



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**OTIMIZAÇÃO E ESTUDO DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO COM
PAREDE DIVIDIDA PARA SEPARAÇÕES EXTRATIVAS**

Emanuelle Araújo de Medeiros

Campina Grande – PB

Março, 2019

OTIMIZAÇÃO E ESTUDO DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO COM PAREDE DIVIDIDA PARA SEPARAÇÕES EXTRATIVAS

Emanuelle Araújo de Medeiros

Tese de doutorado apresentada à
Universidade Federal de Campina
Grande como parte dos requisitos
exigidos para obtenção do título de
Doutora em Engenharia Química.

Orientadores: Prof. Dr. Romildo Pereira Brito

Dra. Marcella Feitosa de Figueirêdo

Campina Grande – PB

Março, 2019

M488o Medeiros, Emanuelle Araújo de.
Otimização e estudo de colunas de destilação com parede dividida para separações extrativas / Emanuelle Araújo de Medeiros. – Campina Grande, 2019.
115 f.: il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.
"Orientação: Prof. Dr. Romildo Pereira Brito, Marcella Feitosa de Figueiredo".
Referências.

1. Destilação Extrativa. 2. Otimização. 3. DWC. 4. Transferência de calor. I. Brito, Romildo Pereira. II. Figueiredo, Marcella Feitosa de. III. Título.

CDU 536.24(043)

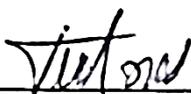
**OTIMIZAÇÃO E ESTUDO DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO COM
PAREDE DIVIDIDA PARA SEPARAÇÕES EXTRATIVAS**

Emanuelle Araújo de Medeiros

Tese apresentada em 28/03/2019

Banca Examinadora:

Prof. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos (Doutor)



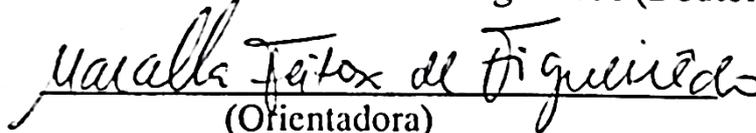
(Presidente da Sessão)

Prof. Romildo Pereira Brito (Doutor)



(Orientador)

Profª. Marcella Feitosa de Figueiredo (Doutor)



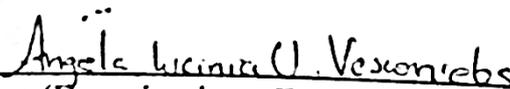
(Orientadora)

Profª. Wagner Brandão Ramos (Doutor)



(Examinador Interno)

Profª. Ângela Lucínia Vasconcelos (Doutor)



(Examinadora Externa)

Profª. Gardênia Marinho Coordeiro (Doutor)



(Examinadora Externa)

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível graças à colaboração e a contribuição, de forma direta ou indireta, de várias pessoas e instituições, às quais gostaria de exprimir algumas palavras de agradecimento e profundo reconhecimento, em particular:

Ao Prof. Romildo Brito pelos oportunos conselhos e ensinamentos, pela acessibilidade, cordialidade e paciência demonstradas;

A Profa. e amiga Marcella Figueirêdo, pela disponibilidade manifestada para orientar este trabalho, pela exigência de método e rigor, pela incansável orientação científica, esclarecimentos, opiniões e sugestões, pela confiança que me concedeu e pelo permanente estímulo que, por vezes, se tornaram decisivos em determinados momentos da elaboração desta tese;

A Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande. Obrigada a todos os mestres;

Aos colegas do LARCA, pela grande ajuda no desenvolvimento deste trabalho, sempre dispostos a compartilhar seus conhecimentos;

A CAPES, pelo apoio financeiro;

Aos meus pais e irmãos pelo apoio e compreensão inestimáveis, pelos diversos sacrifícios suportados e pelo constante encorajamento a fim de prosseguir a elaboração deste trabalho.

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

RESUMO

No contexto dos processos industriais, é crescente a necessidade de se trabalhar com plantas cada vez mais compactas e que consumam menos energia. Visando isso, as colunas com parede dividida (DWC) são vistas como alternativas promissoras no aperfeiçoamento de colunas de destilação. No entanto, ainda existem algumas dúvidas com relação a esta tecnologia, especialmente quando relacionadas a destilação extrativa. Este trabalho foi dividido em duas partes principais. Na primeira parte, o presente trabalho propõe um procedimento de otimização não-convencional dos parâmetros das colunas convencionais (CS) e DWC com o objetivo da minimização do custo anual total (TAC) na destilação extrativa. O procedimento de otimização aqui proposto apresentou menores resultados do TAC em comparação com os resultados da literatura. Além disso, foi possível alcançar o mínimo global para as configurações analisadas e, por fim, foi feito um comparativo rigoroso entre as configurações CS e DWC. Os resultados mostraram que a DWC não é uma configuração muito superior a CS para a destilação extrativa. Já a segunda parte deste trabalho teve como objetivo estudar como o fenômeno da transferência de calor através da parede divisória na destilação extrativa e o posicionamento da parede divisória ao longo da coluna influenciam no desempenho da destilação extrativa. Esse assunto tem sido negligenciado e pouco discutido. Neste contexto, este trabalho avaliou estas variáveis sobre a demanda de energia e do custo anual total na destilação extrativa. Para realizar esta análise, desenvolveu-se uma nova metodologia e a aplicou para a separação de misturas azeotrópicas. Os resultados obtidos conseguiram provar quantitativamente que independentemente da posição da parede divisória, a transferência de calor ao longo da parede na DWC extrativa não possui influência significativa na demanda de energia e no custo anual total.

Palavras-Chave: destilação extrativa, otimização, DWC, transferência de calor.

ABSTRACT

In the context of industrial processes, there is a growing need to work with ever more compact and energy-efficient plants. In view of this, divided wall columns (DWC) are seen as promising alternatives in the improvement of distillation columns. However, there are still some doubts regarding this technology, especially when related to extractive distillation. This work was divided into two main parts. In the first part, the present work proposes a procedure of unconventional optimization of the parameters of the conventional columns (CS) and DWC with the aim of minimizing the total annual cost (TAC) in the extractive distillation. The optimization procedure proposed here presented lower TAC results compared to the literature results. In addition, it was possible to achieve the global minimum for the analyzed configurations and, finally, it was possible to make a rigorous comparison between the CS and DWC configurations. The results showed that DWC is not much superior to CS for extractive distillation. The second part of this work studied as the phenomenon of heat transfer through the partition wall in the extractive distillation and the positioning of the partition wall along the column influence the performance of the extractive distillation. This subject has been neglected and not well discussed. In this context, this work evaluated these variables on the energy demand and the total annual cost in extractive distillation. To carry out this analysis, a new methodology was developed and applied to the separation of azeotropic mixtures. The results obtained proved quantitatively that regardless of the position of the partition wall, the heat transfer along the wall in the extractive DWC has no significant influence on the energy demand and the total annual cost.

Keywords: extractive distillation, optimization, DWC, heat transfer.

Lista de Ilustrações

Figura 1 – Curva T-xy para o sistema etanol/água.	27
Figura 2 – Curva T-xy para o sistema ciclohexano/benzeno.....	28
Figura 3 – Curva T-xy para o sistema acetona/metanol.	28
Figura 4 – Fluxograma simplificado do processo de destilação extrativa convencional.	29
Figura 5 – Tipos de colunas de parede dividida.	31
Figura 6 – Diferentes posições e formas da parede divisória na DWC.....	32
Figura 7 – Esquema de uma coluna extrativa de parede dividida com seção complementar e seção comum na base.	32
Figura 8 – Representação da equivalência entre uma TCS e uma DWC.	37
Figura 9 – Bloco variação de <i>design</i>	46
Figura 10 – Algoritmo para obtenção do <i>design</i> otimizado com os parâmetros operacionais otimizados.....	48
Figura 11 – Ótimo Global de M1 para uma CS.....	53
Figura 12 – Ótimo Global de M1 para uma DWC.	53
Figura 13 – Ótimo Global de M2 para uma CS.....	57
Figura 14 – Ótimo Global de M2 para uma DWC.	58
Figura 15 – Fluxograma implementado no <i>Aspen Plus</i> TM para a DWC com troca térmica.	62
Figura 16 – Posicionamento da parede divisória em uma DWC: (a) caso I; (b) caso II; (c) caso III; (d) caso IV; (e) caso V.....	66
Figura 17 – Posicionamento da parede divisória ao longo da coluna para a mistura etanol/água.	68
Figura 18 – Posicionamento da parede divisória ao longo da coluna para a mistura ciclohexano/benzeno.	68
Figura 19 – Posicionamento da parede divisória ao longo da coluna para a mistura acetona/metanol.	69
Figura 20 – PFD da configuração do Caso IV (Mistura etanol/água).	71
Figura 21 – Perfil de temperatura da DWC para os Casos IV (a) e V (b) utilizando a mistura de etanol/água.....	72
Figura 22 – PFD da configuração DWC-TI do sistema ciclohexano/benzeno/furfural.	74

Figura 23 – Perfil de temperatura da DWC para os (a) Caso I (b) Caso II (c) Caso III (d) Caso IV (e) Caso V utilizando a mistura de ciclohexano/benzeno.	75
Figura 24 – Perfil de temperatura da DWC para os Casos (a) DWC-TI (b) Caso I (c) Caso II.2 e (d) Caso IV.2 utilizando a mistura acetona/metanol.....	78
Figura 25 – PFD da configuração do Caso I do sistema acetona/metanol/DMSO.....	79

