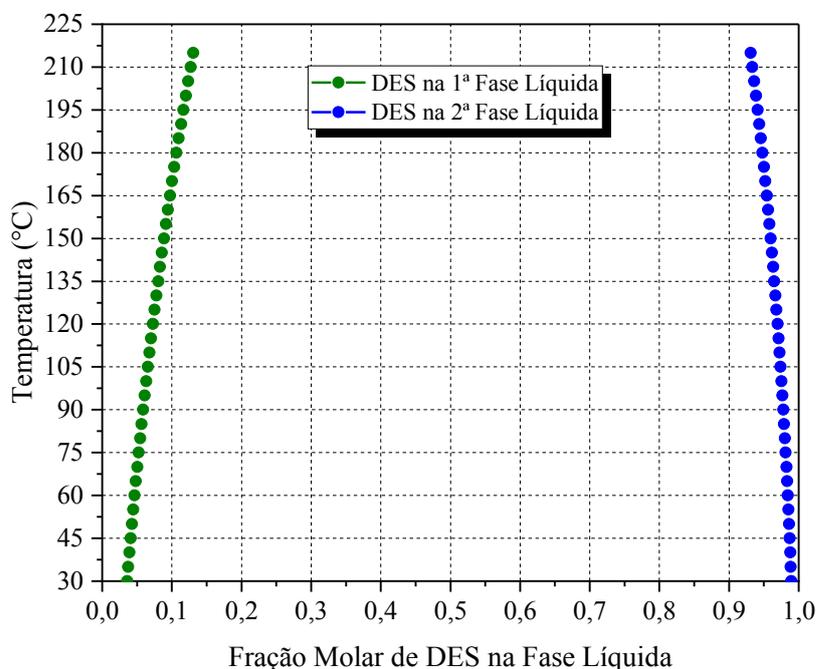


Figura 16. Diagrama Txx do sistema DES/Glicerol.

Com base nesse comportamento, a temperatura de operação do decantador foi definida para ser o menor valor possível para que pudesse ser possível usar água de resfriamento como

utilidade (35°C). Ao analisar o diagrama Txx na Figura 16, observa-se que a fração molar de DES para esta temperatura é de aproximadamente 99% mol. Por fim, vale destacar que essa composição pode mudar de valor devido à presença de pequenas quantidades de succinato de monoetila na corrente de base da coluna.

4.4.2 Função Objetivo

A função objetivo utilizada para determinar a configuração ótima do processo foi o *TAC*, calculado através da equação (2). Assim como nos capítulos anteriores, o *payback* considerado foi de 5 anos.

Todas as equações da Tabela 4 foram utilizadas na simulação, com exceção das equações (15) a (18) e (22), pois nos processos do presente capítulo não existem colunas de extração e compressores. Foram usadas, ainda, as equações da Tabela 12, menos as que dizem respeito ao custo da DWC. Por fim, a única equação diferente das demais, que foi utilizada apenas no presente processo, foi a equação (92), que informa o custo do vapor de média pressão utilizado no reboiler da coluna de recuperação de solvente (CHEN et al., 2015). Todas as equações foram implementadas no próprio Aspen Plus através do bloco “*Calculator*” utilizando linguagem Fortran.

$$\text{Vapor de Média Pressão (41 barg)} = 9,88 \text{ \$/GJ} \quad (92)$$

As equações (93) a (102) apresentam os limites da região de busca para cada variável de decisão nas duas configurações estudadas. O método de otimização utilizado foi baseado em análises de sensibilidade, de acordo com o exposto nos trabalhos de PRADO-RUBIO et al., (2020), GASCA-GONZÁLEZ et al., (2019) e YU et al., (2015).

$$25 \leq \text{Número de Estágios na Coluna de Purificação de DES} \leq 60 \quad (93)$$

$$5 \leq \text{Estágio de Alimentação da Coluna de Purificação de DES} \leq 45 \quad (94)$$

$$15 \leq \text{Número de Estágios na Coluna Extrativa} \leq 50 \quad (95)$$

$$3 \leq \text{Estágio de Alimentação de Solvente na Coluna Extrativa} \leq 10 \quad (96)$$

$$20 \leq \text{Estágio de Alimentação da Mistura Azeotrópica na Coluna Extrativa} \leq 40 \quad (97)$$

$$5 \leq \text{Número de Estágios na Coluna de Recuperação de Solvente} \leq 15 \quad (98)$$

$$20 \leq \text{Estágio de Alimentação da Coluna de Recuperação de Solvente} \leq 40 \quad (99)$$

$$5 \leq \text{Número de Estágios na Coluna de Esterificação} \leq 25 \quad (100)$$

$$1 \leq \text{Estágio de Alimentação da Coluna de Esterificação} \leq 10 \quad (101)$$

$$15 \leq \text{Número de Estágios com Reação na Coluna de Esterificação} \leq 35 \quad (102)$$

4.5 Resultados e Discussões

Esta seção traz os resultados operacional, econômica e ambiental dos dois processos estudados e a discussão dos principais resultados obtidos.

3.5.1 Avaliação Operacional

A Tabela 19 apresenta os resultados operacionais ótimos das configurações para o processo de recuperação do ácido succínico e sua esterificação para a produção de succinato de dietila (DES), obtidos através da otimização.

Tabela 19. Resultados operacionais ótimos para os processos do ácido succínico.

	<i>CONV-SUc</i>	<i>INT-SUc</i>
Evaporação de Triplo Efeito		
Carga Térmica Primeiro Estágio (GJ/h)	119,75	119,75
Consumo de Vapor de Baixa (t/h)	57,45	57,45
Reator de Esterificação		
Temperatura de Reação (°C)	126,0	---
Carga Térmica (GJ/h)	21,80	---
Consumo de Vapor de Média (t/h)	10,71	---
Coluna de Purificação de DES		
Número de Estágios	42	---
Estágio de Alimentação	36	---
Razão de Refluxo	0,17	---
Carga Térmica do Reboiler (GJ/h)	1,56	---
Consumo de Vapor de Alta (t/h)	0,93	---
Carga Térmica do Condensador (GJ/h)	-22,62	---
Consumo de Água de Resfriamento (m ³ /h)	1086,67	---
Coluna Extrativa		
Número de Estágios	30	32
Estágio de Alimentação de EG	4	44
Estágio de Alimentação da Mistura Azeotrópica	23	24
Razão de Refluxo	0,44	0,63
Carga Térmica (GJ/h)	14,28	12,60
Consumo de Vapor de Média (t/h)	7,02	6,19

Carga Térmica do Condensador (GJ/h)	-16,03	-14,35
Consumo de Água de Resfriamento (m ³ /h)	770,27	689,64
Coluna de Recuperação de Solvente		
Número de Estágios	24	27
Estágio de Alimentação	13	13
Razão de Refluxo	0,17	0,18
Carga Térmica (GJ/h)	11,30	11,56
Consumo de Vapor de Média (t/h)	5,55	5,68
Carga Térmica do Condensador (GJ/h)	-9,70	-9,95
Consumo de Água de Resfriamento (m ³ /h)	466,20	478,22
Coluna de Esterificação		
Número de Estágios	---	42
Seção Reacional	---	9-30
Razão de Refluxo	---	0,355
Carga Térmica (GJ/h)	---	24,88
Consumo de Vapor de Alta (t/h)	---	14,79
Carga Térmica do Condensador (GJ/h)	---	-23,27
Consumo de Água de Resfriamento (m ³ /h)	---	1117,86
Make-Up de Etanol (t/h)	1,22	1,22
Energia para Aquecimento (GJ/h)	168,69	168,75
Energia para Resfriamento (GJ/h)	-48,35	-48,55

Olhando inicialmente para a Tabela 19 é possível observar que os resultados gerais de demanda energética nas duas configurações são bem semelhantes. A utilização da coluna de destilação reativa não trouxe ganhos significativos para o processo como um todo. Na verdade, a coluna de esterificação consome 6,5% mais energia que o reator de esterificação e a coluna de purificação de DES juntos - 24,88 GJ/h contra 23,36 GJ/h, respectivamente.

O uso da destilação reativa terá também um efeito sobre os custos operacionais, uma vez que é usado vapor de alta pressão no reboiler desta coluna, enquanto na *CONV-SUC* essa utilidade só é usada na coluna de purificação de DES, e em baixas vazões. Todavia, essa discussão será feita com maiores detalhes na próxima seção.

Por outro lado, o consumo de energia da destilação extrativa para a recuperação do EtOH diminuiu no cenário intensificado. Comparando os resultados das duas colunas de destilação finais, é observado que o consumo de energia para aquecimento diminuiu 5,55% em relação ao processo convencional. Essa redução é resultado direto do maior número de estágios encontrado para as duas colunas durante a otimização.

Um ponto que merece atenção na análise operacional do processo é a alta vazão de make-up do etanol. Se comparado, por exemplo, ao processo do ácido láctico, que também envolve reação de esterificação e separação, o make-up de etanol é significativamente maior. Todavia, esse resultado era esperado, pois diferentemente do processo do capítulo 3, o ácido de maior composição na vinhaça no presente capítulo passa por duas reações de esterificação. Logo, para cada mol de ácido succínico são necessários dois moles de álcool para realizar a esterificação. Portanto, em termos molares de álcool, o consumo esperado de EtOH deve ser aproximadamente o dobro do observado para o metanol no processo do ácido láctico. Como a massa molar do etanol é maior que a do metanol, a diferença entre os consumos de reagente é ainda maior em termos mássicos.

Os resultados operacionais obtidos nos dois processos estudados neste capítulo mostram um comportamento semelhante ao encontrado por SU et al., (2013) em sua avaliação para o ácido láctico. O uso do etanol como agente de esterificação resulta, necessariamente, em um maior consumo de energia por causa da formação do azeótropo deste álcool com a água. É possível observar na Tabela 19 que apenas as colunas extrativa e de recuperação de solvente são responsáveis por aproximadamente metade do consumo de energia da etapa de *downstream* nas duas configurações estudadas. Apenas a nível de comparação, a coluna de recuperação de MeOH do processo convencional do ácido láctico representa apenas 7,5% do consumo de energia total do *downstream*. Portanto, a partir desse resultado é possível concluir que o uso do EtOH traz um aumento intrínseco ao consumo de energia. O efeito econômico do uso do EtOH será analisado na próxima seção.

3.5.2 Avaliação Econômica

A Tabela 20 apresenta os resultados econômicos das duas configurações estudadas.

Tabela 20. Resultados econômicos ótimos para o processo do ácido succínico.

	<i>CONV-SUc</i>	<i>INT-SUc</i>
Evaporação de Triplo Efeito		
Custo Capital do Primeiro Efeito (MMU\$)	0,61	0,61
Custo Capital do Segundo Efeito (MMU\$)	1,23	1,23
Custo Capital do Terceiro Efeito (MMU\$)	1,14	1,14
Custo Capital dos Pré-Aquecedores (MMU\$)	0,50	0,50
Custo Operacional (MMU\$/Ano)	7,45	7,45
Reator de Esterificação		
Custo Capital do Trocador de Calor (MMU\$)	0,24	---

Custo Capital do Reator (MMU\$)	0,10	---
Custo Operacional (MMU\$/Ano)	1,54	---
Coluna de Purificação de DES		
Custo Capital do Condensador (MMU\$)	0,17	---
Custo Capital do Reboiler (MMU\$)	0,05	---
Diâmetro (m)	1,64	---
Custo Capital (MMU\$)	0,45	---
Custo Operacional (MMU\$/Ano)	0,19	---
Coluna Extrativa		
Custo Capital do Condensador (MMU\$)	0,14	0,13
Custo Capital do Reboiler (MMU\$)	0,21	0,16
Diâmetro (m)	1,52	1,45
Custo Capital (MMU\$)	0,30	0,30
Custo Operacional (MMU\$/Ano)	1,05	0,93
Coluna de Recuperação de Solvente		
Custo Capital do Condensador (MMU\$)	0,11	0,11
Custo Capital do Reboiler (MMU\$)	0,11	0,21
Diâmetro (m)	1,66	1,41
Custo Capital (MMU\$)	0,28	0,26
Custo Operacional (MMU\$/Ano)	0,83	0,84
Coluna de Esterificação		
Custo Capital do Condensador (MMU\$)	---	0,17
Custo Capital do Reboiler (MMU\$)	---	0,29
Diâmetro (m)	---	2,55
Custo Capital (MMU\$)	---	0,71
Custo Operacional (MMU\$/Ano)	---	2,03
Custo Operacional (MMU\$/Ano)	11,10	11,42
Custo Capital (MMU\$)	5,62	5,80
Custo Anual Total (MMU\$/Ano)	12,22	12,58

Ao analisar a Tabela 20 é possível observar que a configuração intensificada apresentou um *TAC* maior que a configuração convencional. Como comentado brevemente na seção anterior, o uso do vapor de alta pressão é expressivamente maior na configuração intensificada do que na convencional - quase 14 t/h a mais. Como o vapor de alta pressão é a utilidade de maior custo, o aumento em seu consumo traz um efeito negativo nos custos operacionais, chegando a quase anular quaisquer ganhos econômicos decorrentes da redução de cerca de 50% no consumo de vapor de média pressão.

Esse resultado faz com que o custo operacional seja maior na configuração intensificada do que na convencional. Diferentemente do processo do ácido láctico, no qual, mesmo aumentando o consumo de vapor de alta, como a redução do vapor de baixa era expressiva, o *OPEX* ainda diminuía. Todavia, como a diferença de preços entre o vapor de média e de alta é menor do que entre o vapor de baixa e de alta, a redução no consumo de vapor de média passa a ser totalmente anulada no presente cenário.

Outro fator que impacta negativamente o *TAC* da configuração intensificada é o aumento do custo capital, o qual aumentou pouco mais de 3% em relação a configuração *CONV-Lac*. O custo capital da configuração *INT-Lac* é maior porque o custo da coluna de esterificação é maior do que os custos somados de reator e coluna de purificação de DES. Esse resultado é função, principalmente, do alto valor de diâmetro necessário à coluna.

A Figura 17 e a Figura 18 apresentam os fluxogramas ótimos obtidos.

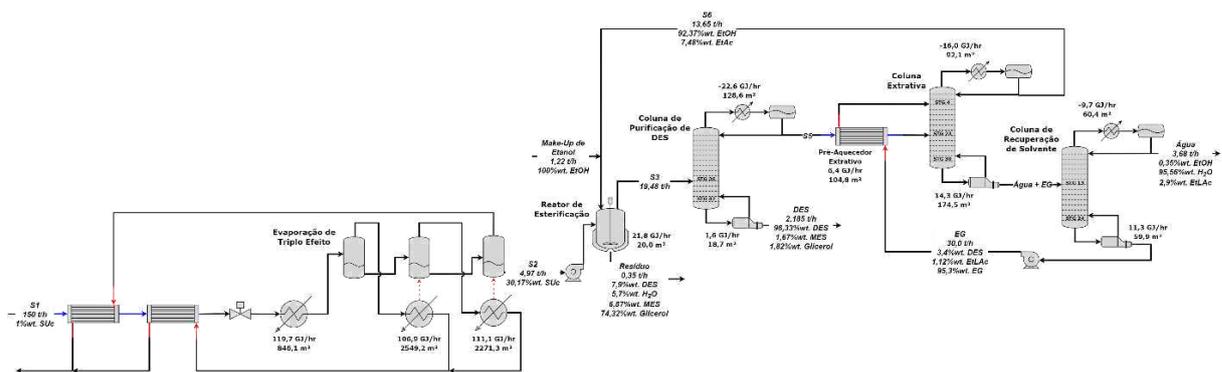


Figura 17. Resultados ótimos para a configuração convencional do ácido succínico (AUTOR, 2023).