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Visão geral das aplicações industriais da DWC reportadas na literatura	21
Tabela 2 – Especificações do vapor.	42
Tabela 3 – Ferramentas e Variáveis do Procedimento de Otimização Operacional	44
Tabela 4 – Especificações adotadas para a coluna extrativa (C1).....	45
Tabela 5 – Especificações adotadas para a coluna de recuperação do solvente (C2)	46
Tabela 6 – Principais especificações para o caso base de M1.....	49
Tabela 7 – Principais variáveis otimizadas para M1.....	50
Tabela 8 – Comparação do TAC e SEC para M1.....	51
Tabela 9 – Variação do número de estágios de cada coluna para a M1.....	52
Tabela 10 – Principais especificações para o caso base de M2.....	54
Tabela 11 – Principais variáveis otimizadas para M2.....	55
Tabela 12 – Comparação do TAC para M2.....	56
Tabela 13 – Variação do número de estágios de cada coluna para a M2.....	56
Tabela 14 – Dados para o cálculo do calor transferido pela divisória.....	64
Tabela 15 – Informações para os casos base.....	67
Tabela 16 – Resultados comparativos entre os casos estudados para mistura etanol/água.....	70
Tabela 17 – Resultados comparativos entre os casos estudados para mistura ciclohexano/benzeno.....	73
Tabela 18 – Resultados comparativos entre os casos estudados para mistura acetona/metanol.....	76

Lista de Símbolos

A_{HE} - área de troca térmica do trocador de calor

A_C - área de troca térmica do condensador

A_R - área de troca térmica do refeedor

A_w - área de troca térmica

D_c - diâmetro da coluna

h - resistências convectivas

k - condutividade térmica

L_C - comprimento da coluna

N_T - número total de estágios

Q - carga térmica do trocador de calor

Q_C - carga térmica do condensador

Q_{HE} - carga térmica do resfriador da corrente de reciclo

Q_R - carga térmica do refeedor

Rec_{comp1}^{D1} - Fração molar de recuperado do componente mais volátil no destilado da coluna extrativa

Rec_{comp2}^{D2} - Fração molar de recuperado do componente intermediário no destilado da coluna de recuperação

S - vazão de solvente

T - temperatura

U - coeficiente global de transferência térmica

x - fração molar na fase líquida

x_{comp1}^{D1} - Pureza molar do componente mais volátil no topo da coluna extrativa

x_{comp2}^{D2} - Pureza molar do componente intermediário no topo da coluna de recuperação

x_{sol}^{NFSOL} - Teor de solvente no prato de alimentação do solvente

x_{SOL}^{B1} - Pureza molar do solvente na base da coluna extrativa

y - fração molar na fase vapor

ΔT_{LM} - diferença de temperatura média logarítmica

Δy - comprimento do espaçamento entre os estágios

Δz - espessura da parede

$\sum Q(+)$ – somatório da quantidade de calor transferida através da divisória cujo fluxo de calor ocorre no sentido da região de recuperação para a coluna extrativa

$\sum Q(-)$ – somatório da quantidade de calor transferida através da divisória cujo fluxo de calor ocorre no sentido da coluna extrativa para a região de recuperação

$\sum Q_{TOTAL}$ – somatório global das trocas térmicas

Lista de Abreviaturas e Siglas

ACET – acetona

AZEOT - Azeótropo

BENZ - benzeno

CS - processo de destilação convencional

CS-VR - processo de destilação convencional com sistema de recompressão de vapor

CYCLO - ciclohexano

C1 - coluna de destilação extrativa

C2 - coluna de recuperação do solvente

DMSO - dimetilsulfóxido

DS - *Design* otimizado

DWC - coluna de parede dividida

DWC-TI - coluna de parede dividida termicamente isolada

DWC-VR - coluna de parede dividida com sistema de recompressão de vapor

D1 - produto de topo da coluna C1

D2 - produto de topo da coluna C2

EG - etilenoglicol

ELV - Equilíbrio Líquido-Vapor

ETOH - etanol

FL - vazão da corrente lateral de líquido

FURF - furfural

FV - vazão da corrente lateral de vapor

H₂O - água

HPS - vapor de alta pressão

LPS - vapor de baixa pressão

MET - metanol

MPS - vapor de média pressão

M1 - mistura acetona/metanol/água

M2 - mistura acetona/metanol/DMSO

M3 - mistura etanol/água/etilenoglicol

M4 - ciclohexano/benzeno/furfural

NF2 - prato de alimentação da coluna C2

NFAZEO - prato de alimentação do azeótropo

NFL - prato de alimentação da corrente lateral de líquido

NFSOL - posição do prato de alimentação do solvente

NFV - posição do prato de alimentação da corrente lateral de vapor

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

OP - configuração operacionalmente otimizada

PDS - *Pré-Design* Otimizado

Q_{R1} - carga térmica do refeedor da coluna de destilação extrativa C1

Q_{R2} - carga térmica do refeedor da coluna de recuperação C2

R – razão de refluxo

R1 - razão de refluxo da coluna extrativa C1

R2 - razão de refluxo da coluna de recuperação C2

REC - Reciclo

SEC - consumo específico de energia

TAC - custo anual total

TCS - processo de destilação termicamente acoplado

TIC - custo de investimento total

TOC - custo operacional total

UNIQUAC - Universal quasichemical, modelo para o cálculo do coeficiente de atividade

Sumário

Capítulo 1 - Introdução.....	19
1.1 Contextualização.....	19
1.2 Caracterização do Problema	20
1.3 Objetivos.....	22
1.4 Contribuições	23
1.5 Organização da Tese	23
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica	26
2.1 Misturas Azeotrópicas	26
2.2 Destilação Extrativa.....	28
2.3 Colunas de Parede Dividida.....	30
Capítulo 3 – Otimização Não Convencional da DWC Extrativa	37
3.1 Modelagem e Simulação.....	37
3.2 Avaliação Econômica	38
3.2.1 Custo de Capital	38
3.2.2 Custo Operacional	41
3.3 Procedimento de Otimização Não Convencional	42
3.4 Estudos de Caso.....	48
3.4.1 Acetona / Metanol / Água (M1)	49
3.4.2 Acetona / Metanol / DMSO (M2)	53
3.6 Conclusões	58
Capítulo 4 – Efeito da Troca Térmica ao Longo da Parede Divisória.....	61

4.1 Modelagem e Simulação.....	61
4.1.1 Implementação da Troca Térmica Através da Parede Divisória.....	62
4.1.2 Posicionamento da Parede Divisória.....	64
4.2 Estudos de Caso.....	69
4.2.1 Etanol / Água / Etilenoglicol.....	69
4.2.2 Ciclohexano / Benzeno / Furfural.....	72
4.2.3 Acetona / Metanol / DMSO.....	76
4.3 Conclusões.....	79
Capítulo 5 – Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros.....	81
Referências Bibliográficas.....	83
APÊNDICE A - Cálculo do custo anual total.....	93
APÊNDICE B – Cálculo da carga térmica transferida entre os estágios na parede divisória..	95
APÊNDICE C – Artigo submetido para a revista Applied Thermal Engineering.....	97

Capítulo 1

Introdução

Capítulo 1 - Introdução

1.1 Contextualização

A destilação é uma das operações mais usadas e mais antigas entre os processos de separação da indústria química e petroquímica. Há um grande interesse em desenvolver novas estratégias com o objetivo de melhorar o rendimento energético desses sistemas de destilação, visto que este processo de separação requer um alto consumo de energia (Uwitonze et al., 2016) e as unidades de destilação de uma planta industrial podem ser responsáveis por gerar mais de 50% do consumo global de energia de uma planta química (Kiss e Bildea, 2011).

Estudos recentes e aplicações industriais provaram que avançadas técnicas de integração e intensificação de processos, tais como a utilização das configurações termicamente acopladas (TCS) e das colunas de parede dividida (DWC) demandam uma menor quantidade de energia para a separação de misturas (Long e Lee, 2014). Deste modo, configurações termicamente acopladas (TCS) e as colunas de parede dividida (DWC) são ditas como alternativas promissoras no aperfeiçoamento de colunas de destilação.

Segundo alguns autores, uma DWC é um dos melhores exemplos de uma tecnologia de intensificação de processos comprovada na destilação, porque tem custos operacionais e de investimento significativamente mais baixos do que os da configuração convencional (Long e Lee, 2014; Tavan et al., 2014a; Tavan et al., 2014b).

Comparando-se ao sistema convencional de destilação, há promessas de que as colunas com parede dividida proporcionam até 30% de redução no consumo de energia (Isopescu et al., 2008; Kiss e Suszwalak, 2012). Por outro lado, alguns autores (Wu et al., 2013; Sun et al., 2014; Brito et al., 2016) têm apresentado resultados que contra argumentam sobre essa elevada economia na destilação extrativa.

Kaibel et al. (2004), em seu trabalho sobre a aplicação industrial das colunas de destilação, afirmam que a tecnologia DWC permite uma redução dos custos de investimentos em torno de 30% em comparação com os custos de uma sequência com colunas de destilação convencionais. E, se operada e projetada de forma sensata, a DWC também tem a vantagem de consumir menos energia do que uma sequência convencional.

Para misturas que apresentam azeótropo ou são formadas por espécies com ponto de ebulição próximos, técnicas de destilação não convencionais são utilizadas para realizar a separação, tais como a destilação extrativa, destilação azeotrópica, destilação *pressure swing*, pervaporação e métodos híbridos. Para a separação de algumas misturas como, por exemplo, etanol/água, a destilação extrativa ainda é a mais atrativa tanto pelo seu uso em escala industrial, quanto em termos de consumo energético (Lei et al., 2003; Luyben, 2008; Márquez et al., 2013; Seader et al., 2011).

O uso da DWC não é restrito apenas a separação de misturas com hidrocarbonetos; essa tecnologia é extremamente aplicável ao processo de destilação extrativa, como mostram alguns trabalhos da literatura (Kiss e Suszwalak, 2012; Wu et al., 2013; Tututi-Avila et al., 2014; Sun et al., 2014; Luyben et al., 2017; Cordeiro et al., 2017).

Considerando a importância da destilação extrativa, alguns autores têm sugerido o uso da TCS e DWC, em substituição à CS. (Delgado-Delgado et al., 2014; Gutiérrez-Guerra et al., 2009; Huang et al., 2016; Kiss e Suszwalak, 2012; Luyben, 2016a; Tututi-Avila et al., 2014; Wu et al., 2013). Estudos dessas configurações têm o objetivo de identificar a configuração mais favorável de modo que alcancem o consumo mínimo necessário de energia para realizar a mesma operação com desempenho superior a convencional (Bravo-Bravo et al., 2010).

1.2 Caracterização do Problema

Apesar da primeira patente relacionada a colunas de parede dividida ter sido aplicada há quase 80 anos e a primeira DWC industrial ter sido colocada em uso desde 1985, quando compara-se a quantidade de colunas de destilação convencional com o número total de colunas de parede dividida utilizada em processos industriais, percebemos que este número ainda é pequeno (Ehlers et al., 2015). Então, se esta é uma tecnologia tão promissora, por que existe ainda tanta resistência em sua aplicabilidade e implementação?

Uma explicação para este número pequeno pode ser devida as restrições ligadas com esta tecnologia, que impedem uma utilização mais profunda deste conceito. As principais restrições, segundo Smith (2005), são: a perda de liberdade de escolher diferentes pressões ou diferentes materiais de construção para cada separação binária, a coluna tem que trabalhar com uma grande variação de temperatura ao longo da coluna, e ao projetar uma coluna de parede dividida, deve-se escolher as partes internas das colunas de cada lado da parede, de tal maneira

que a fração de vapor desejada na base da coluna possa ser alcançada. Sem dúvida, estas limitações devem ser consideradas quando a tecnologia DWC é levada em conta como uma alternativa para os processos de destilação convencional.

Alguns trabalhos mostram também que a configuração DWC requer um controle mais complexo do que a configuração convencional, o que dificulta a sua operação (Dai et al., 2016; Wu et al., 2013; Long e Lee, 2014; Luyben e Chien, 2010; Luyben, 2015).

Ademais, outros fatores devem ser levados em consideração como a troca de calor entre os lados da divisória e o comportamento altamente não ideal de determinadas misturas (Long e Lee, 2014).

Dejanovic et al. (2010) e Yildirim et al. (2011) fizeram um resumo panorâmico das DWCs, abrangendo tanto a descrição teórica quanto a área de patentes como também as aplicações industriais específicas das DWCs. Yildirim et al. (2011) apresentaram a Tabela 1 abaixo em seu trabalho que mostra o número de DWCs implementadas relatadas na literatura.

Tabela 1 – Visão geral das aplicações industriais da DWC reportadas na literatura

SISTEMA	QUANTIDADE
Misturas Ternárias	> 116
Misturas com mais de 3 componentes	2
Sistema Reativo	-
Sistema Azeotrópico	1
Sistema Extrativo	2
<i>Revamps</i>	4

Fonte: Yildirim et al. 2011

Pode-se perceber que a maioria (mais de 116) é aplicada para separação de misturas com três componentes. No entanto, observa-se que a utilização da DWC para misturas azeotrópicas é muito pequena. Ou seja, o que avaliamos é que a quantidade de DWCs é pequena e a sua aplicação para destilações extrativas é ainda menor.

Adicionalmente a esta pequena quantidade de implementações de parede dividida em colunas de destilação extrativa, já existem autores que questionam se o acoplamento térmico é a melhor opção econômica para este processo de destilação (Wu et al., 2013; Dai et al., 2016, Sun et al., 2014; Cordeiro et al., 2017). De acordo com Wu et al. (2013), para a separação de

algumas misturas azeotrópicas em que o solvente possui ponto de ebulição muito alto, TCS e DWC apresentaram Custo Anual Total (TAC) superior às configurações convencionais.

Percebe-se, portanto, que no estado da arte consultado (Wu et al., 2013; Sun et al., 2014; Yu et al., 2015; Brito et al., 2016; Dai et al., 2016; Cordeiro et al., 2017) já há início de uma quebra de paradigmas com relação as vantagens do uso de configurações TCS e DWC, especialmente ao uso em destilação extrativa.

Desta forma, apesar das vantagens e desvantagens já relatadas sobre as colunas de parede dividida, ainda existem muitos questionamentos sobre o assunto. Neste sentido, este trabalho avaliou o potencial das colunas de destilação com parede dividida para separação de misturas azeotrópicas através da destilação extrativa e buscou responder alguns questionamentos que não possuíam respostas na literatura pesquisada.

1.3 Objetivos

Este trabalho tem por objetivo geral otimizar o uso da DWC extrativa na separação de misturas azeotrópicas com a redução do consumo energético e dos custos totais do processo e analisar a influência das trocas térmicas ao longo da parede divisória no desempenho destas colunas.

Para aumentar a zona de confiabilidade dos resultados, foram utilizadas quatro misturas azeotrópicas para estudo: acetona/metanol/água (M1), acetona/metanol/dimetilsulfóxido (M2), etanol/água/etilenoglicol (M3) e ciclohexano/benzeno/furfural (M4).

Para alcançar o objetivo geral da proposta, foram executadas as etapas descritas a seguir (objetivos específicos).

1. Implementação e otimização das configurações convencionais e DWC utilizando como base a análise do teor de solvente proposta por Figueirêdo et al. (2015a, 2015b). Esta otimização se dá em termos do consumo específico de energia (SEC) e do custo anual total (TAC);
2. Desenvolvimento do método de otimização não convencional com base na análise do teor de solvente proposta por Figueirêdo et al. (2015a, 2015b) para otimizar as

configurações CS e DWC para as misturas M1 e M2 objetivando a minimização do TAC e SEC;

3. Implementação das configurações DWC considerando-se a parede termicamente isolada para as misturas M2, M3 e M4;
4. Implementação das configurações DWC considerando-se a transferência de calor através da parede divisória para as misturas M2, M3 e M4;
5. Implementação das configurações DWC com trocas térmicas com a parede divisória em posições diferentes para as misturas M2, M3 e M4;

1.4 Contribuições

Definida a problematização e a partir da solução para os objetivos traçados para este trabalho, as principais contribuições são:

- Desenvolvimento de um procedimento de otimização não-convencional como ferramenta para a determinação do ótimo global, para diferentes configurações, especialmente para DWC.
- Contribuição com a literatura acerca das incertezas com relação ao efeito das trocas térmicas na DWC para diferentes posicionamentos da parede divisória em destilações extrativas.
- Realização de um comparativo entre as configurações CS e DWC no processo de destilação extrativa.

1.5 Organização da Tese

A organização desse documento se dá por capítulos conforme breve descrição a seguir:

No Capítulo 2, encontra-se uma revisão bibliográfica sobre os principais aspectos tratados nesse trabalho de tese, o que inclui a teoria sobre misturas azeotrópicas, destilação extrativa e o uso das colunas de parede dividida. As contribuições e alguns questionamentos, ainda não elucidados, são discutidos com base nos trabalhos mais relevantes e mais atuais no âmbito da destilação extrativa.

No Capítulo 3 é proposto um método de otimização não convencional para colunas extrativas e DWC extrativa. Os detalhes envolvidos nas simulações são explicitados. Os resultados são apresentados e comparados com os trabalhos mais relevantes no âmbito da intensificação de processos.

O Capítulo 4 estende o estudo com relação as colunas de parede dividida com o objetivo de avaliar a influência das trocas térmicas ao longo da parede divisória no desempenho da coluna. Foi analisado como a transferência de calor influencia nos parâmetros econômicos do sistema para separação extrativa. Os detalhes das simulações e resultados estão presentes neste mesmo capítulo.

No Capítulo 5 são apresentados as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

2.1 Misturas Azeotrópicas

Uma mistura azeotrópica é uma mistura cujo comportamento difere da idealidade, ou seja, apresenta desvios em relação à lei de Raoult. Na separação de soluções azeotrópicas, a composição da fase líquida da mistura e da fase gasosa é a mesma numa temperatura denominada temperatura azeotrópica ou ponto azeotrópico. Na prática, isto inviabiliza a separação da mistura por destilação convencional.

A temperatura do ponto azeotrópico pode ser maior ou menor do que o ponto de ebulição dos componentes da mistura, correspondendo, respectivamente, a desvios negativos e positivos em relação a lei de Raoult. O desvio negativo significa que o coeficiente de atividade é menor que 1, resultando em baixas pressões parciais e na formação de azeótropos de máximo ponto de ebulição. Já o desvio positivo implica em ser o coeficiente de atividade maior que 1, onde as moléculas dos componentes do sistema repelem-se e apresentam uma alta pressão parcial. Por este motivo, observa-se a formação de um azeótropo de mínimo ponto de ebulição. De acordo com McKetta (1993), azeótropos de mínimo ponto de ebulição são mais frequentes. Um azeótropo pode ser homogêneo ou heterogêneo. Quando numa mistura azeotrópica formar apenas uma simples fase líquida em equilíbrio com a fase vapor, a mistura é azeotrópica homogênea. Se o comportamento de múltiplas fases líquidas for exibido na condição azeotrópica, o azeótropo é heterogêneo (Seader et al., 2011).