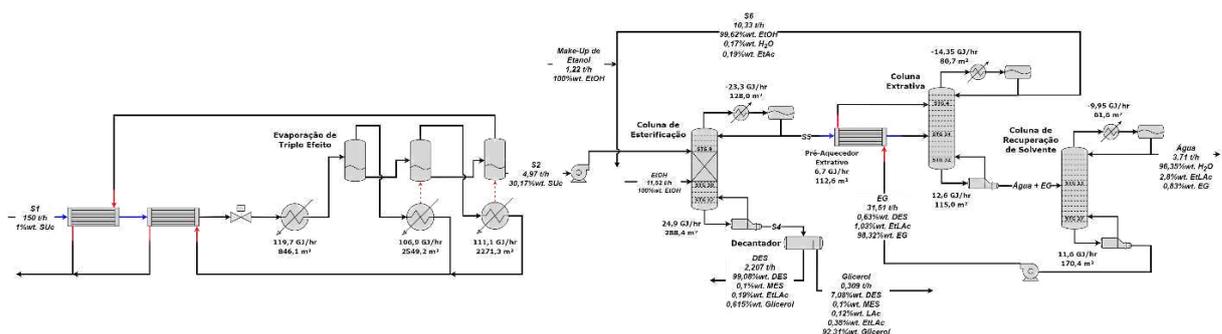


Figura 18. Resultados ótimos para a configuração intensificada do ácido succínico (AUTOR, 2023).

Na configuração convencional é possível observar que o regime estacionário alcançado apresenta uma vazão de 1,02 t/h de acetato de etila na corrente de etanol que recircula no processo. Assim como foi comentado no capítulo 3 sobre a formação do acetato de metila, é também válido comentar que essa é uma variável importante do processo, pois se a composição

de acetato de etila continuar crescendo durante a operação do processo, pode ocorrer a formação de uma segunda fase líquida na corrente e o processo ser levado à outra região do equilíbrio de fases. Portanto, a avaliação transiente deste processo é altamente recomendada.

Outro ponto que merece ser destacado na Figura 17 é a composição DES obtido. Como comentado, devido à previsão de formação do azeótropo entre o succinato de dietila e o glicerol, a corrente de produto desta configuração não consegue alcançar a pureza de mercado (99,5%wt.). Sendo assim, além da avaliação transiente do processo, é recomendado que sejam feitos experimentos de equilíbrio termodinâmico para o par binário DES/Glicerol a fim de validar se o comportamento previsto nos métodos de contribuição de grupo de fato é observado experimentalmente.

Analisando a Figura 18, encontra-se que a corrente de reciclo do EtOH não se encontra conectada à coluna de esterificação. O fluxograma foi encerrado dessa forma pois não foi possível encontrar a convergência numérica quando o reciclo de etanol é fechado. Todavia, a diferença entre as correntes de reciclo e a alimentação de etanol fresca é pequena. Além disso, o único resultado que não é possível observar mediante esse problema de convergência é a vazão de acetato de etila no regime estacionário encontrado. Como esse resultado não altera as correntes globais do processo, acredita-se que a discussão sobre os resultados obtidos não seja demasiadamente comprometida.

Por fim, um último ponto que é importante destacar é a maior pureza encontrada para o DES obtido na segunda fase líquida do decantador. Como mostrado na Figura 16, à medida que a temperatura do decantador diminui, a composição de DES na segunda fase líquida aumenta até chegar a aproximadamente 98%mol a 35°C. Todavia, quando este valor de fração molar é convertido para a base mássica, encontra-se o valor de 99%wt. apresentado na Figura 18; logo, um produto mais próximo do desejado pelo mercado é obtido na configuração intensificada. Portanto, apesar do maior *TAC*, esta configuração foi capaz de obter um produto mais puro.

3.5.3 Avaliação Ambiental

A última avaliação para os processos estudados neste capítulo foi a ambiental. Devido à crescente regulamentação e aos avanços nas políticas ambientais, a indústria se vê cada vez mais em um momento de transformação dos seus processos produtivos. O parâmetro utilizado neste trabalho para avaliar o impacto ambiental das configurações estudadas foi a emissão de CO₂. Para o cálculo das emissões foram usadas as mesmas equações do capítulo 2 (Eqs. 34 a 36). Os resultados da análise são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21. Resultados ambientais das configurações estudadas para o ácido succínico.

	CONV-SUc	INT-SUc
Emissão de CO ₂ (kt/ano)		
1° Estágio da Evaporação	62,99	62,99
Reator de Esterificação	11,47	-
Coluna de Purificação de DES	0,82	-
Coluna Extrativa	7,51	6,63
Coluna de Recuperação de Solvente	5,94	6,08
Coluna de Esterificação	-	13,09
Total	88,73	88,79

Ao analisar os resultados, é possível observar que ambas as configurações apresentam resultados iguais de emissão de CO₂, uma vez que a diferença entre as duas foi de apenas 0,07%.

Estes resultados mostram que a substituição do conjunto “*reator+coluna*” pela coluna de destilação reativa, embora resulte em um produto mais puro, não é atrativa do ponto de vista energético, econômico e ambiental.

5. CONCLUSÕES

A economia circular visa tornar os processos químicos mais sustentáveis ao fazer uso de matérias primas renováveis ou utilizando correntes de resíduo para a produção de produtos de interesse comercial. Neste cenário, a vinhaça produzida durante a fermentação do etanol representa um estudo de caso importante, uma vez que é uma mistura de ácidos orgânicos que são de grande interesse da indústria.

Utilizando modelagens fenomenológicas em Aspen Plus, este trabalho avaliou o desenvolvimento de processos convencionais e intensificados para a recuperação e purificação de três ácidos orgânicos presentes na vinhaça, o ácido acético, láctico e succínico. Cada ácido foi estudado considerando uma composição de 1%wt. na vinhaça.

Do ponto de vista energético, o processo que demanda menos fornecimento de energia é a configuração intensificada para a produção de ácido acético (*INT-HAc*), o qual demanda 76,33 GJ/h (44,31 GJ/h para aquecimento e 32,02 GJ/h como eletricidade). A intensificação proposta nesse processo foi a utilização da recompressão mecânica de vapor (MVR) para aumentar a temperatura do vapor de *overhead* da coluna azeotrópica e utilizá-lo como fluido de aquecimento no reboiler da coluna e no pré-aquecedor do extrato. Após ele, o segundo processo que demanda menos energia é a configuração intensificada para produção do ácido láctico (*INT-LAc*), com um consumo de 153,97 GJ/h. Tal configuração faz uso de uma coluna de destilação reativa com parede dividida; todavia, devido à necessidade da existência de uma evaporação triplo efeito para concentrar a vinhaça, o consumo de energia do processo aumenta de maneira significativa.

Analisando o desempenho econômico dos processos, é observado que a *INT-HAc* também obteve o menor valor de *TAC* para todas as configurações, com um valor de 10,33 MMU\$/ano. Porém, este processo possui uma desvantagem que é o elevado custo capital do compressor da MVR, avaliado em 8,76 MMU\$; para se ter ideia da ordem de grandeza, somente este valor seria suficiente para o investimento capital de cada uma das demais configurações avaliadas. Para períodos de *payback* curtos, esta pode ser uma desvantagem significativa, porém quando o *payback* não é um fator decisivo, a utilização da MVR é atrativa. Após a *INT-HAc*, as configurações com menor *TAC* são a *CONV-LAc* e *INT-HAc*, as quais possuem o mesmo valor de custo anual total.

O último parâmetro avaliado para o desenvolvimento dos processos foi a emissão de CO₂ total. Novamente, a *INT-HAc* foi a que apresentou a melhor performance, emitindo 47,12 kt/ano de CO₂. O segundo lugar é ocupado pela *INT-LAc*, que emite cerca de 81,0 kt/ano. Esse

resultado tão expressivo para a última configuração é resultado direto do alto consumo de energia na evaporação de triplo efeito que é responsável por concentrar a vinhaça.

Por fim, um parâmetro importante dos processos estudados é a matéria-prima utilizada para proporcionar a recuperação de cada ácido. No cenário do ácido acético, foi utilizado o acetato de etila como solvente na extração líquido-líquido; para o ácido láctico, o metanol (MeOH) foi utilizado como reagente de esterificação; enquanto no ácido succínico foi usado o etanol, também como reagente de esterificação. De todos os processos avaliados, o que demanda menor make-up de matéria-prima é o *INT-LAc*, apenas 0,07 t/h de MeOH. Esse resultado é importante, pois os demais processos fazem uso de matérias-primas com maior valor agregado e altas vazões de make-up podem vir a inviabilizar os processos, dependendo dos preços praticados.

Com base nos resultados obtidos, fica evidente que propostas de intensificação de processos são bastante atrativas para a área de destilação. De forma geral, três tecnologias de intensificação foram usadas neste trabalho: recompressão de vapor, colunas de destilação reativa e colunas de parede dividida. Todas elas, quando comparadas com seus cenários convencionais, resultaram em ganhos energéticos e ambientais, embora nem todas representem *savings* econômicos. Em um cenário de busca por processos mais renováveis e menos energointensivos, a utilização de intensificação de processos desponta como uma ferramenta extremamente útil para tornar a indústria química mais ambientalmente amigável.

5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

Como sugestões para trabalhos futuros, destacam-se os seguintes pontos:

1. Desenvolvimento da análise econômica completa para avaliação da implementação dos processos a nível industrial.
2. Avaliar a operação transiente dos processos desenvolvidos, principalmente daqueles que fazem uso de reações químicas a fim de avaliar a controlabilidade das tecnologias de intensificação.
3. Avaliar o efeito da composição de alimentação da vinhaça nos processos estudados.
4. Desenvolver estudos de equilíbrio termodinâmico para os sistemas de ácidos orgânicos, principalmente láctico e succínico, e seus ésteres com o glicerol, tendo em vista que este último é bastante encontrado nas vinhaças.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANBREEN, A.; RAMZAN, N.; FAHEEM, M. A Heat-Integrated Reactive Distillation for Methyl Lactate Hydrolysis. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 170, p. 108695, 2022.

Aspen Technology, 2006. Aspen Plus help life. Cambridge, MA, USA.

BUDSBERG, E.; MORALES-VERA, R.; CRAWFORD, J. T.; BURA, R.; GUSTAFSON, R. Production routes to bio-acetic acid: life cycle assessment. **Biotechnology for Biofuels**, v. 13, p. 1-15, 2020.

CAVANI, F.; ALBONETTI, S.; BASILE, F.; GANDINI, A. Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks. **John Wiley & Sons**, 2016.

CEBREIROS, F.; GUIGOU, M. D.; CABRERA, M. N. Integrated Forest biorefineries: Recovery of acetic acid as a by-product from eucalyptus wood hemicellulosic hydrolysates by solvent extraction. **Industrial Crops and Products**, v. 109, p. 101-108, 2017.

CHEHOURI, A.; YOUNES, R.; KHODER, J.; PERRON, J.; ILINCA, A. A selection process for genetic algorithm using clustering analysis. **Algorithms**, v. 10, n. 4, p. 123, 2017.

CHEN, Y. C.; LI, K. L.; CHEN, C. L.; CHIEN, I. L. *Design* and control of a hybrid extraction–distillation system for the separation of pyridine and water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 31, p. 7715-7727, 2015.

COCKREM, M. C. M.; JOHNSON, P. D. Recovery of Lactate Esters and Lactic Acid from Fermentation Broth. **U. S. Patent No. 5,210,296**, em 11 de maio de 1993.

CUI, C.; SUN, J. Rigorous *design* and simultaneous optimization of extractive distillation systems considering the effect of column pressures. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 139, p. 68-77, 2019.

DAFUL, A. G.; GÖRGENS, J. F. Techno-economic analysis and environmental impact assessment of lignocellulosic lactic acid production. **Chemical Engineering Science**, v. 162, p. 53-65, 2017.

DELGADO, P.; SANZ, M. T.; BELTRÁN, S. Kinetic study for esterification of lactic acid with ethanol and hydrolysis of ethyl lactate using an ion-exchange resin catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 126, p. 111–118, 2007.

DELHOMME, C.; WEUSTER-BOTZ, D.; KÜHN, F. E. Succinic acid from renewable resources as a C4 building-block chemical—a review of the catalytic possibilities in aqueous media. **Green Chemistry**, v. 11, p.13-26, 2009.

- DIMIAN, A. C.; KISS, A. A. Novel energy efficient process for acetic acid production by methanol carbonylation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 159, p. 1-12, 2020.
- FAN, Y.; YE, Q.; CHEN, J.; CHEN, X.; LIU, T.; CEN, H. A systematic method for optimum heterogeneous azeotropic distillation systems with vapor recompression. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 143, p. 107597, 2019.
- 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 Processes. **Separation Science and Technology**, v. 50, p. 2238-2247, 2015.
- Find minimum of function using genetic algorithm. The MathWorks, Inc., 2022. Available in: <https://www.mathworks.com/help/gads/ga.html>.
- GADALLA, M.; OLUJÍ, Z.; JOBSON, M.; SMITH, R. Estimation and reduction of CO₂ emissions from crude oil distillation units. **Energy**, v. 31, p. 2398-2408, 2006.
- GASCA-GONZÁLEZ, R.; PRADO-RUBIO, O. A.; GÓMEZ-CASTRO, F. I.; FONTALVO-ALZATE, J.; PÉREZ-CISNEROS, E. S.; MORALES-RODRIGUEZ, R. Techno-economic analysis of alternative reactive purification technologies in the lactic acid production process. In: **Computer Aided Chemical Engineering**, Elsevier, v. 46, p.457-462, 2019.
- GONZÁLEZ-NAVARRETE, C.; SÁNCHEZ-RAMÍREZ, E.; RAMÍREZ-MÁRQUES, C.; HERNÁNDEZ, S.; COSSÍO-VARGAS, E.; SEGOVIA-HERNÁNDEZ, J. G. Innovative Reactive Distillation Process for the Sustainable Purification of Lactic Acid. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 61, p. 621-637, 2022.
- HASSANAT, A. B.; PRASATH, V. B.; ABBADI, M. A.; ABU-QDARI, S. A.; FARIS, H. An improved genetic algorithm with a new initialization mechanism based on regression techniques. **Information**, v. 9, n. 7, p. 167, 2018.
- HAUPT, R. L.; HAUPT, S. E. **Practical Genetic Algorithms**. 2. Ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2014.
- HIGA, M.; FREITAS, A. J.; BANNWART, A. C.; ZEMP, R. J. Thermal integration of multiple effect evaporator in sugar plant. **Applied Thermal Engineering**, v. 29, p. 515-522, 2009.
- KAYMAK, D. B.; LUYBEN, W. L. Quantitative Comparison of Reactive Distillation with Conventional Multiunit Reactor/Column/Recycle Systems for Different Chemical Equilibrium Constants. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, p. 2493-2507, 2004.
- KISS, A. A. Novel Catalytic Reactive Distillation Processes for a Sustainable Chemical Industry. **Topics in Catalysis**, v. 62, p. 1132-1148, 2019.

- KURZROCK, T.; WEUSTER-BOTZ, D. Recovery of succinic acid from fermentation broth. **Biotechnology Letters**, v. 32, p. 331-339, 2010.
- LEE, H. Y.
- LEE, H. Y.; HSIAO, T. L. *Design and Simulation of Reactive Distillation Processes*. In: **Chemical Engineering Process Simulation**. Elsevier Inc. 2017.
- LI, C.; GAO, M.; ZHU, W.; WANG, N.; MA, X.; WU, C.; WANG, Q. Recent advances in the separation and purification of lactic acid from fermentation broth. **Process Biotechnology**, v. 104, p. 142-151, 2021.
- LI, C.; ZHANG, Q.; XIE, J.; FANG, J.; LI, H. *Design, optimization, and industrial-scale experimental study of a high-efficiency dividing wall column*. **Separation and Purification Technology**, v. 247, p. 116891, 2020.
- LI, Q.; WANG, D.; WU, Y.; LI, W.; ZHANG, Y.; XING, J.; SU, Z. One step recovery of succinic acid from fermentation broths by crystallization. **Separation and Purification Technology**, v. 72, p. 294-300, 2010.
- LONDONO, A. O (2010). **Separation of Succinic Acid from Fermentation Broths and Esterification by a Reactive Distillation Method**. **Dissertation** [Doctoral Dissertation, Michigan State University, Michigan]. Digital Repository Collections: MSU Libraries.
- LONDONO, A. O. **Separation of Succinic Acid from Fermentation Broths and Esterification by a Reactive Distillation Method**. 2010. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química). Michigan State University, Michigan.
- LUYBEN, W. L. Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for acetone/chloroform separation. **Computers & Chemical Engineering**, v. 50, p. 1-7. 2013.
- LUYBEN, W. L.; Comparison of extractive distillation and pressure-swing for acetone/chloroform separation. **Computers and Chemical Engineering**, v. 50, p. 1-7, 2013.
- LUYBEN, W. L.; YU, C. C. *Reactive Distillation Design and Control*. New Yor: Wiley-Aiche, 2008.
- MALANOWSKI, S. Measurements of Vapor-Liquid Equilibrium in the Systems Formed by Acetic Acid with Ethyl Acetate, Triethylamine and Acetamide; Nitrobenzene with 1-Nonene and Phenol; Propionic Acid with Phenol. In **Results from the Design Institute for Physical Property Data: Experimental Results and Data Compilation Procedures**; Gaden, E. L., Jr., Series Editor; Cunningham, J. R., Jones, D. K., volume editors; AIChE Symp. Ser. 1990, 86 (279), 38-46.