O desvio em relação à Lei de Raoult não é suficiente para provocar a ocorrência de um azeótropo. Os componentes que tem pontos de ebulição muito próximos, com pequenos desvios em relação à idealidade, podem formar azeótropo, enquanto outros compostos, que formam soluções muito pouco ideais podem não apresentar azeotropismo caso possuam uma grande diferença entre seus pontos de ebulição. Os azeótropos são raros com substâncias cujos pontos de ebulição diferem em mais de 30°C (Perry, 1999). Nesta tese, foram utilizados nos casos de estudo as misturas azeotrópicas: etanol/água, ciclohexano/benzeno e acetona/metanol.

O sistema etanol/água forma um azeótropo homogêneo de mínimo ponto de ebulição, onde há formação de uma única fase líquida em equilíbrio com a fase vapor. Neste sistema é possível verificar a formação do ponto de azeotropia com teor de etanol igual a 89,0% molar à

78,15°C e 1 atm. Os pontos de ebulição dos componentes do azeótropo são 78°C, para o etanol e 100°C, no caso da água. Neste trabalho, o etilenoglicol foi utilizado como solvente e possui ponto de ebulição igual à 197°C, seguindo a tendência onde os solventes geralmente apresentam ponto de ebulição bem maior do que o dos componentes da mistura azeotrópica.

No sistema ciclohexano/benzeno, a formação do azeótropo ocorre a uma pressão de 1 atm e temperatura de 77,54°C, com composição de 46,85% em mol de ciclohexano. Os pontos de ebulição dos componentes do azeótropo diferem em menos de 1°C, sendo o do benzeno 80,1°C e do ciclohexano 80,74°C. O furfural utilizado como solvente para esse caso possui ponto de ebulição igual à 162°C.

Na mistura acetona/metanol ocorre a formação de azeótropo homogêneo de mínimo ponto de ebulição, de modo que, a uma pressão de 1 atm e temperatura de 55°C, tem-se a ocorrência do azeótropo com composição de 77,6% em mol de acetona. Os pontos de ebulição dos componentes do azeótropo se diferem em menos de 10°C, sendo o da acetona 56°C e do metanol 64,7°C. Como solvente, neste trabalho, foram utilizados o DMSO, cujo ponto de ebulição é igual à 189°C, e a água cujo ponto de ebulição igual a 100 °C.

Nas Figuras 1, 2 e 3 estão representados os diagramas T-xy para os três sistemas à 1 bar com valores estimados pelo simulador *Aspen PlusTM* utilizando-se o modelo termodinâmico NRTL.

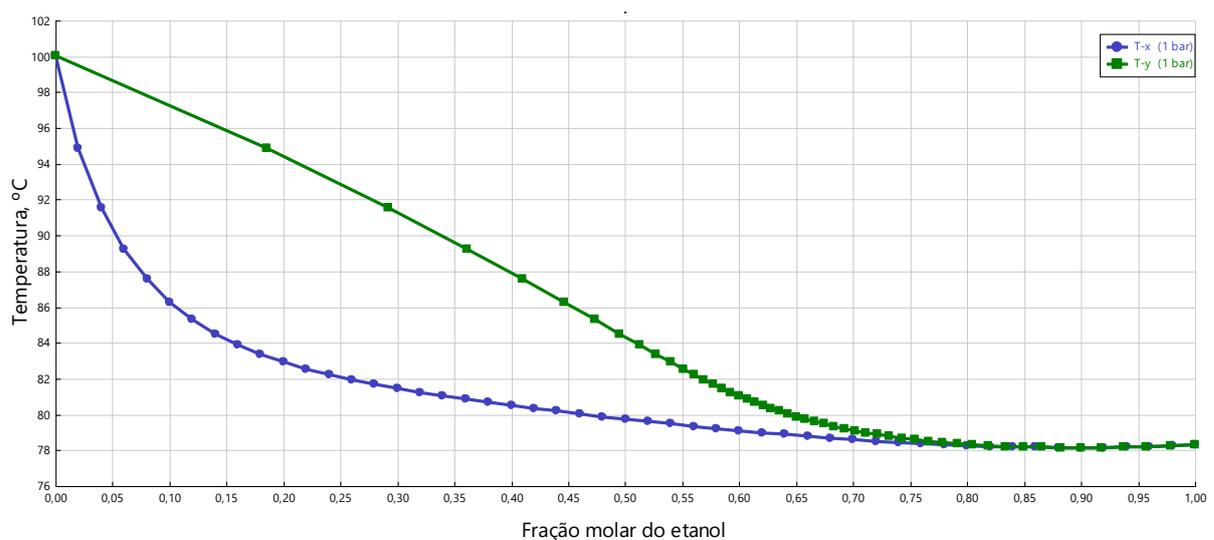


Figura 1 – Curva T-xy para o sistema etanol/água.

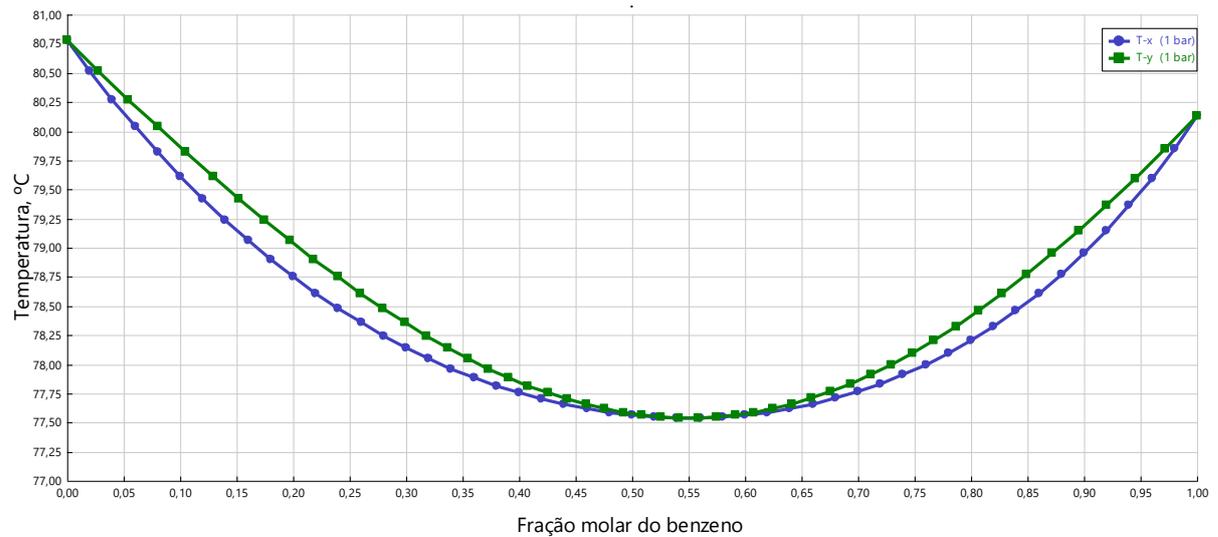


Figura 2 – Curva T-xy para o sistema ciclohexano/benzeno.

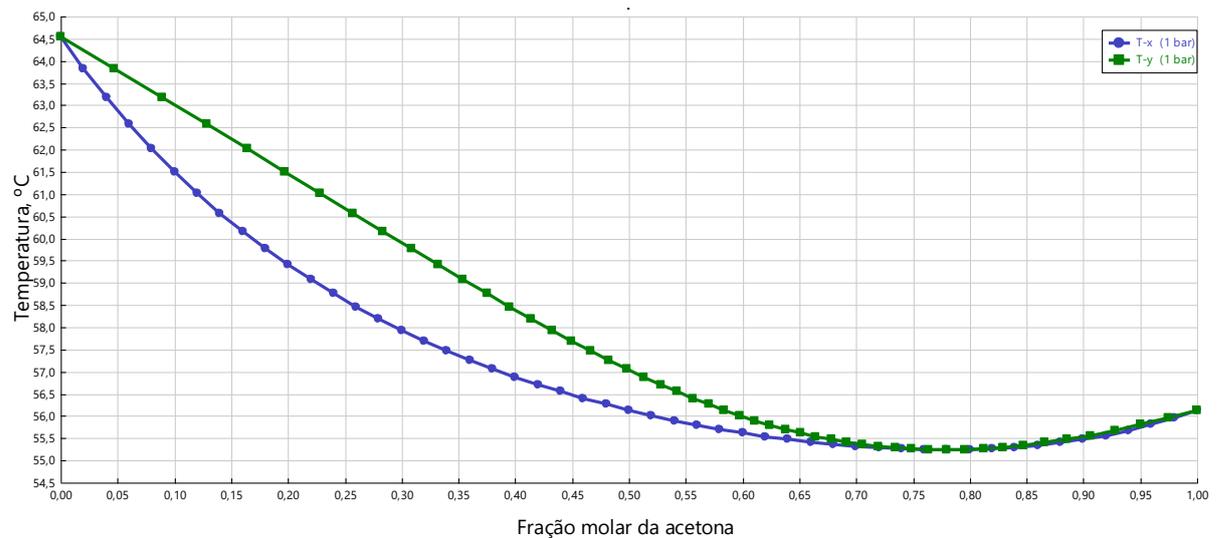


Figura 3 – Curva T-xy para o sistema acetona/metanol.

2.2 Destilação Extrativa

As misturas azeotrópicas não podem ser separadas completamente por um processo de destilação convencional, portanto a separação dessas misturas é um grande desafio da engenharia. Para solucionar este problema, métodos alternativos foram desenvolvidos ao longo dos últimos anos, como a destilação extrativa, azeotrópica, *pressure swing*, entre outras. No

entanto, esses métodos exigem configurações mais complexas e demandam um maior consumo de energia. (Lei et al., 2003; Kaminski et al., 2008; Kiss e Suszwalak, 2012; Lei e Chen, 2013; Ojeda et al., 2013). Neste trabalho, o foco do estudo foi voltado para a destilação extrativa.

A destilação extrativa é um processo usado para “quebrar” o azeótropo formado com misturas que apresentam comportamento não ideal em relação as fases líquidas (principalmente) e vapor. Este processo requer a adição de um outro componente à mistura original, chamado de solvente ou agente extrativo. Geralmente, o solvente é uma substância com alto ponto de ebulição e é adicionado para modificar os coeficientes de atividade de cada espécie, o que altera a volatilidade relativa entre os componentes presentes na mistura, de modo que é possível obter produtos praticamente puros. É importante frisar que não deve haver formação de novo azeótropo e nem de segunda fase líquida, como ocorre na destilação azeotrópica (Black e Ditsler, 1974; Lee e Pahl, 1985; Grassi, 1992; Knapp e Doherty, 1994; Lei et al., 2003; Langston et al., 2005; Gil et al., 2008; Gil et al., 2012).

O sistema completo desse processo consiste de duas colunas de destilação: uma extrativa (C1) e uma de recuperação do solvente (C2). A primeira é alimentada pela corrente de mistura azeotrópica e pela corrente de alimentação do solvente, que deve ser adicionado próximo ao topo da coluna para garantir a sua presença em toda a extensão do equipamento. A coluna de recuperação, por sua vez, separa o solvente do componente remanescente através de uma destilação comum. O solvente é produto da base da coluna de recuperação sendo reciclado para o início do processo (Luyben, 2012). Na Figura 4, é mostrada uma ilustração simplificada do processo.

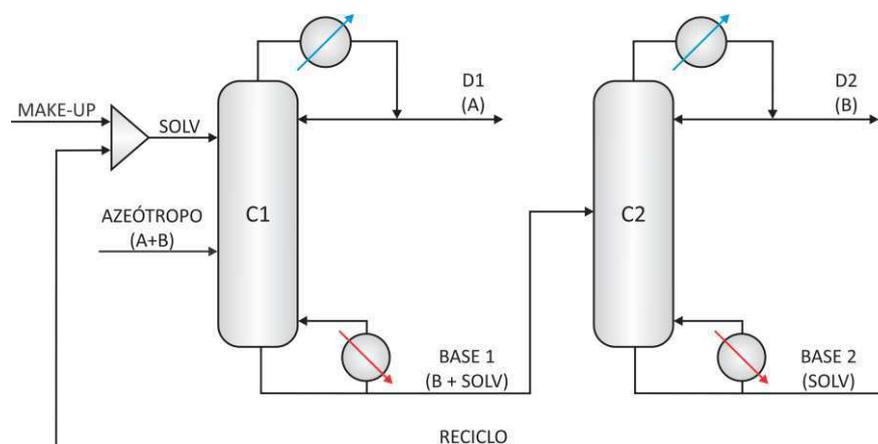


Figura 4 – Fluxograma simplificado do processo de destilação extrativa convencional.

Além de alterar a volatilidade relativa, o solvente também deverá ser facilmente separado dos produtos de destilação, ou seja, é desejável uma grande diferença entre os pontos de ebulição do solvente e dos componentes a serem separados. Outras exigências podem ser requeridas tais como: não ser reativo com as outras espécies da mistura, não ser corrosivo, não ser tóxico e ter baixo custo, haja vista que a seleção do solvente afeta fortemente o consumo de energia e de investimento, implicando também na controlabilidade do processo (Luyben e Chien, 2010).

2.3 Colunas de Parede Dividida

As primeiras colunas de parede dividida foram patenteadas em 1938 por Monro e em 1949 por Richard Wright. A coluna de parede dividida (DWC) é uma integração de duas colunas de destilação simples termicamente acopladas em um único casco através de uma parede vertical que divide a coluna em duas partes que funcionam como o pré-fracionador e a coluna principal. O pré-fracionador atua na separação entre o componente mais pesado e o mais leve, enquanto a coluna principal separa o componente intermediário. Estas colunas encontraram um grande apelo na indústria química devido a sua capacidade de separar componentes de misturas multicomponentes em uma única coluna de destilação, poupando, assim, o custo da construção de duas colunas e cortando os custos operacionais utilizando-se de um único refeedor (Kiss e Suszwalak, 2012).

Tradicionalmente, dois componentes são separados em uma única torre de destilação. No entanto, na separação convencional de misturas multicomponentes, em uma única coluna, há a presença do efeito *remixing*. Este efeito é fonte de irreversibilidades no processo de destilação e está presente em qualquer coluna de destilação destinada a separar misturas multicomponentes (Dunnebier e Pantelides, 1999; Hernández e Jiménez, 1999; Ramírez e Jiménez, 2004; Hernández et al., 2005; Delgado et al., 2012; Dwivedi et al., 2013). O uso de sequências termicamente acopladas, como a DWC, reduz este efeito, aumentando a eficiência termodinâmica (Triantafyllou e Smith, 1992; Dunnebier e Pantelides, 1999; Hernández e Jiménez, 1999; Hernández et al., 2003; Dwivedi et al., 2013).

As DWCs requerem um maior número de graus de liberdade, tornando a modelagem e o *design* mais complexos do que das colunas tradicionais. Segundo Yildirim et al., 2011, a DWC possui sete graus de liberdade. Seis graus de liberdade são comuns para uma coluna de

destilação com saída lateral, que são: a carga térmica do condensador e refeedor; vazões de saída de topo, de fundo e o lateral; e a razão de refluxo. O grau adicional de liberdade surge da vazão entre as duas seções da coluna.

A localização da parede dentro da coluna pode depender do tipo de destilação utilizada. Algumas configurações estão apresentadas na Figura 5. A primeira configuração mostrada na Figura 5a foi patenteada por Wright (1949) e é a mais comum. A parede, bem como a alimentação e as saídas laterais são geralmente colocados perto do meio da coluna (Asprion e Kaibel, 2010).

As configurações mostradas nas Figura 5b e 5c foram patenteadas por Monro (1938) e aplicadas primeiramente em 2004 (Kaibel et al., 2006). Na Figura 5b, a parede é localizada na parte inferior e é referida como coluna de parede dividida com seção de topo comum e seção de base dividida; na Figura 5c, a parede é localizada na parte superior e é chamada coluna de parede dividida com seção de topo dividida e seção de base comum (Schultz et al., 2006).

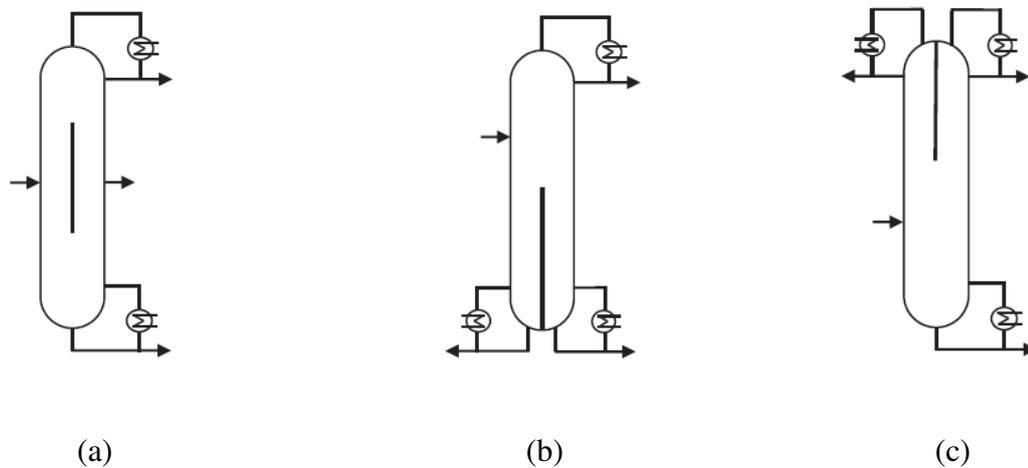


Figura 5 – Tipos de colunas de parede dividida.

Fonte: Yildirim et al., 2011.

Além dessas possibilidades, a parede pode ser deslocada a partir do centro em direção às laterais da coluna e pode ter seções diagonais, como mostra a Figura 6. Para separações de mais de três componentes, o número de possíveis configurações cresce com o aumento do número de componentes (Yildirim et al., 2011).

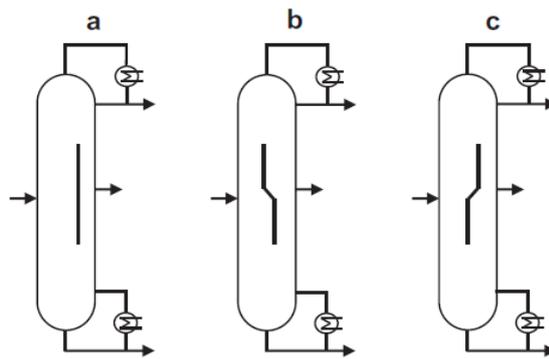


Figura 6 – Diferentes posições e formas da parede divisória na DWC.