- MÄNNISTÖ, M.; POKKI, J. P.; HAAPANIEMI, H.; ALOPÆUS, V. Quaternary, Ternary, and binary LLE Measurements for 2-Methoxy-2-Methylpropane + Furfural + Acetic Acid + Water at Temperatures between 298 and 307 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 61, n. 7, p. 2458-2466, 2016.
- MAREK, J. Vapor-liquid equilibria in mixtures containing an associating substance. III. Binary and ternary systems of water, acetic acid, and acetic anhydride at 400 mm Hg. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, v. 21, n. 2, p. 269-280, 1956.
- MARSHALL, H.; BAIND, D. LXXXVIII—Sodium succinates. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 97, p. 1074-1085, 1910
- MERLI, G.; BECCI, A.; AMATO, A.; BEOLCHINI, F. Acetic acid bioproduction: The technological innovation change. **Science of the Total Environment**, v. 798, p. 149292, 2021.
- MO, L.; SHAO-TONG, J.; LI-JUN, P.; ZHI, Z.; SHUI-ZHONG, L. *Design* and control of reactive distillation for hydrolysis of methyl lactate. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, p. 2199-2206, 2011.
- MORALES-VERA, R.; CRAWFORD, J.; DOU, C.; BURA, R.; GUSTAFSON, R. Techno-Economic Analysis of Producing Glacial Acetic Acid from Poplar Biomass via Bioconversion. **Molecules**, v. 25, n. 18, p. 4328, 2020.
- ORJUELA, A.; KOLAH, A.; HONG, X.; LIRA, C. T.; MILLER, D. J. Diethyl succinate synthesis by reactive distillation. **Separation and Purification Technology**, v. 88, p. 151-162, 2012.
- ORJUELA, A.; ORJUELA A.; LIRA, C. T.; MILLER, D. J. A novel process for recovery of fermentation-derived succinic acid: Process *design* and economic analysis. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 235-241, 2013.
- ORJUELA, A.; YANEZ, A. J.; ROSSMAN, P. K.; VU, D. T.; BERNARD-BRUNEL, D.; MILLER, D. J. Phase equilibria for reactive distillation of diethyl succinate. Part II: Systems diethyl succinate+ethyl acetate+water and diethyl succinate+acetic acid+water. **Fluid phase equilibria**, v. 290, p. 68-74, 2010.
- ORJUELA, A.; YANEZ, A. J.; VU, D. T.; BERNARD-BRUNEL, D.; MILLER, D. J.; LIRA, C. T. Phase equilibria for reactive distillation of diethyl succinate: Part I. System diethyl succinate+ethanol+water. **Fluid phase equilibria**, v. 290, p. 63-67, 2010.

OUYANG, F.; WANG, G.; GAO, W. Determination and correlation of liquid-liquid equilibrium data for ternary water-ethyl acetate-acetic acid and water-butyl acetate-acetic acid systems. **Huagong Xuebao**, v. 110, 1985.

PAL, P.; NAYAK, J. Acetic acid production and purification: critical review towards process intensification. **Separation and Purification Reviews**, v. 46, p. 44-61, 2017.

PAZMIÑO-MAYORGA, I.; JOBSON, M.; KISS, A. A. Conceptual *design* of a dual reactive dividing wall column for downstream processing of lactic acid. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 164, p. 108402, 2021.

PLSEU, V.; RUIZ, A. E. B.; BONET, J.; LLORENS, J. Simple Equation for Suitability of Heat Pump Use in Distillation. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 33, p. 1327-1332, 2014.

PÖPKEN, T.; GÖTZE, L.; GMEHLING, J. Reaction Kinetics and Chemical Equilibrium of Homogeneously and Heterogeneously Catalyzed Acetic Acid Esterification with Methanol and Methyl Acetate Hydrolysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 2601-2611, 2000.

PRADO-RUBIO, O. A.; GASCA-GONZÁLEZ, R.; FONTALVO, J.; GÓMEZ-CASTRO, F. I.; PÉREZ-CISNEROS, E. S.; MORALES-RODRIGUEZ, R. *Design* and evaluation of intensified downstream technologies towards feasible lactic acid bioproduction. **Chemical Engineering and Processing – Process Intensification**, v. 158, p. 108174, 2020.

REYHANITASH, E.; BROUWER, T.; KERSTEN, S. R. A.; VAN DER HAM, A. G. J.; SCHUUR, B. Liquid-liquid extraction-based process concepts for recovery of carboxylic acids from aqueous streams evaluated for dilute streams. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 137, p. 510-533, 2018.

SANZ, M. T.; BELTRÁN, S.; CALVO, B.; CABEZAS, J. L.; COCA, J. Vapor liquid equilibria of the mixtures involved in the esterification of lactic acid with methanol. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 48, n. 6, p. 1446-1452, 2003.

SANZ, M. T.; MURGA, R.; BELTRÁN, S.; CABEZAS, J. L. Autocatalyzed and Ion-Exchange-Resin-Catalyzed Esterification Kinetics of Lactic Acid with Methanol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, p. 512-517, 2002.

SARCHAMI, T.; BATTA, N.; BERRUTI, F. Production and separation of acetic acid from pyrolysis oil of lignocellulosic biomass: a review. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 15, n.6, p. 1912-1937, 2021.

- SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation Process Principles with Applications Using Process Simulators**. 4 Ed. United States of America: John Wiley & Sons, 2016.
- SHAH, V. H.; PHAM, V.; LARSEN, P.; BISWAS, S.; FRANK, T. Liquid-Liquid Extraction for Recovering Low Margin Chemicals: Thinking beyond the Partition Ratio. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 6, p. 1731-1739, 2016.
- SHAJI, A.; SHASTRI, Y.; KUMAR, V.; RANADA, V. V.; HINDLE, N. Economic and Environmental Assessment of Succinic Acid Production from Sugarcane Bagasse. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 9, p. 12738-12746, 2021.
- SILVERIO, M. S. Digestão anaeróbia de vinhaça 2G para produção de biogás. Doctoral dissertation, **Universidade de São Paulo**, 2017.
- SU, C. Y.; YU, C. C.; CHIEN, I. L.; WARD, J. D. Plant-Wide Economic Comparison of Lactic Acid Recovery Processes by Reactive Distillation with Different Alcohols. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 11070-11083, 2013.
- VIDRA, A.; NÉMETH, Á. Bio-produced Acetic Acid: A Review. **Periodica Polytechnica Chemical Engineering**, v. 62, n. 3, p. 245-256, 2018.
- WANG, N.; YE, Q.; CHEN, L.; ZHANG, H.; ZHONG, J. Application of heat pump technology to recover 1,4-dioxane and acetonitrile from wastewater via triple-column distillation. **Applied Thermal Engineering**, v. 190, p. 116802, 2021.
- YANG, A.; JIN, S.; SHEN, W.; CUI, P.; CHIEN, I. L.; REN, J. Investigation of energy-saving azeotropic dividing wall column to achieve cleaner production via heat exchanger network and heat pump technique. **Journal of Cleaner Production**, v. 234, p. 410-422, 2019.
- YU, H.; YE, Q.; XU, H.; ZHANG, H.; DAI, X. *Design and Control of Dividing-Wall Column for tert-Butanol Dehydration System via Heterogeneous Azeotropic Distillation*. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, p. 3384-3397, 2015.
- YU, Q.; BLACK, S.; WEI, H. Solubility of butanedioic acid in different solvents at temperatures between 283 K and 333 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, n. 7, p. 2123-2125, 2009.
- ZHAO, T.; GENG, X.; QI, P.; ZHU, Z.; GAO, J.; WANG, Y. Optimization of liquid-liquid extraction combined with either heterogeneous azeotropic distillation or extractive distillation processes to reduce energy consumption and carbon dioxide emissions. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 132, p. 399-408, 2018.

APÊNDICE A

Neste apêndice são apresentados os parâmetros de interação binária de todos os pares binários presentes em cada capítulo estudado.

Tabela A1. Parâmetros de interação binária dos processos para o ácido acético.

Componente i	Componente j	Fonte	A _{ij}	A _{ji}	B _{ij}	B _{ji}	C _{ij}	C _{ji}
HAc	H2O	Aspen	0,74	0,00	-615,26	196,90	0,0	0,0
HAc	EtAc	Aspen	0,00	0,00	175,60	-346,39	0,0	0,0
LAc	H2O	Aspen	0,00	0,00	357,47	-499,38	0,0	0,0
SUc	H2O	Literatura	0,00	0,00	157,43	176,71	0,0	0,0
H2O	Glicerol	Aspen	0,86	0,30	-156,63	-52,69	0,0	0,0
H2O	EtAc	Aspen	-2,05	2,72	531,03	-1212,89	0,0	0,0
SUc	HAc	Literatura	0,00	0,00	324,67	-517,64	0,0	0,0
SUc	EtAc	Literatura	0,00	0,00	441,35	-1118,83	0,0	0,0
EtAc	Glicerol	Literatura	0,00	0,00	-1020,19	304,42	0,0	0,0
HAc	LAc	UNIFAC	0,00	0,00	-154,60	63,31	0,0	0,0
LAc	SUc	UNIFAC	0,00	0,00	225,47	-318,35	0,0	0,0
LAc	Glicerol	UNIFAC	0,00	0,00	-156,00	78,24	0,0	0,0
LAc	EtAc	UNIFAC	0,00	0,00	67,08	-297,36	0,0	0,0
SUc	Glicerol	UNIFAC	0,00	0,00	-340,02	152,65	0,0	0,0
HAc	Glicerol	Literatura	0,00	0,00	233,35	-334,41	0,0	0,0

Tabela A2. Parâmetros de interação binária dos processos para o ácido láctico.

Componente i	Componente j	Fonte	A _{ij}	A _{ji}	B _{ij}	B _{ji}	C _{ij}	C _{ji}
LAc	H2O	Aspen	0,00	0,00	357,47	-499,38	0,0	0,0
MeOH	H2O	Aspen	-2,24	2,24	813,08	-845,84	0,0	0,0
MeOH	HAc	Aspen	0,16	-0,39	86,45	-13,23	0,0	0,0
MeOH	MetHAc	Aspen	0,00	0,00	50,74	-323,34	0,0	0,0
MeOH	Glicerol	Aspen	0,00	0,00	-109,18	-46,44	0,0	0,0
H2O	HAc	Aspen	0,00	0,74	196,90	-615,26	0,0	0,0
H2O	MetHAc	Aspen	-1,89	3,25	515,58	-1314,83	0,0	0,0
H2O	Glicerol	Aspen	0,86	0,30	-156,63	-52,69	0,0	0,0
HAc	MetHAc	Aspen	0,00	0,00	180,32	-300,57	0,0	0,0
MetLAc	H2O	Aspen	1,61	-1,23	-751,51	470,08	0,0	0,0
H2O	DMS	Aspen	-0,71	2,71	240,77	-1244,82	0,0	0,0
MeOH	LAc	Literatura	0,00	0,00	322,59	17,14	0,0	0,0
MetLAc	LAc	Literatura	0,00	0,00	367,14	-302,09	0,0	0,0
MeOH	MetLAc	Literatura	0,84	-0,35	-332,60	76,25	0,0	0,0
LAc	HAc	UNIFAC	0,00	0,00	63,31	-154,60	0,0	0,0
LAc	SUc	UNIFAC	0,00	0,00	225,47	-318,35	0,0	0,0
LAc	Glicerol	UNIFAC	0,00	0,00	-156,00	78,24	0,0	0,0

LAc	MetHAc	UNIFAC	0,00	0,00	72,71	-294,45	0,0	0,0
LAc	DMS	UNIFAC	0,00	0,00	73,68	-276,24	0,0	0,0
LAc	DLAc	UNIFAC	0,00	0,00	40,95	-80,48	0,0	0,0
LAc	TLAc	UNIFAC	0,00	0,00	-19,78	-38,57	0,0	0,0
SUc	H2O	Literatura	0,00	0,00	157,43	176,71	0,0	0,0
SUc	HAc	Literatura	0,00	0,00	324,67	-517,64	0,0	0,0
HAc	Glicerol	Literatura	0,00	0,00	233,35	-334,41	0,0	0,0
MeOH	SUc	UNIFAC	0,00	0,00	-28,84	92,66	0,0	0,0
MeOH	DMS	UNIFAC	0,00	0,00	41,76	-337,03	0,0	0,0
MeOH	DLAc	UNIFAC	0,00	0,00	121,69	-176,66	0,0	0,0
MeOH	TLAc	UNIFAC	0,00	0,00	-71,09	-27,07	0,0	0,0
MetLAc	HAc	UNIFAC	0,00	0,00	114,40	-262,46	0,0	0,0
MetLAc	MetHAc	UNIFAC	0,00	0,00	118,20	-231,06	0,0	0,0
MetLAc	SUc	UNIFAC	0,00	0,00	223,33	-334,55	0,0	0,0
MetLAc	DMS	UNIFAC	0,00	0,00	88,92	-145,77	0,0	0,0
MetLAc	DLAc	UNIFAC	0,00	0,00	26,12	-57,51	0,0	0,0
MetLAc	TLAc	UNIFAC	0,00	0,00	15,02	-29,52	0,0	0,0
MetLAc	Glicerol	UNIFAC	0,00	0,00	-172,36	37,73	0,0	0,0
H2O	DLAc	UNIFAC	0,00	0,00	-7,01	-230,40	0,0	0,0
H2O	TLAc	UNIFAC	0,00	0,00	-177,40	-305,09	0,0	0,0
HAc	DMS	UNIFAC	0,00	0,00	142,49	-253,61	0,0	0,0
HAc	DLAc	UNIFAC	0,00	0,00	-95,56	57,52	0,0	0,0
HAc	TLAc	UNIFAC	0,00	0,00	-257,46	75,77	0,0	0,0
MetHAc	SUc	UNIFAC	0,00	0,00	-302,23	168,25	0,0	0,0
MetHAc	DMS	UNIFAC	0,00	0,00	-5,35	-3,24	0,0	0,0
MetHAc	DLAc	UNIFAC	0,00	0,00	-279,06	133,73	0,0	0,0
MetHAc	TLAc	UNIFAC	0,00	0,00	-231,41	87,57	0,0	0,0
MetHAc	Glicerol	UNIFAC	0,00	0,00	-599,48	-6,85	0,0	0,0
SUc	DMS	UNIFAC	0,00	0,00	186,39	-324,56	0,0	0,0
SUc	DLAc	UNIFAC	0,00	0,00	58,37	-23,40	0,0	0,0
SUc	TLAc	UNIFAC	0,00	0,00	-283,01	189,45	0,0	0,0
SUc	Glicerol	UNIFAC	0,00	0,00	-340,02	152,65	0,0	0,0
DMS	DLAc	UNIFAC	0,00	0,00	-280,96	151,24	0,0	0,0
DMS	TLAc	UNIFAC	0,00	0,00	-156,76	79,31	0,0	0,0
DMS	Glicerol	UNIFAC	0,00	0,00	-532,31	-12,77	0,0	0,0
DLAc	TLAc	UNIFAC	0,00	0,00	-77,95	37,31	0,0	0,0
DLAc	Glicerol	UNIFAC	0,00	0,00	-278,58	47,29	0,0	0,0
TLAc	Glicerol	UNIFAC	0,00	0,00	-218,94	46,30	0,0	0,0
MeOH	MMS	UNIFAC	0,00	0,00	63,90	-165,31	0,0	0,0
H2O	MMS	UNIFAC	0,00	0,00	-10,52	-264,69	0,0	0,0
SUc	MMS	UNIFAC	0,00	0,00	211,30	-274,25	0,0	0,0
MMS	DMS	UNIFAC	0,00	0,00	75,27	-114,01	0,0	0,0

Tabela A3. Parâmetros de interação binária dos processos para o ácido succínico.