Fonte: Yildirim et al., 2011.

Em alguns trabalhos encontrados na literatura consultada, por exemplo nos trabalhos de Xia et al. (2012) e Sun et al. (2014), é possível verificar uma representação da DWC considerando que o número de estágios de cada lado da parede é independente um do outro. Observa-se, na Figura 7, que a borda superior da parede divisória se uniu com a parede lateral interna em um determinado local. Na parte superior da seção de parede dividida, o líquido flui para baixo na parte esquerda da coluna. Na parte inferior da parede divisória, o vapor é dividido entre os dois lados na proporção de área transversal de cada lado, que é determinado pela localização física da parede. Esta localização é fixada na etapa de projeto e não pode ser alterada durante a operação. (Ling e Luyben, 2009).

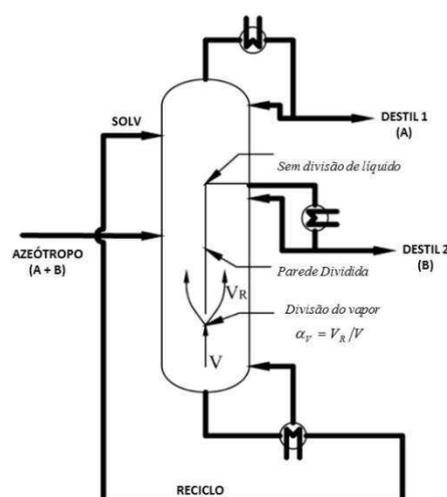


Figura 7 – Esquema de uma coluna extrativa de parede dividida com seção complementar e seção comum na base.

Fonte: Adaptado de Xia et al., 2012.

Os estudos do uso de colunas de parede dividida para sistemas de destilação extrativa ainda são relativamente recentes. Midori et al. (2000) investigou, teoricamente, a aplicação de DWC extrativa e os resultados revelaram que uma economia de energia, em cerca de 36%, poderia ser obtida. Entretanto, os resultados obtidos por Sun et al. (2014) para o sistema benzeno/ciclohexano utilizando o furfural como solvente mostram que, apesar da redução no consumo energético de 26,9%, a economia no TAC foi de apenas 4,8%, concluindo que os custos com vapor, carga térmica dos refeedores e TAC devem ser cuidadosamente avaliados ao optar por uma DWC.

Com o objetivo de reduzir o consumo energético no processo de destilação extrativa, Yu et al. (2015) propôs o uso de aquecimento intermediário tanto na configuração convencional quanto nas configurações acopladas e DWC visando um maior aproveitamento energético da própria corrente de reciclo do solvente de alto ponto de ebulição. Esses mesmos autores conseguiram mostrar que o aquecimento intermediário pode ser uma boa estratégia, no entanto, observa-se nos seus resultados que a configuração convencional apresentou um menor TAC do que as configurações TCS e DWC.

Problemas envolvendo a otimização de colunas de destilação, principalmente em sequências que fogem ao convencional, são enfrentados há muito tempo no cotidiano das indústrias de processos químicos (Kiss e Suszwalak, 2012; Wu et al., 2013; Tututi-Avila et al., 2014; Caballero, 2015). No caso da destilação extrativa, esta, amplamente empregada na separação de misturas azeotrópicas, não seria diferente.

Algumas opções têm sido adotadas na literatura para a otimização de configurações termicamente acopladas (Caballero e Grossmann, 2004; Gutiérrez- Guerra et al., 2009; Long e Lee, 2013; Caballero, 2015). O estudo desenvolvido por Gutiérrez- Guerra et al. (2009), afirma que o *design* ótimo em um acoplamento térmico é obtido quando a região de exaustão da coluna de recuperação é transferida para a coluna extrativa. Já o estudo de Long e Lee (2013), otimiza sua configuração convencional em termos operacionais, e implementa uma configuração termicamente acoplada nas condições ótimas identificadas, mantendo fixo o número de estágios e a razão entre a vazão de solvente e a da alimentação do azeótropo. Mesmo não promovendo alterações em variáveis de *design* – como número de estágios e posições de alimentação das correntes, estes mesmos autores afirmam que a configuração obtida consiste no ótimo para o seu sistema.

Metodologias que são adotadas para a obtenção das configurações termicamente acopladas otimizadas ainda geram questionamentos, uma vez que se observa o emprego de diversos métodos na tentativa de alcançar um *design* ótimo para essas configurações, que nem sempre repercutem na melhor alternativa. Uma opção que geralmente tem se adotado consiste em métodos *shortcut* (Brüggemann e Marquardt, 2004; Bao et al., 2011; Tavan et al., 2014a; Narvaes-Garcia et al., 2015), os quais vêm sendo apontado como um meio útil de analisar o comportamento fortemente não linear das colunas de destilação. No entanto, estes métodos são simplificados e não garantem um ótimo global. Assim, faz-se necessário complementar os estudos com relação à determinação de um *design* ótimo, no que se refere ao número de estágios de cada coluna, tanto para configurações CS quanto para a DWC.

Um outro questionamento que ainda existe uma lacuna na literatura acerca da DWC é como a transferência de calor através da parede divisória influencia no seu desempenho. Alguns autores vêm desenvolvendo formas de representar e avaliar o efeito desta troca térmica. As discussões que tratam especificamente da troca térmica que ocorre em colunas de parede dividida ainda são relativamente limitadas, com estudos relacionados à separação de misturas ternárias genéricas, álcoois ou hidrocarbonetos (Suphanit et al., 2007; Brüggemann et al., 2010; Jing et al., 2013; Ehlers et al., 2015; Fang et al., 2015; Aurangzeb e Jana, 2016), mas não há estudos relacionados a misturas com formação de azeótropos. A premissa adotada por alguns trabalhos é que não há troca térmica na parede divisória da coluna de parede dividida, mas isso só é verdade se houver um isolamento nesta parede (Aurangzeb e Jana, 2016). Ou seja, a transferência de calor através da parede divisória tem sido negligenciada (Fang et al., 2015).

Lestak et al. (1994) afirmaram que a transferência de calor através da parede divisória pode resultar no aumento do consumo energético de DWC. Em concordância, Aurangzeb e Jana (2016) observaram que houve um aumento do consumo energético na DWC para a separação da mistura de hidrocarbonetos n-hexano/n-heptano/n-octano, o que acarretou em um maior custo anual total (TAC) e menor eficiência termodinâmica. Ehlers et al. (2015) afirmam que a depender da localização da parede divisória a influência da troca térmica poderá ser significativa ou não na demanda energética da coluna. Por outro lado, Jing et al. (2013) e Fang et al. (2015) enfatizam que a redução do consumo energético pode ser alcançada com a transferência de calor através da parede divisória.

A energia transferida através da parede divisória de uma DWC tem como força motriz a diferença de temperatura entre os dois lados da parede. Niggemann et al. (2010) avaliaram o calor trocado na parede divisória com base na Lei de Fourier e no perfil de temperatura da parede divisória da coluna.

Aurangzeb e Jana (2016) desenvolveram um modelo em Matlab[®] de uma DWC para a separação de um sistema ternário de hidrocarbonetos no qual é contabilizado a transferência de calor através da parede para os estágios no qual está presente a parede. Contudo, estes autores não analisaram o efeito do deslocamento da parede divisória ao longo da coluna sobre o SEC e TAC.

Recentemente, vários estudos têm discutido a recompressão de vapor em uma DWC (Li et al., 2016; Luyben, 2016b; Feng et al., 2017; Xu et al., 2018; Aurangzeb e Jana, 2018). Li et al. (2016) integraram o sistema de recompressão de vapor em uma DWC azeotrópica. O custo anual total foi reduzido em 32,22%, quando comparado ao sistema azeotrópico convencional de duas colunas. A integração de um sistema de recompressão de vapor pode exibir o mesmo efeito sobre uma DWC reativa. Feng et al. (2017) chegaram a concluir que o sistema de integração de vapor na DWC reativa reduz significativamente o consumo de energia e as emissões de CO₂ associadas ao processo. E a aplicação de um pré-aquecedor melhora ainda mais a economia de energia e seu desempenho. Aurangzeb e Jana (2018) avaliaram o sistema de recompressão de vapor para a DWC *pressure-swing*. Os autores afirmam que o sistema proposto mostrou um desempenho atraente em relação ao convencional, garantindo uma economia no consumo de energia de 75,67% e de 13,25% no TAC. Estes estudos demonstraram que a integração da DWC com um sistema de recompressão de vapor reduz o consumo de energia de todo o processo.

Capítulo 3

Otimização Não Convencional da DWC Extrativa

Capítulo 3 – Otimização Não Convencional da DWC Extrativa

O objetivo deste capítulo é propor um método não convencional adequado para se obter os parâmetros operacionais ótimos e um *design* ótimo tanto das colunas extrativas e de recuperação em sistemas convencionais como na DWC. Para alcançar tal objetivo, este procedimento foi utilizado na separação do sistema: acetona/metanol, utilizando a água (M1) e o dimetilsulfóxido (M2) como solventes.

3.1 Modelagem e Simulação

Para poder ampliar o procedimento de otimização aqui proposto às colunas DWC, utilizou-se como base o trabalho de Cordeiro et al. (2017), o qual usa como premissa a equivalência em termos de estágios de equilíbrio entre as configurações DWC e TCS, mediante o critério de que as vazões de líquido e vapor percorrem a mesma quantidade de estágios na TCS e na DWC equivalente.