Componente i	Componente j	Fonte	Aij	Aji	Bij	Bji	Cij
EtOH	H2O	Aspen	-0,99	3,76	302,24	-676,0	0,300
DES	EtOH	Aspen	0,14	1,14	0,00	0,0	0,500
H2O	DES	Aspen	14,77	-6,18	-2291,79	1548,2	0,123
HAc	DES	Literatura	-3,33	18,50	1067,92	-5736,1	0,300
EtOH	HAc	Aspen	0,00	0,00	225,48	-252,5	0,300
H2O	HAc	Aspen	3,33	-1,98	-723,89	609,9	0,300
EtAc	DES	Literatura	0,00	0,00	815,55	-456,7	0,300
EtOH	EtAc	Aspen	-1,21	-0,40	547,76	319,4	0,300
H2O	EtAc	Aspen	9,46	-3,72	-1705,68	1286,1	0,200
HAc	EtAc	Aspen	0,00	0,00	-235,28	515,8	0,300
H2O	MES	Aspen	2,49	-0,15	0,00	0,0	0,480
HAc	MES	Aspen	-0,54	1,03	0,00	0,0	0,500
EtAc	MES	Aspen	1,23	-0,38	0,00	0,0	0,500
EtOH	MES	Literatura	-0,92	1,97	0,00	0,0	0,500
EtOH	SUc	Aspen	0,25	-0,65	-133,12	-64,9	0,500
H2O	SUc	Aspen	-0,34	1,80	-165,85	-59,0	0,500
EtAc	SUc	Literatura	0,00	0,00	191,99	1976,6	0,300
HAc	SUc	Literatura	0,00	0,00	-386,39	2132,1	0,300
DES	SUc	Literatura	0,00	0,00	218,22	1946,9	0,300
H2O	LAc	Literatura	0,00	0,00	205,16	-228,6	0,300
LAc	EtOH	Literatura	0,00	0,00	13,30	30,4	0,300
EtAc	EtLAc	Aspen	-0,05	0,48	-5,76	-76,9	0,100
LAc	EtLAc	Literatura	0,00	0,00	382,51	-287,1	0,300
EtOH	EtLAc	Literatura	0,00	0,00	210,97	-118,5	0,300
EtLAc	H2O	Literatura	0,00	0,00	-87,07	967,2	0,300
EtOH	Glicerol	Aspen	0,00	0,00	465,28	27,6	0,300
H2O	Glicerol	Aspen	-1,15	-0,61	237,72	136,8	0,300
EtAc	Glicerol	Literatura	-4,41	1,51	2403,27	225,8	0,300
DES	LAc	UNIFAC	0,00	0,00	600,01	197,0	0,300
DES	EtLAc	UNIFAC	0,00	0,00	368,08	-51,0	0,300
DES	Glicerol	UNIFAC	0,00	0,00	1085,11	748,7	0,300
HAc	LAc	UNIFAC	0,00	0,00	-300,34	376,1	0,300
HAc	EtLAc	UNIFAC	0,00	0,00	-17,78	-222,9	0,300
HAc	Glicerol	UNIFAC	0,00	0,00	-473,10	699,5	0,300
EtAc	LAc	UNIFAC	0,00	0,00	826,49	-75,3	0,300
SUc	LAc	UNIFAC	0,00	0,00	104,19	-92,9	0,300
SUc	EtLAc	UNIFAC	0,00	0,00	1086,46	-620,7	0,300
SUc	Glicerol	UNIFAC	0,00	0,00	-201,60	261,3	0,300
LAc	Glicerol	UNIFAC	0,00	0,00	-181,99	216,2	0,300

EtLAc	Glicerol	UNIFAC	0,00	0,00	283,77	108,9	0,300
DES	MES	UNIFAC	0,00	0,00	394,30	-141,3	0,300
MES	SUc	UNIFAC	0,00	0,00	87,52	-31,4	0,300
MES	LAc	UNIFAC	0,00	0,00	43,51	132,9	0,300
MES	EtLAc	UNIFAC	0,00	0,00	627,37	-449,9	0,300
MES	Glicerol	UNIFAC	0,00	0,00	247,35	283,7	0,300
EtOH	EG	Aspen	14,22	0,46	-4448,97	-31,3	0,470
H2O	EG	Aspen	0,35	0,08	13,21	-172,0	0,300
EtAc	EG	Aspen	7,64	-0,38	-1802,91	964,0	0,470
Glicerol	EG	Aspen	0,00	0,00	-347,07	299,4	0,300

APÊNDICE B

Esse apêndice contém os códigos escritos em linguagem MATLAB para a execução da otimização por algoritmos genéticos.

```

%% Limpeza de Variáveis e de Tela
clear; clc; close all
%% Apresentação do Código
disp('Universidade Federal de Campina Grande - UFCG')
disp('Centro de Ciências e Tecnologia - CCT')
disp('Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química -
PPGEQ')
disp('Otimização Ácidos Orgânicos')
disp('-----')
disp('Orientador(a): Karoline Dantas Brito')
disp('Aluno: Lucas de Oliveira Carneiro')
disp('-----')
disp('Programa para a Otimização do TAC dos Processos dos
Ácidos Orgânicos')
format longg
%% Criação da Interface com o Aspen Plus
tic
% Início da contagem do tempo de simulação.
global Aspen count
disp('Carregando Simulação')
Aspen = actxserver('Apwn.Document.36.0'); % 36.0 diz respeito
à versão usada do Aspen: 10.0.
[stat,mess] = fileattrib; % Retorna o diretório da pasta em
que o MFILE está.
Simulation_Name = 'HAc_Conv_Final'; % Nome do arquivo que
contém a simulação.
Aspen.invoke('InitFromArchive2',[mess.Name '\\' Simulation_Name
'.bkp'])% Abrindo a simulação.
Aspen.Visible = 1; % 1 representa que o Aspen está visível na
tela.

```

```

pause(15);
Aspen.SuppressDialogs = 1; % Sobrepõe as janelas de diálogo.
Aspen.Engine.Run2(1); % Rodar a simulação.
while Aspen.Engine.IsRunning == 1 % Aspen está rodando.
    pause(2);
end
count = 1;
%% Otimização por Algoritmos Genéticos
A = [0,-1,0,1,0,0;
     0,0,-1,0,1,0];
B = [-5;-2];
LB = [10,20,5,10,5,0.95];
UB = [20,45,30,25,15,0.995];
nvars = length(LB);
populationSize = 50;
generations = 130;
Bound = [LB;UB];
options =
optimoptions('ga','PopulationSize',populationSize,...
             'Generations', generations, 'PopInitRange', Bound,...
             'MaxStallGenerations', 15, 'FunctionTolerance', 1e-04,
             'Display', 'iter');
[x,fobj_val,EXIT_FLAG,~,pop,scr] =
ga(@fobj,nvars,A,B,[],[],LB,UB,[],[1,2,3,4,5],options); %
Otimização por Algoritmos Genéticos.
%% Fechando a interface com o Aspen Plus
Aspen.Close; % Fechando a simulação.
Aspen.Quit; % Saindo do Aspen Plus
toc
% Término da contagem do tempo de simulação.

function [fobj_TAC] = fobj(X)
%% Comunicação com a Interface do Aspen
global Aspen count

```

```

%% Descrição das Variáveis de Decisão
NTEXT = X(1);
NTCOL1 = X(2);
NTCOL2 = X(3);
NFCOL1 = X(4);
NFCOL2 = X(5);
SPLIT = X(6);

%% Reiniciando a Simulação Para Evitar Crash
if count >= 2000
    disp('ATENÇÃO! O ASPEN SERÁ REINICIADO')
    Aspen.Close; % Fechando a simulação.
    Aspen.Quit; % Saindo do Aspen Plus
    Aspen = actxserver('Apwn.Document.36.0'); % 36.0 diz
    respeito à versão usada do Aspen: 10.0.
    [stat,mess] = fileattrib; % Retorna o diretório da pasta
    em que o MFILE está.
    Simulation_Name = 'HAc_Conv_Final'; % Nome do arquivo que
    contém a simulação.
    Aspen.invoke('InitFromArchive2',[mess.Name '\\'
Simulation_Name '.bkp']) % Abrindo a simulação.
    Aspen.Visible = 1; % 1 representa que o Aspen está visível
    na tela.
    pause(15);
    Aspen.SuppressDialogs = 1; % Sobrepe as janelas de
    diálogo.
    count = 0;
end

%% Substituição dos Valores na Simulação
Aspen.Tree.FindNode('\Data\Blocks\EXTRACT\Input\NSTAGE').Value
= NTEXT;
Aspen.Tree.FindNode('\Data\Blocks\COL-1\Input\NSTAGE').Value =
NTCOL1;
Aspen.Tree.FindNode('\Data\Blocks\COL-1\Input\FEED_STAGE\FCOL-
1').Value = NFCOL1;

```

```

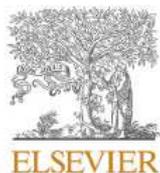
Aspen.Tree.FindNode('\Data\Blocks\COL-1\Input\CA_STAGE2\INT-
1\CS-1').Value = NTCOL1 - 1;
Aspen.Tree.FindNode('\Data\Blocks\COL-2\Input\NSTAGE').Value =
NTCOL2;
Aspen.Tree.FindNode('\Data\Blocks\COL-2\Input\CA_STAGE2\INT-
1\CS-1').Value = NTCOL2 - 1;
Aspen.Tree.FindNode('\Data\Blocks\COL-2\Input\FEED_STAGE\FCOL-
2').Value = NFCOL2;
Aspen.Tree.FindNode('\Data\Blocks\COL-2\Input\TRAY2\1').Value
= NTCOL2;
Aspen.Tree.FindNode('\Data\Blocks\SPLIT\Input\FRAC\14').Value
= SPLIT;
%% Rodando a Simulação e Verificando se Houve Convergência
Numérica
Aspen.Engine.Run2(1); % Rodando a simulação.
while Aspen.Engine.IsRunning == 1 % Aspen está rodando.
    pause(1);
end
count = count + 1;
STATUS =
Aspen.Tree.FindNode('\Data\Streams\FEED\Output\MW').Value;
if isnan(STATUS)
    disp('Reinicie a Engrenagem da Simulação')
    pause
end
%% Cálculo das Funções Objetivo
TAC = Aspen.Tree.FindNode("\Data\Flowsheeting
Options\Calculator\COST\Output\WRITE_VAL\35").Value;
fobj_TAC = TAC; % Custo Anual Total [U$/Ano]

```

APÊNDICE C

A metodologia e os resultados neste trabalho geraram a seguinte publicação:

CARNEIRO, L. O.; MATOS, R. P. S.; RAMOS, W. B.; BRITO, R. P.; BRITO, K. D. Sustainable *design* and optimization of the recovery process of acetic acid from vinasse: Operational, economic, and environmental analysis. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 181, p. 109176, 2022. DOI:10.1016/j.cep.2022.109176. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.109176>>



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering and Processing - Process Intensification

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cep

Sustainable design and optimization of the recovery process of acetic acid from vinasse: Operational, economic, and environmental analysis

Lucas de Oliveira Carneiro^a, Renata Pinto Da Silva Matos^b, Wagner Brandão Ramos^a, Romildo Pereira Brito^a, Karoline Dantas Brito^{a,*}

^a Federal University of Campina Grande, Department of Chemical Engineering, Campina Grande, PB, Brazil, 58109-970

^b BRASSEM SA, Renewable Chemicals Research Center, Campinas, SP, Brazil, 13086-530

ARTICLE INFO

Keywords:

Azeotropic heterogeneous distillation
Mechanical vapor recompression
Process intensification
Acetic acid recovery
Genetic-algorithm-based optimization

ABSTRACT

Acetic acid production through biological routes has gain attention as an alternative to catalytic processes and, currently, 10% of the world production come from biological processes. It is a by-product of ethanol production through fermentation, but its recovery faces challenges such as high-water content and the presence of other organic acids. Therefore, the aim of the present work is to develop the optimal design of the recovery process of acetic acid from vinasse through liquid-liquid extraction followed by heterogeneous azeotropic distillation. Three configurations were evaluated: Conventional (*CONV*); Full-Heat Integrated (*FHINT*); and Mechanical Vapor Recompression (*MVR*). The total annual cost (*TAC*) was optimized using the genetic algorithms method. The *MVR* configuration presents the lowest *TAC*, but the capital cost of this process is high when compared to the other configurations. The *CONV* configuration, even with the lowest *CAPEX*, does not present good economic and environmental indicators. The *FHINT* configuration had intermediate *OPEX*, and slightly higher *CAPEX* compared to the *CONV* configuration. If payback is not a decisive factor, the *MVR* configuration is the most suitable due to its excellent operational and environmental indicators; but if so, the *FHINT* configuration is more suitable due to its lower *CAPEX*.

1. Introduction

Acetic acid (HAc) is one of the platform chemicals of great interest to the industry, with annual production of 18 million tons [1]. Currently, 75% of the industrial HAc production occurs through methanol carbonylation. This process presents high levels of CO₂ emission due to the high energy required [2]. As an alternative, HAc production through biological routes has grown in the last years, and today represents 10% of world production [1].

In this scenario, a relevant amount of HAc is formed in the fermentation step during the ethanol production process [3]. HAc is present in the by-product known as vinasse and its production with high purity faces some challenges: i) high water content in the vinasse; ii) HAc low concentration; and iii) significant presence of other carboxylic acids [4]. Such characteristics does not favor the use of distillation as a recovery and purification technique due to the high energy consumption and consequent CO₂ emission.

One of the main alternatives for the recovery of acetic acid contained

in vinasse is liquid-liquid extraction (LLE), followed by heterogeneous azeotropic distillation, with ethyl acetate (EtAc) being the most used solvent, mainly because the several experimental equilibrium data available, the large immiscibility with water, and the ability to favor the separation between acetic acid and water [5–8].

Cebreiros et al. [6] used LLE to recover acetic acid produced during the pre-pulping extraction of Eucalyptus wood chips. The authors achieved a global recovery (involving extraction and distillation) of 77.6% using three stages in LLE and ethyl acetate as solvent. The authors did not inform the energy consumption and design details of the distillation columns.

Reyhanitash et al. [9] modeled acetic acid recovery using three different configurations for the purification step. The results obtained for LLE with heterogeneous azeotropic distillation showed specific energy consumption of 7.8 MJ/kg considering a feed with 28% wt. of acetic acid.

Morales-Vera et al. [8] performed a technical-economic analysis of the acetic acid recovery process comparing two types of solvents. The

* Corresponding author.

E-mail address: karolineufcg@gmail.com (K.D. Brito).

<https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.109176>

Received 23 June 2022; Received in revised form 10 October 2022; Accepted 12 October 2022

Available online 17 October 2022

0255-2701/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

Table 1
Vinasse composition.

Component	Mass Fraction (%)
Acetic Acid	2.00
Water	97.5062
Glycerol	0.1975
Lactic Acid	0.0573
Succinic Acid	0.239

achieved results with ethyl acetate indicated a specific consumption of 36.9 MJ/kg, while the operation cost of the process was approximately 43 million US\$/year.

Considering the liquid-liquid extraction to obtain acetic acid, no studies were found that studied the minimization costs or the intensification to reduce energy consumption. In addition, the presence of other organic acids has not yet been evaluated. Vinasse is a mixture of water with various acids (including HAC), which increases the complexity of the purification process.

The aim of the present work was to develop the design of the recovery process of acetic acid present in vinasse through liquid-liquid extraction (LLE) followed by heterogeneous azeotropic distillation. Three configurations were evaluated for the process: 1) Conventional (CONV); 2) Full-Heat Integrated (FHINT); and 3) Mechanical Vapor Recompression (MVR). The optimal parameters for the design are determined through the method of genetic algorithms (GA) in order to

minimize the objective function of the total annual cost (TAC). The three configurations were compared from the operational, economic and environmental perspectives.

2. Process design

The process for obtaining glacial acetic acid from vinasse is described for the conventional configuration (CONV). Thermal integration and/or intensification strategies are applied and detailed. The vinasse composition is shown in Table 1 and was obtained from the production of first-generation ethanol in a Brazilian alcohol plant [10].

In the liquid-liquid extraction (LLE), feed components (solute and diluent) are separated by the direct contact with another component (solvent). The solvent is immiscible with the diluent and has affinity for the solute of interest present in the feed. Upon contact between feed and solvent, two liquid phases (extract and raffinate) are formed, and the solute is transferred from the feed to the solvent. The extract is a solvent rich solution that contains the extracted solute. The raffinate is a diluent rich solution that contains the solute that was not extracted.

The feed consists of vinasse, which contains the diluent (water) and solutes (organic acids). The solute of interest is acetic acid (HAc). Ethyl acetate is the immiscible liquid solvent added to remove the HAC from the feed. The extraction operates at near-ambient temperature (30°C) and it is also the vinasse temperature. The obtained extract is the phase rich in ethyl acetate (solvent) and that contains most of the acetic acid. The raffinate is rich in water (diluent) and contains part of the

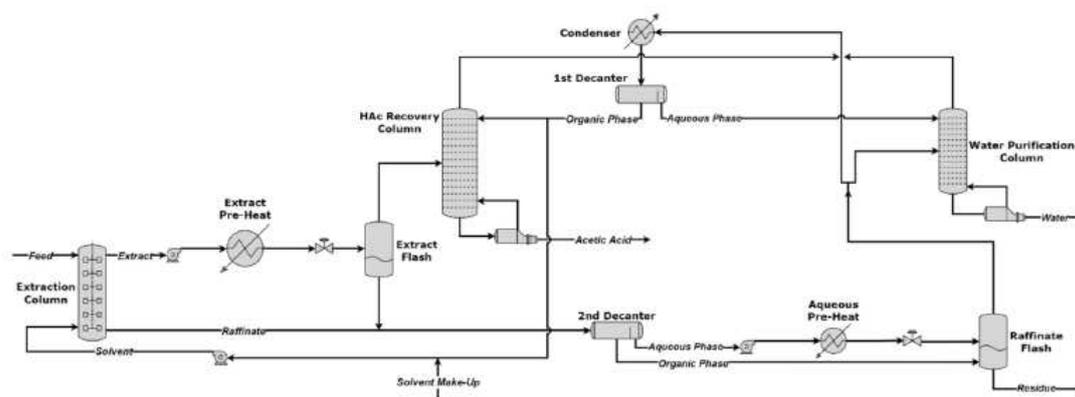


Fig. 1. Process flow diagram of the Conventional Configuration (CONV).

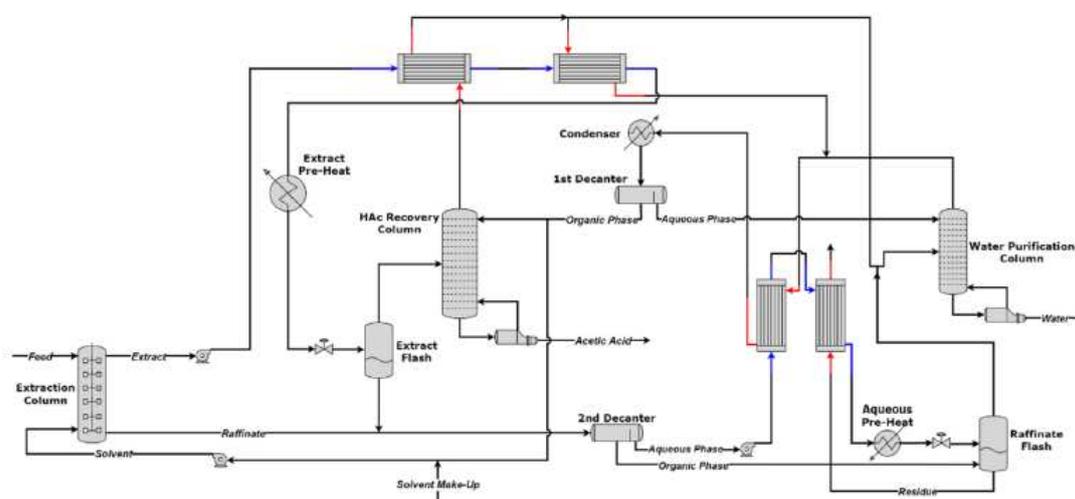


Fig. 2. Process flow diagram of the Full-Heat Integrated Configuration (FHINT).

Table 3
Specification of blocks used in the Aspen Plus model.

Block	Aspen Plus Routine	Specification
Extraction Column	Extract	Stages: <i>Optimization</i> Pressure: 1 bar
Extract Pump	Pump	Discharge Pressure: 1.15 bar
Extract Pre-Heat	Heater	Outlet Temperature: 82°C
Extract Expansion Valve	Valve	Pressure Drop: 0.25 bar
HAc Recovery Column	Radfrac	Stages: <i>Optimization</i> Feed Stage: <i>Optimization</i> Organic Reflux Rate: <i>Design Spec</i> Reboiler Duty: <i>Design Spec</i> Pressure: 0.9 bar
Aqueous Pump	Pump	Discharge Pressure: 1.15 bar
Aqueous Pre-Heat	Heater	Outlet Temperature: 98°C
Aqueous Expansion Valve	Valve	Pressure Drop: 0.25 bar
Condenser	Heater	Outlet Temperature: 30°C
Water Purification Column	Radfrac	Stages: <i>Optimization</i> Feed Stage: <i>Optimization</i> Reboiler Duty: <i>Design Spec</i> Pressure: 0.9 bar
Vapor from Raffinate Flash to Water Purification Column	FSplit	Split Fraction: <i>Optimization</i>

not found in literature, the binary interaction parameters were estimated using the UNIFAC (UNIQUAC Functional-Group Activity Coefficients) group contribution method. All calculations were performed using the binary interaction parameters available in Aspen Plus database, except for pairs that have succinic acid. The *UNIQUAC-HOC* model obtained the best results, presenting errors 24% (average) smaller than the *NRTL-HOC* model.

3.2. Aspen plus process modelling

Table 3 presents the used models with their respective specifications. Parameters classified as “*Design Spec*” represent the manipulated variables in the Design and Specification sheets. In the HAc recovery column, the organic reflux flow rate is manipulated to obtain the recovery fraction of HAc in the bottom (99.9%), while the reboiler duty is manipulated to achieve the glacial acetic acid purity (99.8% wt). In the water purification column, the reboiler duty is manipulated to obtain the water purity in the bottom product (99.5% mol.). The solvent flow rate fed into the extraction column is manipulated to achieve a HAc global recovery of 90.25%. The result of this flow rate depends mainly on two parameters: 1) extraction column stages number; and 2) acetic acid fraction in the feed.

The presence of recycle streams and multiple Design Specs increase the difficulty of the numerical convergence of the model. To enable the correct numerical solution of mass and energy balances, it is necessary to use more robust numerical methods [20]. In this work, the Broyden method was used for the tear stream convergence present in the model, while the Newton method was used for the convergence of Design Specs.

Parameters classified as “*Optimization*” are the decision variables determined from the TAC optimization, detailed below.

4. Process optimization

The total annual cost (*TAC*), calculated through Eq. (2), was the objective function used to determine the optimal configuration for the process. *CAPEX* and *OPEX* are the capital (US\$) and operational costs (US\$/Year), respectively [21]. Payback is the time required to recover

the capital investment, considered equal to 5 years.

$$TAC = OPEX + \frac{CAPEX}{Payback} \quad (2)$$

The equations used to calculate the capital costs of each equipment, the utilities price, and the global heat transfer coefficients assumed in the model are shown in Appendix.

The numerical method used to optimize *TAC* in the three evaluated configurations was the genetic algorithm (*GA*), implemented through the *ga* internal function of MATLAB. For the Aspen Plus simulation to be automatically modified by the code written in MATLAB, it is necessary to create an interface that enables communication between applications. This interface was created through the Component Object Model (COM), which is a binary interface standard used to allow the coupling of two applications. The internal MATLAB function *actxserver* was used to create COM. Fig. 4 presents the algorithm steps.

GA works with a set of possible solutions, which are formed by the decision variables. The set of solutions is called population and each solution is known as individual [22]. The initial population was created following a uniform distribution within the search space, which is delimited by the lower and upper limits of the decision variables and consisted of 50 individuals. The limits of the search space were defined using sensitivity analysis and are presented in equations (3) to (8).

$$10 \leq \text{Stages Number of the Extraction Column} \leq 30 \quad (3)$$

$$20 \leq \text{Stages Number of the HAc Recovery Column} \leq 45 \quad (4)$$

$$5 \leq \text{Stages Number of the Water Purification Column} \leq 30 \quad (5)$$

$$10 \leq \text{Feed Stage for the HAc Recovery Column} \leq 25 \quad (6)$$

$$5 \leq \text{Feed Stage for the Water Purification Column} \leq 15 \quad (7)$$

$$0.005 \leq \text{Vapor to the Water Purification Column} \leq 0.05 \quad (8)$$

The method starts with the evaluation of the objective function for each individual. After this evaluation, individuals are ranked from best to worst based on the value of the objective function and then they are given a score based on their expectation of being the parents of the next generation. If the difference between the best and the worst individual in the generation is too high, the best individuals can reproduce and pass on quickly and make that the algorithm do not look for a solution in other areas of the search space [23].

The next step of the method is the selection of parents of the next generation. A wheel is built, and each individual occupies an area of this wheel; the size of the area is proportional to the individual's expectation. The method moves along the wheel in equal steps so that each individual in the population is a parent of the next generation [23]. As they have the best places in the ranking step, the most adjusted individuals occupy a larger area of the wheel and constitute most of the parents.

After the parent's selection, the generation of the new population begins. The first fraction of the new population is composed of 5% (elite fraction) of the individuals who better perform performance in the previous generation. The second fraction (80%) is constructed by reproduction, which comprises the combination of information from parents to create a new individual [24]. The third and last fraction is constructed by the mutation of parents, a random change in the values of the decision variables obtained from reproduction [24].

The reproduction fraction represents a compromise between population diversity and numerical convergence. When this fraction is close to one, there is no diversity in the next generations and individuals become only linear combinations of the initial population. On the other hand, when this fraction is close to zero, all individuals are formed by the mutation and the optimal point found in the first generation will be the optimal point in the last generation, as its information will always

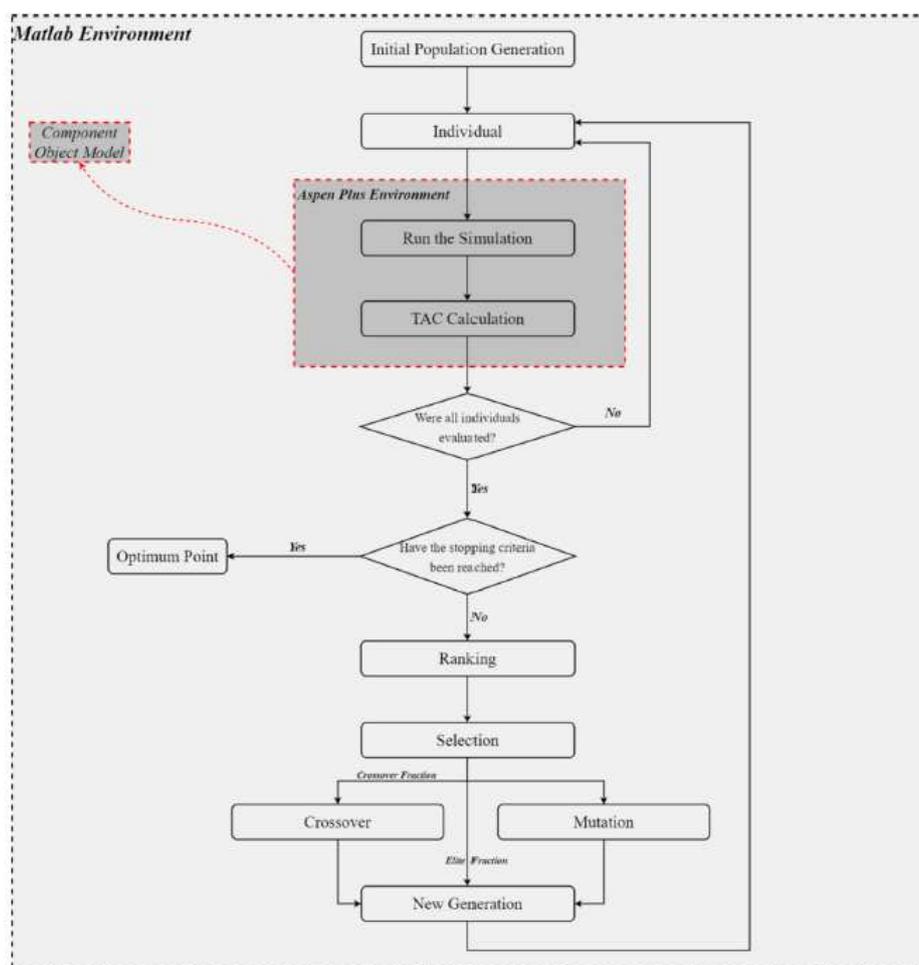


Fig. 4. TAC optimization using genetic algorithm.

pass on due to the elite fraction [25].

This procedure is repeated until some stopping criteria is satisfied. In this work, the stopping criteria used were: 1) maximum number of generations: 100; 2) maximum number of generations without evolution, called stall generation: 10; and 3) mean change in the value of the objective function during all generations - 0.001. If any of these criteria is satisfied, the algorithm stops, and the optimal point is show to the user.

5. Results and discussion

Fig. 5 presents the performance of genetic algorithm during optimization. The processing time required in each configuration was 3h15min for *CONV*, 4h45min for *FHINT* and 5h25min for *MVR*. All optimizations were performed on a personal computer with Intel Core i5 8500 2.4GHz processor and 8GB RAM.

5.1. Optimal operating conditions

Table 4 presents the optimal operational results for the obtained configurations through optimization using genetic algorithms.

The *MVR* configuration resulted in the lowest energy consumption for the process, approximately 70% less than the conventional configuration. The *FHINT* configuration is an intermediate option between *CONV* and *MVR*, as it represents a 28.1% reduction in energy consumption. It is important to state that these comparisons consider the

energy consumption from an external source.

Thermal integration also contributes to a significant reduction in cooling water consumption. The thermal integrations of the *FHINT* configuration decrease this indicator by approximately 30% in relation to the *CONV* scheme. In an even more integrated process, *MVR* resulted in an expressive reduction of 81.2%.

In case of *MVR* configuration, feasibility of the heat pump was verified through the coefficient of performance (COP), calculated by Eq. (9) [26]:

$$COP = \frac{1}{\eta_{Carnot}} = \frac{T_C}{T_R - T_C} \quad (9)$$

where η_{Carnot} is the Carnot efficiency of the heat pump, T_C and T_R are the temperatures of condenser and reboiler of the HAC recovery column, respectively. From the model results, the top and bottom temperatures of the HAC recovery column are 345.1K and 387.3K, respectively. After applying these values in Eq. (9), a COP equal to 8.18 is obtained. According to [27] a value between 5 and 10 indicates that the economic evaluation of the studied configuration should be assessed in more detail, which is done in the next section.

5.2. Economic evaluation

Table 5 presents the economic results of the three configurations under investigation.