A Figura 8 mostra a equivalência entre esses dois arranjos (TCS e DWC), proposta por Cordeiro et al. (2017), a qual torna possível a simulação de uma DWC a partir de uma TCS; essa forma de representar uma DWC possibilita dividir a coluna em três regiões (I, II e III), onde a região II é isolada nos seus extremos.

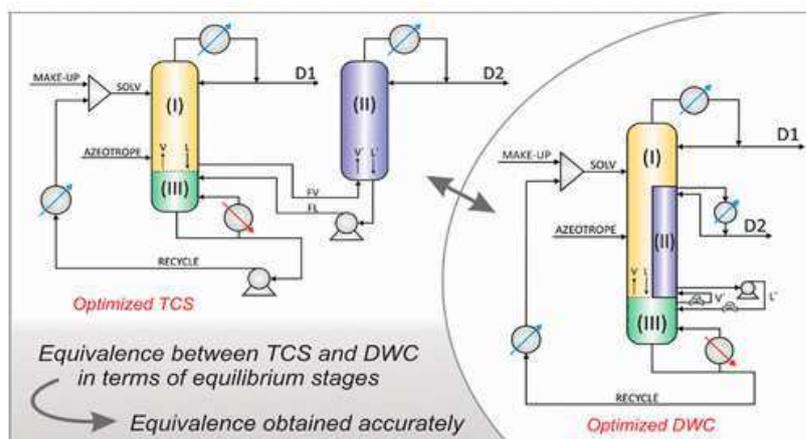


Figura 8 – Representação da equivalência entre uma TCS e uma DWC.

Fonte: Cordeiro et al., 2017

O fluxograma apresentado na Figura 4, do capítulo anterior, mostra o arranjo composto por uma coluna extrativa (C1) e uma coluna de recuperação de solvente (C2) para a configuração CS.

Os fluxogramas foram montados na plataforma *Aspen PlusTM* e o bloco *Radfrac* foi utilizado para simular as colunas. O modelo UNIQUAC foi adotado para representar a não idealidade da fase líquida no equilíbrio líquido-vapor (ELV) em todos os sistemas, o mesmo utilizado nos estudos de Brito et al. (2016) e Wu et al. (2013).

3.2 Avaliação Econômica

O cálculo do TAC foi realizado conforme descrito em Sun (2014), para um *payback* de 3 anos. As equações para cálculo do TAC foram implementadas usando a linguagem FORTRAN no próprio *Aspen PlusTM*, conforme apresentado no Apêndice A. O TAC, dado em unidades de \$/ano, incorpora os custos de investimento e os custos operacionais.

O custo de capital é dividido por um período de *payback*, definido por uma estimativa do tempo necessário para o processo reaver o investimento. Dessa forma, o TAC é dado conforme a Equação 3.1:

$$\mathbf{TAC} = \frac{\mathbf{Custo\ de\ capital}}{\mathbf{Payback}} + \mathbf{Custo\ operacional} \quad (3.1)$$

3.2.1 Custo de Capital

Para os cálculos de custo de capital, é importante salientar que as principais peças de equipamentos em um sistema de destilação são as colunas e os trocadores de calor - condensadores e refeedores. Os itens menores, como bombas, vasos de refluxo, válvulas e tubulação serão desconsiderados dessa fase de projeto conceitual.

De um modo geral, os sistemas de destilação extrativa possuem, em cada coluna, dois trocadores de calor: um refeedor e um condensador. Entretanto, nas configurações acopladas estudadas nesse trabalho, em uma das colunas existe apenas um refeedor.

Dessa forma, o custo capital será contabilizado como o somatório dos custos dos equipamentos utilizados em cada configuração: colunas, trocadores de calor, condensadores e refeedores.

O cálculo do comprimento da coluna (L_C) é relativamente fácil se o número de pratos estiver determinado. A distância típica entre os pratos é 0,6096 m, podendo haver variações que são relevantes dependendo do diâmetro da coluna (Tututi-Avila, 2014). Para uma coluna de número de estágios total (N_T), o número de pratos é $N_T - 2$ (um estágio do vaso de refluxo e um do refeedor). Seguindo um *design* heurístico, é conveniente proporcionar um adicional de 20% referente ao espaço nos extremos da coluna, que não possui pratos (Luyben, 2013). Portanto, o comprimento do seu vaso pode ser estimado pela Equação 3.2:

$$L_C = 1,2(0,6096)(N_T - 2) \quad (3.2)$$

O diâmetro da coluna de destilação (D_C) foi obtido diretamente na ferramenta *Tray Sizing* do simulador *Aspen PlusTM* ao especificar o número e o tipo dos pratos, o espaço entre eles, a taxa de inundação e a fração mínima da área do *downcomer*. Os dados necessários para esse cálculo estão disponíveis no bloco de cada coluna simulada. O algoritmo utilizado pelo *Aspen PlusTM* para o cálculo do diâmetro da coluna através do bloco Radfrac é baseado no “*flooding approach*”. Neste método, o diâmetro da coluna de destilação é determinado pela velocidade máxima de vapor (v_{max}). Como taxas de fluxo mudam de prato para prato, aquele com velocidade de vapor mais elevada irá definir o diâmetro mínimo da coluna. Correlações de confiança estão disponíveis na literatura para determinar essa velocidade máxima.

No *Aspen PlusTM* é usado o chamado *Fator F*, que, por aproximação heurística, pode ser igual a 1 (no sistema inglês de unidades), dado pela equação abaixo:

$$Fator F = v_{max} \sqrt{\rho_v} \quad (3.3)$$

Na qual ρ_v é a densidade do vapor em lb/ft³ e a unidade de v_{max} é ft/s.

Conhecendo a taxa de fluxo mássico de vapor \dot{m} e a densidade do vapor, sua taxa de fluxo volumétrico pode ser calculada. Então, a partir da velocidade máxima permitida, a área da seção transversal da coluna é calculada conforme a Equação 3.4:

$$A = \frac{\dot{m}}{\rho_v v_{max}} \quad (3.4)$$

Por conseguinte, sendo circular a área da seção transversal, o diâmetro é calculado pela Equação 3.5:

$$A = \frac{\pi D^2}{4} \quad (3.5)$$

Assim, após a determinação do comprimento e do diâmetro, em metros, a correlação das equações 3.6 e 3.7 são utilizadas para o cálculo do custo com os cascos das colunas e do custo com os pratos, respectivamente, em dólar \$. Na correlação da equação 3.7, foi utilizado o fator de ajuste para o prato do tipo perfurado.

$$\text{Custo com o casco da coluna} = 17640(D_C)^{1,066}(L_C)^{0,802} \quad (3.6)$$

$$\text{Custo com os pratos da coluna} = 1962(D_C)^{1,55}(L_C) \quad (3.7)$$

Para determinar o custo com os trocadores de calor, a carga térmica é calculada pelo *Aspen PlusTM*, mas é necessário calcular a área de troca térmica (A_{HE}) desses dispositivos, dada na Equação 3.8:

$$A_{HE} = \frac{Q}{U\Delta T_{LM}} \quad (3.8)$$

Na qual:

- Q é carga térmica do trocador de calor em kW, podendo ser um condensador (Q_C) ou refeedor (Q_R). Estes valores são calculados pelo próprio *Aspen PlusTM*.

- U é o coeficiente global de transferência térmica, em kW/m²K. O valor usual de U utilizado foi 0,852 kW/m²K para os condensadores e 1,420kW/m²K para os refeedores (Shi et al., 2015).
- ΔT_{LM} é a diferença de temperatura média logarítmica entre os fluidos, em K.

De forma geral, essa diferença é calculada através da Equação 3.9:

$$\Delta T_{LM} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln(\Delta T_1/\Delta T_2)} \quad (3.9)$$

Onde ΔT_1 e ΔT_2 são as temperaturas de *approach* dos dispositivos.

Após o cálculo das áreas de troca térmica em metros, é possível estimar os custos com a aquisição dos trocadores de calor (condensadores e refeedores). A correlação utilizada é dada pela Equação 3.10:

$$\text{Custo com trocador de calor} = 7296 (A_{HE})^{0,65} \quad (3.10)$$

3.2.2 Custo Operacional

Os componentes primários referentes aos custos operacionais são as matérias-primas, as utilidades, o tratamento de resíduos e mão de obra. Para a finalidade deste trabalho, apenas as utilidades foram contabilizadas.

Para o cálculo dos custos com utilidades, é considerado apenas o vapor usado nos refeedores devido ao seu alto valor agregado em comparação com as demais utilidades, como eletricidade, fluidos de resfriamento, água de alimentação e de processamento, etc. O custo com a reposição do solvente também não foi incluído, por causa da baixa vazão de *make-up*. Da mesma forma, os custos com o solvente também não serão incluídos na determinação do custo operacional porque são proporcionalmente inferiores aos custos com carga térmica.

A decisão sobre a qualidade do vapor que deve ser fornecida ao refulvedor é baseada na diferença entre a temperatura do vapor e a do fluido do processo. Assim, a temperatura na base da coluna será o fator determinante para o vapor requerido. O preço do vapor depende principalmente da localização da planta e, obviamente, varia com o tempo. No entanto, o de alta pressão pode razoavelmente ser assumido como sendo sempre maior que o vapor de média e baixa pressão.

A Tabela 2 apresenta as especificações de temperatura e pressão das utilidades disponíveis pelo simulador. A ferramenta *Utilities* do *Aspen PlusTM* foi utilizada para selecionar a utilidade e especificar o valor agregado, conforme a literatura consultada (\$/GJ ou \$/t). O custo de operação de cada refulvedor é então calculado utilizando um tempo ininterrupto de 8766 horas/ano considerado no *default* do simulador.