The Extract Pre-Heater presents different results in each

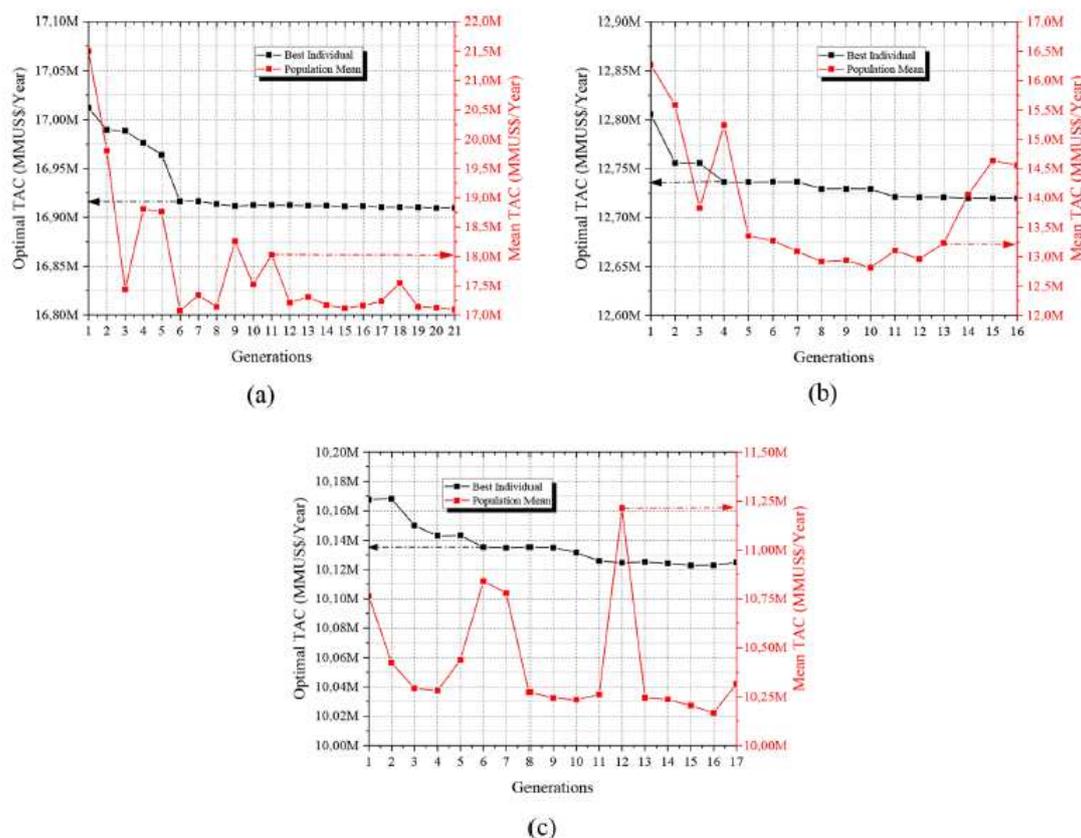


Fig. 5. Evolution of generations in the GA optimization: a) CONV, b) FHINT, and c) MVR configuration.

Table 4
Optimal operational results.

	CONV	FHINT	MVR
Extraction Column			
Stages Number	30	30	28
Extract Pre-Heat			
Heat Duty (GJ/hr)	153.0	113.5	154.1
Steam Consumption (t/hr)	73.4	54.5	0.0
HAc Recovery Column			
Stages Number	35	35	35
Feed Stage	24	24	24
Reflux Rate (kmol/h)	580.3	580.4	584.5
Reboiler Duty (GJ/hr)	17.8	17.8	18.0
Steam Consumption (t/hr)	8.6	8.6	0.0
Aqueous Pre-Heat			
Heat Duty (GJ/hr)	67.1	39.1	42.3
Steam Consumption (t/hr)	32.2	18.7	20.3
Water Purification Column			
Stages Number	16	7	15
Feed Stage	11	4	9
Reflux Rate (kmol/h)	633.6	639.2	612.5
Reboiler Duty (GJ/hr)	1.6	1.9	1.6
Steam Consumption (t/hr)	0.8	0.9	0.8
Condenser			
Cooling Duty (GJ/hr)	-202.6	-142.5	-38.0
Cooling Water Consumption (m ³ /hr)	9734.5	6846.6	1828.1
Compressor			
Horsepower (GJ/hr)	-	-	31.1
Electricity Consumption (MW)	-	-	8.7
Split Fraction to Water Column (-)	0.0489	0.0386	0.0492
Heating Duty (GJ/hr)	239.5	172.3	43.9
Cooling Duty (GJ/hr)	-202.6	-142.5	-38.0
Electrical Duty (GJ/hr)	-	-	31.1

Table 5
Economic evaluation of the optimal conditions.

	CONV	FHINT	MVR
Extraction Column			
Capital Cost (MMUS)	1.92	1.92	1.80
Extract Pre-Heat			
Exchanger Area (m ²)	755.96	702.82	584.5
Capital Cost (MMUS)	0.54	0.52	0.46
Operational Cost (MMUS/Year)	9.52	7.07	0.00
HAc Recovery Column			
Reboiler Exchanger Area (m ²)	194.99	195.02	434.3
Reboiler Capital Cost (MMUS)	0.22	0.22	0.38
Diameter (m)	5.58	5.58	5.60
Capital Cost (MMUS)	1.41	1.41	1.41
Operational Cost (MMUS/Year)	1.11	1.11	0.00
Aqueous Pre-Heat			
Exchanger Area (m ²)	364.95	269.24	279.84
Capital Cost (MMUS)	0.34	0.28	0.28
Operational Cost (MMUS/Year)	4.18	2.43	2.64
Water Purification Column			
Reboiler Exchanger Area (m ²)	10.16	11.77	9.82
Diameter (m)	0.74	0.68	0.68
Capital Cost (MMUS)	0.08	0.04	0.07
Operational Cost (MMUS/Year)	0.10	0.12	0.10
Condenser			
Exchanger Area (m ²)	1269.38	960.65	233.38
Capital Cost (MMUS)	0.76	0.63	0.25
Operational Cost (MMUS/Year)	0.57	0.40	0.11
Compressor			
Capital Cost (MMUS)	-	-	8.56
Operational Cost (MMUS/Year)	-	-	4.21
OPEX (MMUS/Year)	15.49	11.13	7.05
CAPEX (MMUS)	7.10	7.95	15.36
TAC (MMUS/Year)	16.91	12.72	10.13

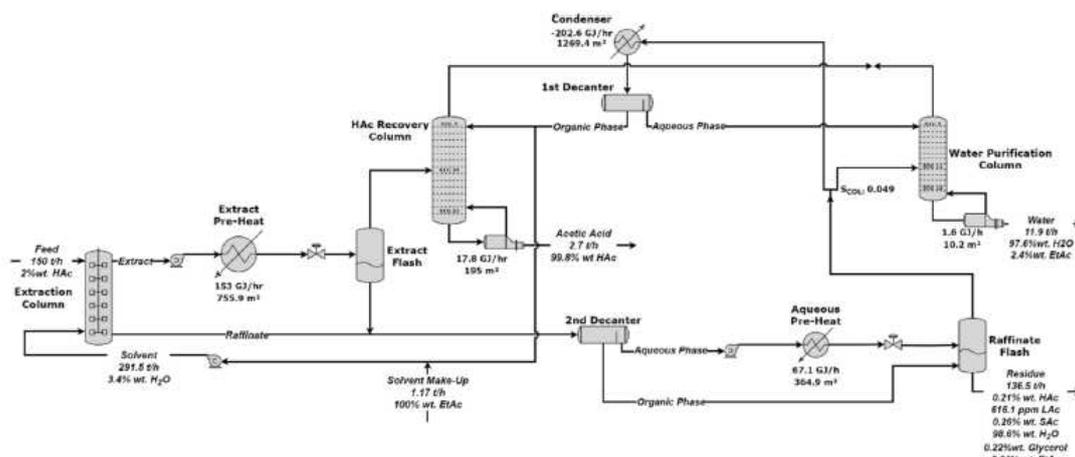


Fig. 6. Optimal results for the Conventional configuration (CONV).

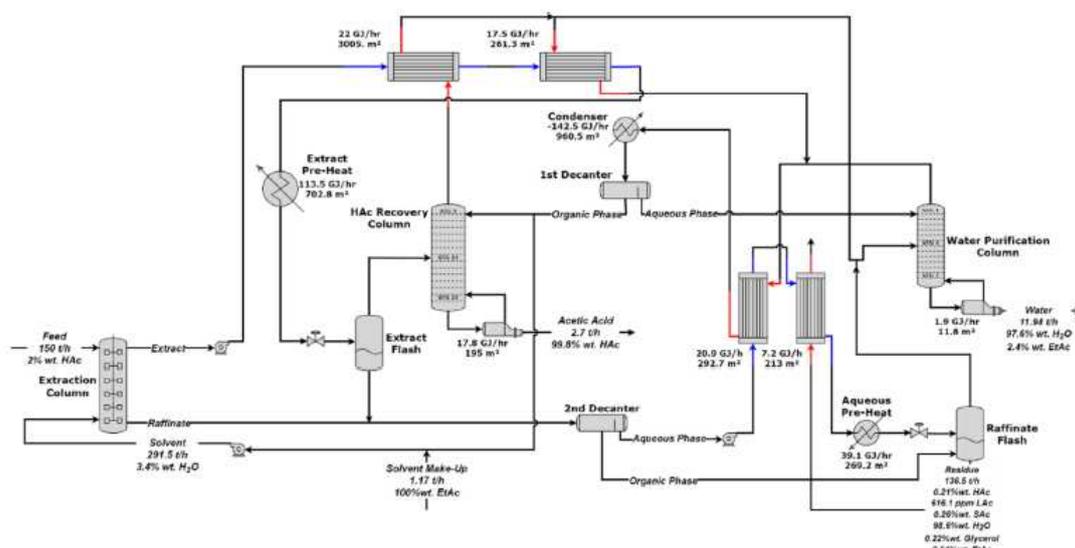


Fig. 7. Optimal results for the Full Heat Integrated configuration (FHINT).

configuration. Due to the thermal integration in *FHINT*, the exchanger has a smaller heat transfer area and consequently lower capital cost, when compared to the *CONV* configuration. In *MVR*, the heat exchanger operational cost is equal to zero, as there is no need to heat the extract stream with any utility.

In all configurations, the HAc recovery column has the same diameter as the recirculating vapor flow rate in the column is the same in all scenarios. The *MVR* reboiler has a capital cost approximately twice that of the other configurations, as the ΔT between the cold and hot sides is smaller, resulting in a greater heat transfer area to supply the same amount of energy. The column operational cost is zero in the *MVR* configuration, as it is not necessary to use steam to provide energy.

The water purification column is more expensive in the *CONV* configuration due to the greater number of stages found by genetic algorithms, but the difference in this result does not make a significant change in the overall economic performance of the process.

The process thermal integration reduces the operational costs with the condenser. In addition, capital costs also decrease as the required heat transfer area is smaller in *FHINT* and *MVR* configurations.

TAC indicates that the best configuration is *MVR*. Figs. 6–8 show the flow diagram of the optimal results obtained for the main variables. The

main disadvantage of the *MVR* configuration is the high capital cost with the compressor, which make its industrial implementation less attractive. Another variable that contributes to the increase in capital cost in the *MVR* configuration is the reboiler heat transfer area of the HAc recovery column, which is significantly larger when compared to the other configurations. On the other hand, the operational costs of the *MVR* configuration decrease by 54.5% when compared to the *CONV* configuration due to the lower need for steam in preheaters and reboiler of the HAc recovery column. This reduction is equal to 36.7% when compared to the *FHINT* configuration.

One possibility to reduce the CAPEX of the compressor is by manipulating the temperature of the inlet stream. Fig. 9 shows the effect of the compressor inlet temperature on its TAC and in the temperature after the heat transfer on the reboiler of the HAc recovery column. As the compressor inlet temperature decreases, the temperature of the vapor stream after the reboiler also decreases until reach its dew point (390K). The limit to the compressor inlet temperature, however, is imposed by the temperature approach required on the reboiler. The bottom temperature of the HAc recovery column is 387K; so, to have a temperature approach of at least 5K in the reboiler, the reboiler outlet temperature cannot be less than 392K. According to Fig. 9, this point is reached when

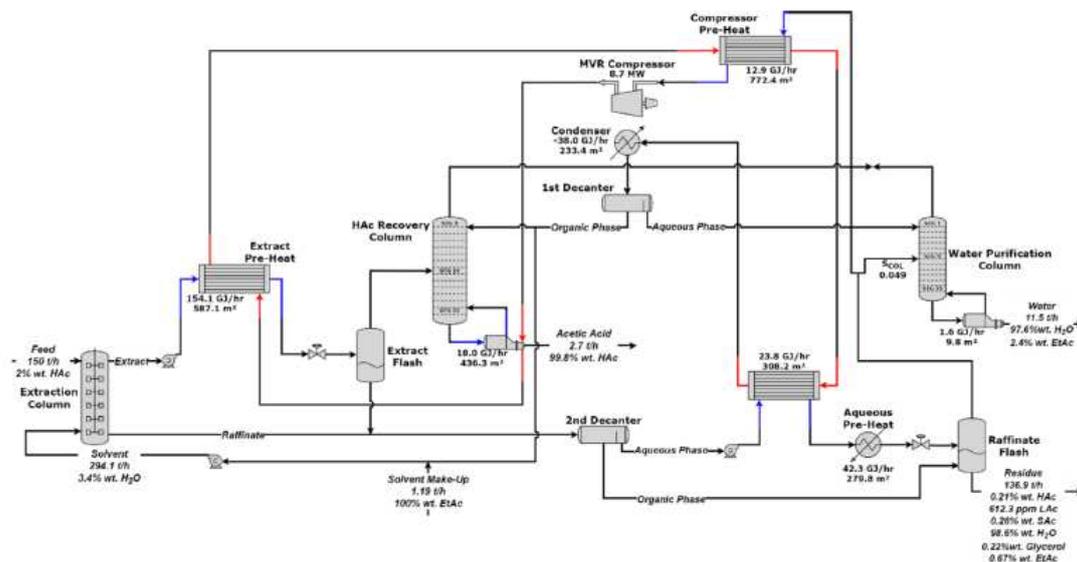


Fig. 8. Optimal results for the MVR Configuration.

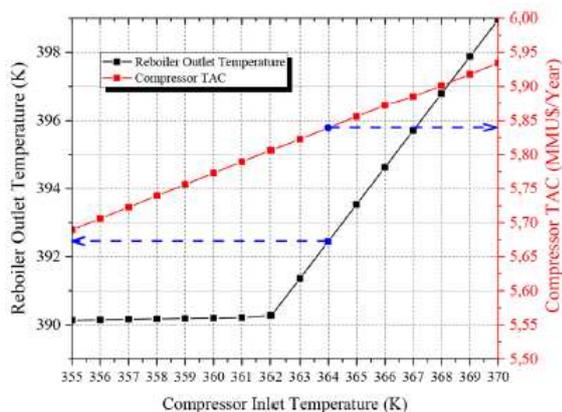


Fig. 9. Effect of the compressor inlet temperature in the reboiler outlet temperature, and compressor TAC.

the compressor inlet temperature is 364K.

Fig. 9 also shows that as the compressor inlet temperature decreases, the TAC of the equipment decreases. This behavior may indicate that the removal of the *Compressor Pre-Heat* will reduce both the CAPEX and OPEX of the process; however, this preheating avoids a physical damage to the compressor due to vapor condensation. Therefore, the pre-heating of the inlet stream is made to extend the compressor lifespan, despite any economic disadvantage.

5.3. Environmental evaluation

Due to the growing regulations and advances in emission restriction policies, industry is facing a time of transformation of its production processes. The parameter used in this work to evaluate the environmental impact of the three configurations was CO₂ emission.

CO₂ emissions resulting from the distillation process can be directly calculated from the reboiler energy consumption [21]. All steam used in the column is produced in steam boilers, whose energy is supplied by a fuel, among the most common are oil, natural gas, coal, and biomass [28]. CO₂ emissions resulting from the steam generation process can be calculated through Eq. (10):

Table 6

Environmental results of the three configurations.

	CONV	FHINT	MVR
CO ₂ Emission (t/year)			
Extract Pre-Heat	80429.4	59721.4	-
HAc Recovery Column	9389.44	9391.0	-
Aqueous Pre-Heat	35329.28	20561.2	22274.2
Water Purification Column	862.32	998.5	833.2
Compressor	-	-	24014.3
Total	12610.44	90672.1	47121.7

$$[CO_2]_{Emission} = \left(\frac{Q_{Fuel}}{NHV} \right) * \left(\frac{C\%}{100} \right) * \alpha \quad (10)$$

where α represents the ratio between the CO₂ and C molar mass; NHV is the net heating value of the fuel used in the boiler; and $C\%$ is the carbon content in the fuel. The fuel considered in this work was natural gas, and therefore, the α , NHV and $C\%$ values are 3.67, 48000 kJ/kg and 0.7485, respectively.

Q_{Fuel} is the amount of energy that must be supplied by the fuel to produce the required amount of steam. This parameter is calculated from Eq. (11).

$$Q_{Fuel} = \left(\frac{Q_{Proc}}{\lambda_{Proc}} \right) * (h_{Proc} - 419) * \left(\frac{T_{FTB} - T_0}{T_{FTB} - T_{Stack}} \right) \quad (11)$$

where Q_{Proc} is the energy demand from the process, λ_{Proc} and h_{Proc} are the latent heat and enthalpy of the steam used in the process, respectively. The value of 419 kJ/kg is the enthalpy of the water fed into the boiler (considering feeding temperature equal to 100°C). The last term of Eq. (11) represents the inverse of boiler efficiency; where T_{FTB} is the flame temperature (1800°C), T_0 is the ambient temperature (25°C) and T_{Stack} is the exhaust gas temperature (160°C).

To calculate produced CO₂ emissions during the generation of electricity in gas turbines, Eq. (12) was used [29]:

$$Q_{Fuel} = \left(\frac{Q_{Elec}}{\eta_{GT}} \right) * \left(\frac{1}{1 - \eta_C} \right) \quad (12)$$

where Q_{Elec} is the electricity required in the process, η_{GT} and η_C are the thermal efficiency and the Carnot factor for a gas turbine, respectively. According to Gadalla et al. [29], the values of η_{GT} and η_C are 0.777 and

Table 7
Comparison of the results with and without a second decanter for the CONV configuration.

	CAPEX (MMU\$)	OPEX (MMU\$/Year)	TAC (MMU\$/Year)	CO ₂ Emissions (t/Year)	Aqueous Pre-Heat Heat Duty (GJ/h)
With Decanter	7.10	15.49	16.91	126010.4	67.1
Without Decanter	6.47	15.75	17.05	128201.8	71.0

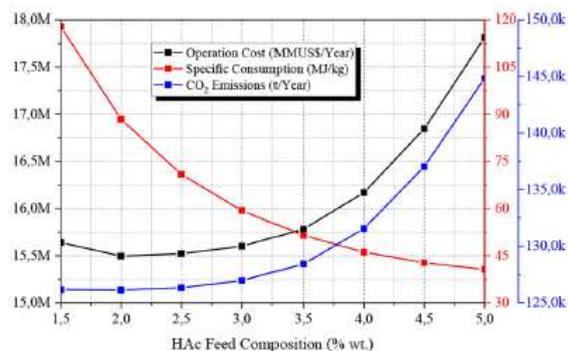


Fig. 10. Effect of HAC feed composition on the CONV configuration.

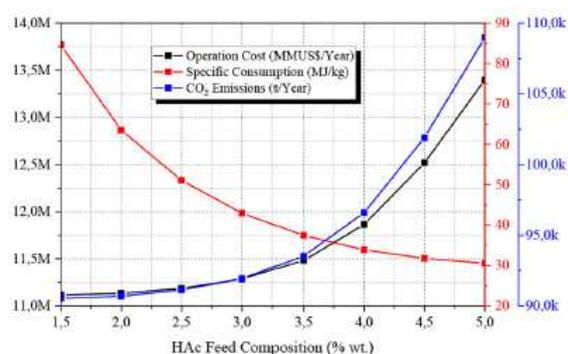


Fig. 11. Effect of HAC feed composition on the FHINT configuration.

0.2361, respectively. As a result, it is obtained an overall efficiency of 59.3% to the gas turbine.

Based on equations (10) to (12), CO₂ emissions of each configuration are calculated in order to determine which one is more environmentally friendly. The results are shown in Table 6. The MVR configuration represents significant environmental gains of 65.2% and 51.8% when compared to CONV and FHINT configurations, respectively.

5.4. Effect of the second decanter

It is important to discuss the benefits caused by the second decanter before the "Aqueous Pre-Heat". Table 7 presents the results for the studied key performance indicators.

If the second decanter is not present, the entire stream resulted from the mixture between raffinate and liquid from "Extract Flash" is pumped to the "Aqueous Pre-Heat", where it should be heated up to 98°C. With the presence of the decanter, there is a split of this liquid stream into two streams, one rich in ethyl acetate (organic phase) and other rich in water (aqueous phase). The separation between the phases decreases the flow rate at the "Aqueous Pre-Heat" inlet, reducing the required energy necessary to heat up the mixture to 98°C when compared to the scenario without a decanter (-5.5% precisely). Due to this reduction in the energy consumption (around 1.65%), the CO₂ emissions are decreased by 1.65%. On the other hand, CAPEX is 0.82% higher with the presence of the decanter. Considering the two terms (operating and equipment costs), TAC can be reduced by 0.82%.

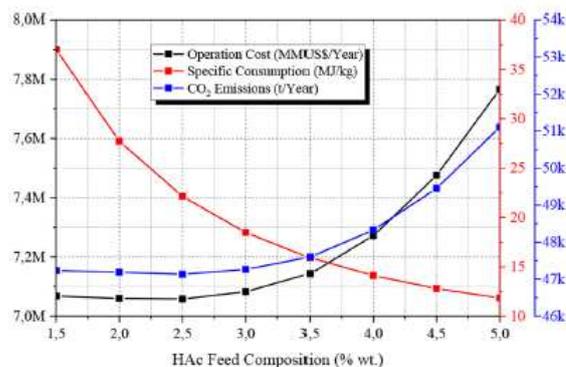


Fig. 12. Effect of HAC feed composition on the MVR configuration.

5.5. Feed composition impact

The impact of the acetic acid composition in vinasse was evaluated considering the key performance indicators. This composition can vary according to the fermentation process operation [5]. A sensitivity analysis was performed to observe how operation costs, specific energy consumption (defined by Eq. (13)) and CO₂ emissions are affected by changes in acetic acid composition. The result is shown in Figs. 10 to 12.

$$SEC [MJ / kg] = \frac{\sum^E \text{energyConsumption} [MJ/h]}{HAC_{Production} [kg/h]} \quad (13)$$

The higher the acetic acid composition in the feed, the higher the operation costs and CO₂ emissions. However, it is important to highlight that this increase also results in a greater productivity, significantly increasing the profit margin of the process. The key to understanding this behavior is found in the ternary diagram of the HAC/EtAc/H₂O system (Fig. 13).

Based on the diagram, the greater acetic acid composition in the vinasse, the greater the compositions of this acid and water in the extract stream. Knowing that water and acetic acid have higher boiling points compared to ethyl acetate, when their compositions increase at the extract preheater inlet, the vaporized fraction of the outlet stream decreases (as the outlet temperature is set at 82°C). Decrease the vaporized

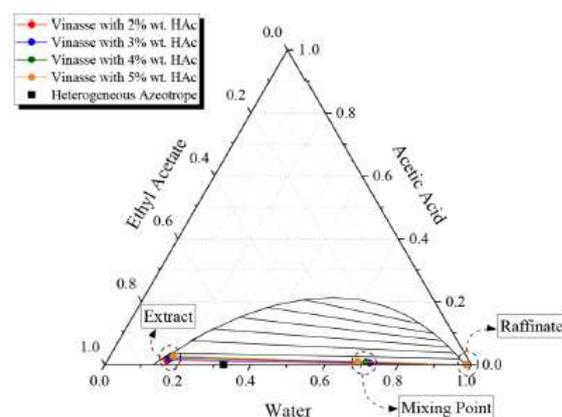


Fig. 13. Ternary diagram of the HAC/EtAc/Water system.

fraction results in an increasing of the acetic acid fraction in the liquid stream of the Extract Flash, which reduces the global HAC recovery. The solvent flow rate must increase so that the global recovery is maintained at the desired value (90.25%), even losing more HAC in the extract flash liquid stream.

According to the inverse-lever-arm rule, the extract flow rate can be calculated through the distance between the raffinate, mixture and extract points (Eq. 14).

$$E/M = \overline{MR}/\overline{ER} \quad (14)$$

where M represents the sum of solvent and feed streams. The distance between the extract (E) and raffinate (R) points varies little in the analyzed composition range, but the distance between mixture (M) and raffinate (R) points has greater variation. Increasing the distance between points M and R increases the ratio on the right side of Eq. (14). Since the feed flow rate remains constant, the only justification for changing the location of point M on the graph is to increase the solvent flow rate. This results in a greater acetic acid recovery in the extraction column. Due to the extract preheating, the global recovery remains at the desired value.

Considering the increase in the solvent flow rate, there is an increase in the process energy consumption, both in preheating heat exchangers and in distillation columns. However, the energy specific consumption decreases, as the production of glacial HAC increases at a higher rate.

Another important issue from this analysis is the effect of the water removal before the extraction column. As the water evaporation takes place, the acetic acid concentration in the vinasse increases and the mixture moves away from the liquid-liquid envelope. To guarantee the occurrence of the second liquid phase, the solvent flow rate would increase significantly, and the extraction column could not be operated; in this case, the vinasse should be fed directly into the HAC recovery column.

6. Concluding remarks

This work evaluated three configurations for the recovery of acetic acid present in vinasse, a by-product of ethanol production. Process flow diagrams were simulated in an Aspen Plus environment and optimized using the genetic algorithms method, implemented in the MATLAB software.

Appendix

Basis of Economics and Equipment Sizing.

Condenser, Reboiler, and Heat Exchanger Cost

$$\text{Capital Cost} = 7296 \cdot A^{0.65}$$

$$A = \frac{Q}{U \cdot \Delta T}$$

Global Heat Transfer Coefficients

$$U_{\text{COND}} = 0.852 \frac{\text{kW}}{\text{K} \cdot \text{m}^2}$$

$$U_{\text{REB}} = 0.568 \frac{\text{kW}}{\text{K} \cdot \text{m}^2}$$

$$U_{\text{L-L}} = 0.57 \frac{\text{kW}}{\text{K} \cdot \text{m}^2}$$

$$U_{\text{L-G}} = 0.20 \frac{\text{kW}}{\text{K} \cdot \text{m}^2}$$

$$U_{\text{G-VL}} = 0.28 \frac{\text{kW}}{\text{K} \cdot \text{m}^2}$$

$$U_{\text{G-G}} = 0.17 \frac{\text{kW}}{\text{K} \cdot \text{m}^2}$$

$$U_{\text{GV-VL}} = 1.20 \frac{\text{kW}}{\text{K} \cdot \text{m}^2}$$

Distillation Column Vessel Cost

$$\text{Capital Cost} = 17640 \cdot D_{\text{COL}}^{1.066} \cdot L_{\text{COL}}^{0.802}$$

(continued on next page)

With optimized results, it was possible to observe that the mechanical vapor recompression (MVR) configuration presented the best operational (specific consumption and operation cost) and environmental (CO₂ emission) indicators.

From the economic perspective, the lowest TAC was found in the MVR configuration (10.1 MMUS\$/Year); however, the capital cost of this process is significantly high (15.4 MMUS\$), when compared to the other configurations. A result worth mentioning is the high capital cost of the compressor in the MVR configuration, which is higher than the total capital cost of the entire plant in other configurations. This result may make the industrial implementation of this configuration less attractive. On the other hand, the CONV configuration, even with the lowest capital cost (7.1 MMUS\$), does not present good operational (higher specific consumption and operation cost) and environmental indicators (higher CO₂ emission). Therefore, the FHINT configuration is the most promising from the economic point of view, as it has an intermediate OPEX (11.1 MMUS\$/Year), and slightly higher CAPEX (7.9 MMUS\$) compared to the lowest-cost configuration. (Fig.11)

CRedit authorship contribution statement

Lucas de Oliveira Carneiro: Conceptualization, Methodology, Software, Validation, Formal analysis, Investigation, Data curation, Writing – original draft, Visualization. Renata Pinto Da Silva Matos: Conceptualization, Validation, Formal analysis, Writing – review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition. Wagner Brandão Ramos: Writing – review & editing. Romildo Pereira Brito: Writing – review & editing. Karoline Dantas Brito: Conceptualization, Validation, Formal analysis, Resources, Writing – review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data Availability

No data was used for the research described in the article.

(continued)

$$D_{COL} = \text{Aspen Column Internals}$$

$$L_{COL} = (N_T - 1) * 0.6096 * 1.2$$

Extraction Column Cost

$$\text{Capital Cost} = 17640 * D_{EXT}^{1.066} * L_{EXT}^{0.802}$$

$$D_{EXT} = \frac{\sqrt{4 * \frac{A_{EXT}}{\pi}}}{3.281}$$

$$A_{EXT} = \frac{Q_{SOLVENT} + Q_{FEED}}{120 * 0.6}$$

$$L_{EXT} = \frac{4 * N_{EXT} + 6}{3.281}$$

Decanter Cost

$$\text{Capital Cost} = 17640 * D_{DEC}^{1.066} * L_{DEC}^{0.802}$$

$$D_{DEC} = \frac{\sqrt{9600 * Q_N}}{\pi}$$

$$L_{DEC} = 2 * D_{DEC}$$

Compressor Cost

$$\text{Capital Cost} = \frac{1293}{280} * 1264.75 * HP^{0.82}$$

Utilities Cost

Cooling Water=0.354\$/GJ

Low Pressure Steam(5barg)=7.78\$/GJ

Electricity=16.9\$/GJ

From	Units	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
		P1	HE1	VVASO	VASO1	MIXAQ	DECANT-2	DECANT-2	P2	HE2	VVASO2	VASO2	SPLIT	MIXVAP	COND
To		HE1	VVASO	VASO1	MIXAQ	DECANT-2	VASO2	P2	HE2	VVASO2	VASO2	SPLIT	MIXVAP	COND	DECANT-1
Temperature	°C	31.0	82	79.2	79.2	30.2	30.3	30.3	30.3	98	91.99	91.4	91.4	72	30
Pressure	bar	1.15	1.15	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.15	1.15	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
Mass Vapor Fraction		0	0.986	0.993	0	0	0	0	0	0.12	0.13	1	1	1	0
Mass Liquid Fraction		1	0.0135	0.0065	1	1	1	1	1	0.88	0.87	0	0	0	1
Mass Flows	kg/hr	289360.9	289360.8	289360.9	1891.5	158619.8	1613.8	157005.9	157005.9	157005.9	157005.9	22109.9	21027.7	352121.9	352121.9
AACID		0.0098	0.0098	0.0098	0.071	0.0019	0.0013	0.00193	0.00193	0.00193	0.00193	0.00059	0.00059	4.3E-05	4.3E-05
LACID		4.1E-05	4.1E-05	4.1E-05	0.0053	0.0005	0.0001	0.00053	0.00053	0.00053	0.00053	1.2E-06	1.2E-06	7.2E-08	7.2E-08
SCACID		0.0012	0.0012	0.0012	0.1895	0.0022	0.0444	0.0018	0.0018	0.0018	0.0018	3.7E-08	3.7E-08	2.2E-09	2.2E-09
WATER		0.0387	0.0387	0.0387	0.05	0.9158	0.0703	0.9245	0.9245	0.9245	0.9245	0.4822	0.4822	0.065	0.065
GLYCEROL		0.0002	0.0002	0.0002	0.0318	0.0019	0.00052	0.0018	0.0018	0.0018	0.0018	9.4E-08	9.4E-08	5.6E-09	5.6E-09
ETHYLAC		0.95	0.95	0.95	0.6522	0.0776	0.8833	0.06936	0.06936	0.06936	0.06936	0.5172	0.5172	0.9349	0.9349

From	Units	15	16	17	18	AACID	DISTIL1	DISTIL2	EXT-ORG	FCOL-1	FCOL-2	FEED	MAKEUP	ORG-REF
To		DECANT-1	DECANT-1	REFSPLIT	MIXSOLV	COL-1	COL-1	COL-2	EXTRACT	VASO1	SPLIT	EXTRACT	MIXSOLV	REFSPLIT
Temperature	°C	30	30	30	29.9	114.1	70.6	68.0	31.0	79.2	91.4			30
Pressure	bar	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1	0.9	0.9	30	30	0.9
Mass Vapor Fraction		0	0	0	0	0	0.99	1	0	1	1	1	1	0
Mass Liquid Fraction		1	1	1	1	1	8.3E-08	0	1	0	0	0	0	1
Mass Flows	kg/hr	12086.1	340035.8	290285.8	291460.3	2712.1	329869.8	1224.4	289360.9	287469.4	1082.2	150000.0	1166.6	45112.2
AACID		8.3E-05	4.1E-05	4.1E-05	4.1E-05	0.998	8.2E-06	2.9E-06	0.0098	0.0094	0.0006	0.02	0	4.1E-05
LACID		7.3E-07	4.9E-08	4.9E-08	4.9E-08	0.00067	8.9E-11	7.1E-11	4.1E-05	6.4E-06	1.2E-06	0.000573	0	4.9E-08
SCACID		2.2E-10	2.2E-09	2.25E-09	2.2E-09	2.5E-05	2.3E-15	2.6E-17	0.0012	2.4E-07	3.7E-08	0.00239	0	2.3E-09
WATER		0.9302	0.0343	0.0343	0.0341	4.5E-05	0.0383	0.0868	0.0387	0.0386	0.4822	0.975062	0	0.0343
GLYCEROL		5.5E-08	3.9E-09	3.9E-09	3.9E-09	0.0001	1.1E-12	1.5E-13	0.0002	1.7E-06	9.4E-08	0.001975	0	3.9E-09
ETHYLAC		0.0697	0.96567	0.96567	0.9658	0.0011	0.9616	0.9131	0.9499	0.9519	0.5172	0	1	0.96567

	Units	RAF-AQ EXTRACT MIXAQ	RESIDUO VASO2	SOLV-REC P3 EXTRACT	WATER COL-2
From					
To					
Temperature	29.9	91.4	30.0	80.0	29.9
Pressure	1	0.9	1	0.9	1
Mass Vapor Fraction	0	0	0	0	0
Mass Liquid Fraction	1	1	1	1	1
Mass Flows	156728.3	136509.8	291460.3	11943.9	156728.3
AACID		0.0011	0.0021	4.1E-05	0.00014
LACID		0.0005	0.0006	4.9E-08	8.5E-07
SCACID		2.2E-10	0.0026	2.2E-09	3.5438E-09
WATER		0.9262	0.986	0.0341	0.9761
GLYCEROL		0.00150	0.0022	3.8E-09	6.4E-08
ETHYLAC		0.0011	0.0021	4.1E-05	0.00014

Appendix Fig. 1, Appendix Fig. 2, Appendix Fig. 3, Appendix Fig. 4

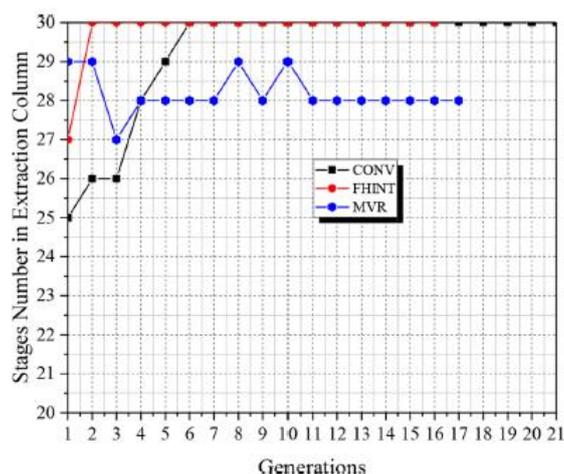


Fig. A1. Evolution of generations for the Number of Stages in the Extraction Column.

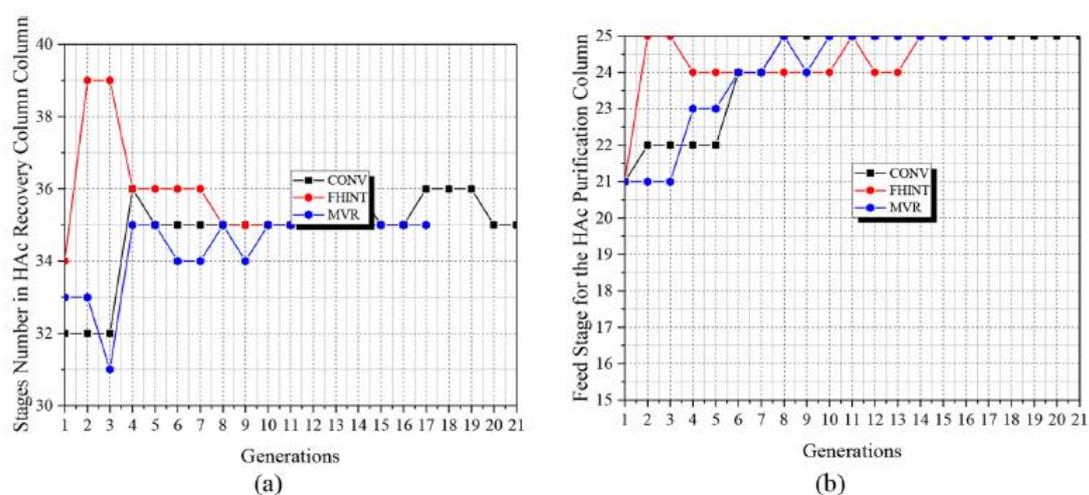


Fig. A2. Evolution of generations for variables: a) Stages Number, and b) Feed Stage of the HAC Recovery Column.

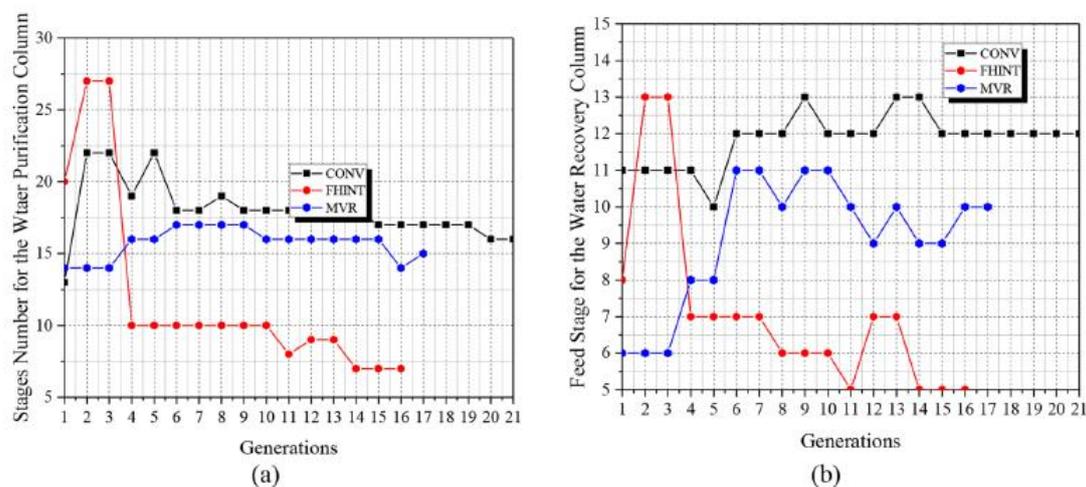


Fig. A3. Evolution of generations for variables: a) Stages Number, and b) Feed Stage of the Water Purification Column.

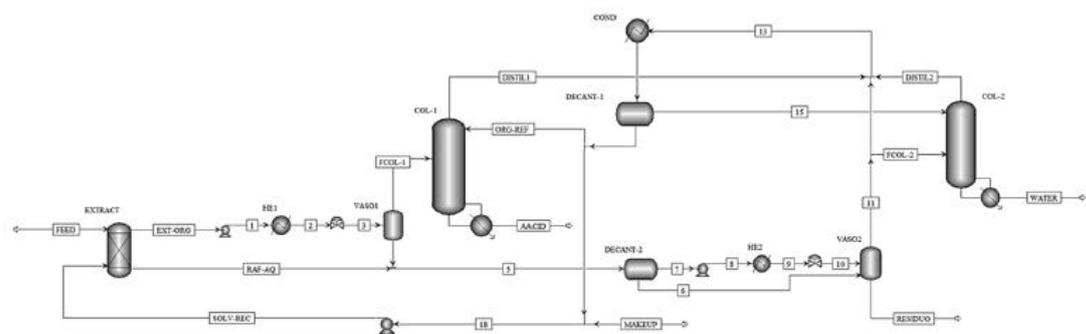


Fig. A4. Aspen Plus PFD with streams and blocks identified.

References

- [1] T. SARCHAMI, N. BATTA, F. BERRUTI, Production and separation of acetic acid from pyrolysis oil of lignocellulosic biomass: a review, *Biofuels Bioprod. Biorefin.* 15 (6) (2021) 1912–1937.
- [2] A.C. DIMIAN, A.A. KISS, Novel energy efficient process for acetic acid production by methanol carbonylation, *Chem. Eng. Res. Des.* 159 (2020) 1–12.
- [3] MERLLI, G.; BECCI, A.; AMATO, A.; BEOLCHINI, F. Acetic acid bioproduction: The technological innovation change. *Science of the Total Environment*, vol. 798, p. 149292, 2021.
- [4] V.H. SHAH, V. PHAM, P. LARSEN, S. BISWAS, T. FRANK, Liquid-Liquid Extraction for Recovering Low Margin Chemicals: Thinking beyond the Partition Ratio, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (6) (2016) 1731–1739.
- [5] E. BUDSBERG, R. MORALES-VERA, J.T. CRAWFORD, R. BURA, R. GUSTAFSON, Production routes to bio-acetic acid: life cycle assessment, *Biotechnol. Biofuels* (13) (2020) 1–15.
- [6] F. CEBREIROS, M.D. GUIGOU, M.no. CABRERA, Integrated Forest biorefineries: Recovery of acetic acid as a by-product from eucalyptus wood hemicellulosic hydrolysates by solvent extraction, *Ind. Crops Prod.* 109 (2017) 101–108.
- [7] M. AGHAZADEH, M.R. LADISCH, A.S. ENGELBERTH, Acetic Acid Removal from Corn Stover Hydrolysate using Ethyl Acetate and the Impact on, *Saccharomyces cerevisiae* Bioethanol Fermentation. *Biotechnology Progress* 32 (4) (2016) 929–937.
- [8] R. MORALES-VERA, J. CRAWFORD, C. DOU, R. BURA, R. GUSTAFSON, Techno-Economic Analysis of Producing Glacial Acetic Acid from Poplar Biomass via Bioconversion, *Molecules* 25 (18) (2020) 4328.
- [9] E. REYHANITASH, T. BROUWER, S.R.A. KERSTEN, A.G.J. VAN DER HAM, B. SCHUUR, Liquid-liquid extraction-based process concepts for recovery of carboxylic acids from aqueous streams evaluated for dilute streams, *Chem. Eng. Res. Des.* 137 (2018) 510–533.
- [10] M.S. SILVERIO, Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo, 2017.
- [11] ASTM Standard, D3620-04R17, Specification for Glacial Acetic Acid, ASTM International, 2017.
- [12] Y. FAN, Q. YE, J. CHEN, X. CHEN, T. LIU, H. CEN, A systematic method for optimum heterogeneous azeotropic distillation systems with vapor recompression, *Chem. Eng. Process.* (143) (2019), 107597.
- [13] M. MÄNNISTÖ, J.P. POKKI, H. HAAPANIEMI, ALOPAEUS, V. Quaternary, Ternary, and binary LLE Measurements for 2-Methoxy-2-Methylpropane + Furfural + Acetic Acid + Water at Temperatures between 298 and 307 K, *J. Chem. Eng. Data* 61 (7) (2016) 2458–2466.
- [14] Series Editor S. MALANOWSKI, Measurements of Vapor-Liquid Equilibrium in the Systems Formed by Acetic Acid with Ethyl Acetate, Triethylamine and Acetamide; Nitrobenzene with 1-Nonene and Phenol; Propionic Acid with Phenol. In *Results from the Design Institute for Physical Property Data: Experimental Results and Data Compilation Procedures*, in: E.L. Gaden Jr., J.R. Cunningham, D.K. Jones (Eds.), *AIChE Symp. Ser.* 86, 1990, pp. 38–46.
- [15] J. MAREK, Vapor-liquid equilibria in mixtures containing an associating substance. III. Binary and ternary systems of water, acetic acid, and acetic anhydride at 400 mm Hg, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 21 (2) (1956) 269–280.
- [16] F. OUYANG, G. WANG, W. GAO, Determination and correlation of liquid-liquid equilibrium data for ternary water-ethyl acetate-acetic acid and water-butyl acetate-acetic acid systems, *Huagong Xuebao* 110 (1985).
- [17] A.O. LONDONO, Dissertation [Doctoral Dissertation, Michigan State University, Michigan], Digital Repository Collections: MSU Libraries, 2010.
- [18] Q. YU, S. BLACK, H. WEI, Solubility of butanedioic acid in different solvents at temperatures between 283 K and 333 K, *J. Chem. Eng. Data* 54 (7) (2009) 2123–2125.
- [19] M.T. SANZ, S. BELTRÁN, B. CALVO, J.L. CABEZAS, J. COCA, Vapor liquid equilibria of the mixtures involved in the esterification of lactic acid with methanol, *J. Chem. Eng. Data* 48 (6) (2003) 1446–1452.
- [20] Aspen Technology, Aspen Plus help life, 2006. Cambridge, MA, USA.
- [21] A. YANG, S. JIN, W. SHEN, P. CUI, LL. CHIEN, J. REN, Investigation of energy-saving azeotropic dividing wall column to achieve cleaner production via heat exchanger network and heat pump technique, *J. Cleaner Prod.* 234 (2019) 410–422.
- [22] A.B. HASSANAT, V.B. PRASATH, M.A. ABBADI, S.A. ABU-QDARI, H. FARIS, An improved genetic algorithm with a new initialization mechanism based on regression techniques, *Information* 9 (7) (2018) 167.
- [23] A. CHEHOURI, R. YOUNES, J. KHODER, J. PERRON, A. ILINCA, A selection process for genetic algorithm using clustering analysis, *Algorithms* 10 (4) (2017) 123.
- [24] Find minimum of function using genetic algorithm, The MathWorks, Inc., 2022. Available in: <https://www.mathworks.com/help/gads/ga.html>.

L.O. Carneiro et al.

Chemical Engineering and Processing - Process Intensification 181 (2022) 109176

- [25] R.L. HAUPT, S.E. HAUPT, *Practical Genetic Algorithms*, 2. Ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2014.
- [26] N. WANG, Q. YE, L. CHEN, H. ZHANG, J. ZHONG, Application of heat pump technology to recover 1,4-dioxane and acetonitrile from wastewater via triple-column distillation, *Appl. Therm. Eng.* 190 (2021), 116802.
- [27] V. PLSEU, A.E.B. RUIZ, J. BONET, J. LLORENS, Simple Equation for Suitability of Heat Pump Use in Distillation, *Comput.-Aided Chem. Eng.* 33 (2014) 1327–1332.
- [28] T. ZHAO, X. GENG, P. QI, Z. ZHU, J. GAO, Y. WANG, Optimization of liquid–liquid extraction combined with either heterogeneous azeotropic distillation or extractive distillation processes to reduce energy consumption and carbon dioxide emissions, *Chem. Eng. Res. Des.* 132 (2018) 399–408.
- [29] M. GADALLA, Z. OLUJÉ, M. JOBSON, R. SMITH, Estimation and reduction of CO₂ emissions from crude oil distillation units, *Energy* 31 (2006) 2398–2408.