Como este capítulo tem objetivos comparativos, o preço do vapor e o tempo de *payback* considerados, estarão de acordo com a literatura referenciada para cada estudo de caso.

Tabela 2 – Especificações do vapor.

Utilidade	Especificação (P,T)
Vapor de alta pressão (HPS)	576 psia; 523,15K
Vapor de média pressão (MPS)	127 psia; 448,15K
Vapor de baixa pressão (LPS)	34 psia; 398,15K

Fonte: *Aspen Plus* V.10 (2017).

3.3 Procedimento de Otimização Não Convencional

Para iniciar o procedimento, escolheu-se a mistura acetona-metanol como caso base. As especificações utilizadas como referência estão especificadas no item 3.4, onde são apresentados os casos estudados. Para realizar o procedimento de otimização aqui proposto, utilizou-se como base o método de análise do teor de solvente proposto por Figueirêdo et al. (2015a, 2015b) e adicionou-se algumas melhorias. No procedimento de Figueirêdo são otimizados os seguintes parâmetros: o teor de solvente no seu prato de alimentação, o estágio de alimentação do azeótropo e o estágio de alimentação da coluna de recuperação. Neste

trabalho, acrescentou-se a otimização do estágio de alimentação do solvente, o estágio de interconexão no caso da DWC e a otimização do número de estágios das colunas.

Portanto, este procedimento foi dividido em duas etapas principais:

1 – Otimização dos parâmetros: teor de solvente no seu prato de alimentação, estágio de alimentação do azeótropo, estágio de alimentação da coluna de recuperação, estágio de alimentação do solvente e estágio de interconexão no caso da DWC.

2 – Otimização do número de estágios das colunas.

A primeira etapa foi aqui denominada de otimização dos parâmetros operacionais e a segunda etapa denominou-se otimização do *design*.

Para realizar a primeira etapa, a Tabela 3 apresenta um resumo das ferramentas, variáveis manipuladas e dos produtos com especificações desejadas, que foram utilizadas durante o procedimento de otimização operacional, com o número de estágios fixos. Portanto, através da utilização simultânea dessas ferramentas, foi possível determinar dentre as variáveis varridas quais são os seus valores que minimizam o TAC. Após essas etapas, a configuração obtida foi denominada operacionalmente otimizada (OP).

Tabela 3 – Ferramentas e Variáveis do Procedimento de Otimização Operacional

FERRAMENTA	VARIÁVEIS MANIPULADAS		RESTRICÇÕES	
	C1	C2	C1	C2
DESIGN SPEC	Razão de refluxo (R1)	Razão de refluxo (R2)	X_{COMP1}^{D1}	X_{COMP2}^{D2}
	Vazão do destilado (D1)		Rec_{comp1}^{D1}	
	Vazão de solvente (S)	Vazão do destilado (D2)**	X_{SOL}^{NFSOL}	Rec_{comp2}^{D2} **
	FV*		X_{SOL}^{B1} *	
SENSITIVITY ANALYSIS	x_{SOL}^{NFSOL}	NF2**	PONTO ÓTIMO OPERACIONAL	
	NFAZEO			
	NFSOL			
	NFL*			

* Somente para DWC ** Somente para a CS

No caso da DWC, a inclusão da corrente de vapor lateral (FV) fornece um grau de liberdade a mais na coluna C1, então para a DWC, há uma quarta variável manipulada que é a vazão da corrente FV com o objetivo de se obter uma composição máxima de solvente na base dessa coluna. E, ainda para a configuração DWC, devido à ausência do refeedor, o grau de liberdade da coluna C2 diminui e apenas como restrição tem-se a pureza do componente intermediário no topo da coluna, sendo a razão de refluxo (R2) a variável manipulada.

As posições dos estágios de alimentação são incluídas na ferramenta de otimização através da ferramenta *Sensitivity Analysis* do Aspen Plus®, que realiza uma varredura nas seguintes variáveis: teor do solvente em C1 (x_{SOL}^{NFSOL}), posição do prato de alimentação do azeótropo (NFAZEO) e a posição do prato de alimentação da coluna C2 (NF2) para a CS. Na DWC, uma análise adicional foi realizada para determinar o melhor prato para a interligação líquido-vapor, na qual é varrido a posição de alimentação da corrente de líquido da interligação

(NFL), considerada nesse trabalho igual à posição da corrente lateral de vapor (NFV). O intervalo para análise de sensibilidade destas variáveis foi definido baseado na convergência das simulações, que depende essencialmente da obediência das restrições estabelecidas para cada coluna.

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

As especificações adotadas foram as apresentadas nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4 – Especificações adotadas para a coluna extrativa (C1)

ESPECIFICAÇÃO	CS	DWC	CS	DWC
	(M1)	(M1)	(M2)	(M2)
Pureza molar do componente mais volátil no topo da coluna (x_{comp1}^{D1})	0,994	0,994	0,994	0,994
Fração molar de recuperado do componente mais volátil no destilado (Rec_{comp1}^{D1})	0,9966	0,9966	0,9999	0,9999
Teor de solvente no prato de alimentação do solvente (x_{sol}^{NFSOL})*	0,62	0,64	0,64	0,64
Pureza molar do solvente na base da coluna (x_{SOL}^{B1})	-	0,9999	-	0,999

* Estimativa inicial para fechar o grau de liberdade da simulação, uma vez que esse valor é sobreposto pelos valores da análise de sensibilidade.

Tabela 5 – Especificações adotadas para a coluna de recuperação do solvente (C2)

ESPECIFICAÇÃO	CS	DWC	CS	DWC
	(M1)	(M1)	(M2)	(M2)
Pureza molar do componente intermediário no topo da coluna (x_{comp2}^{D2})	0,995	0,995	0,995	0,995
Fração molar de recuperado do componente intermediário no destilado (Rec_{comp2}^{D2})	0,9982	-	0,9999	-

Após a determinação das condições ótimas para o processo com o número de estágios fixo, a próxima etapa foi a otimização do número de estágios das colunas, aqui denominado de otimização do *design*. O procedimento aqui proposto gera oito novos *designs*, através da adição/remoção/manutenção do número de estágios das colunas, conforme apresentado na Figura 9. Os novos *designs* são otimizados, de modo que o arranjo que apresentar o menor valor do custo anual total (TAC) é selecionado para gerar os próximos 8 casos. Esse *loop* se repete até se obter o melhor *design* tanto para a CS como para a DWC, de forma a minimizar o custo anual total (TAC).

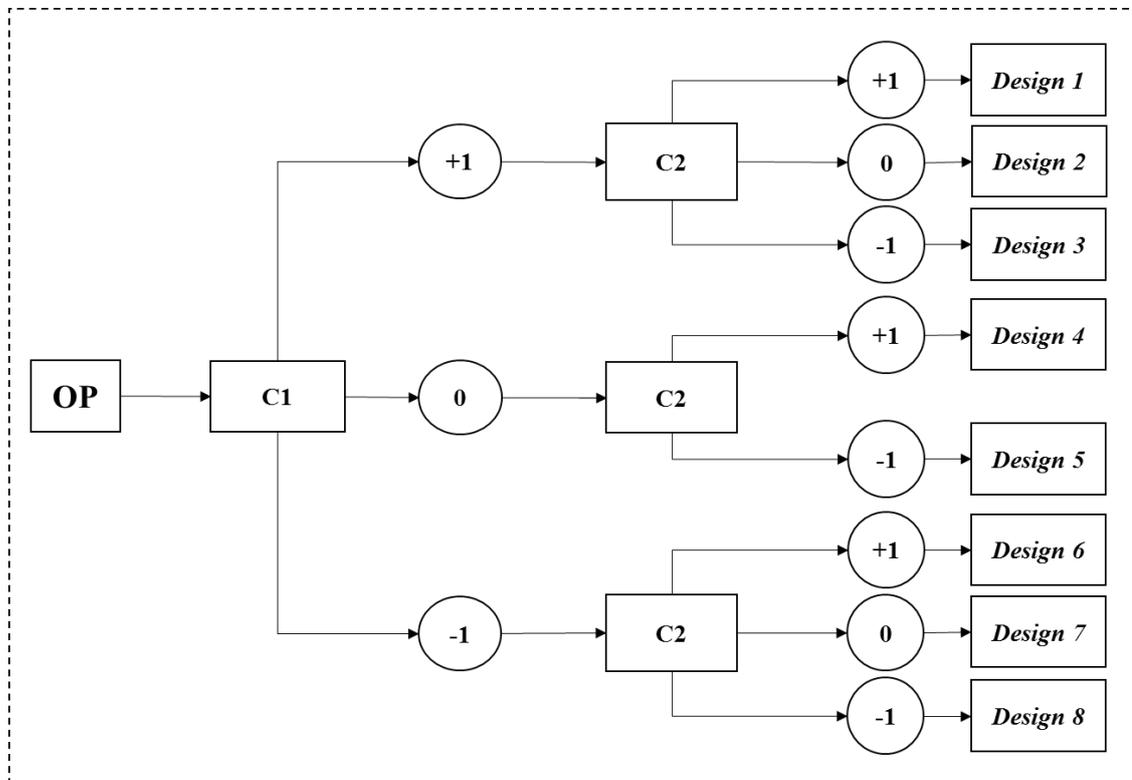


Figura 9 – Bloco variação de *design*.

Este método de otimização não convencional consiste em um método iterativo desenvolvido cujas etapas percorridas no ciclo completo são as seguintes:

1. A configuração operacionalmente otimizada (OP), descrita anteriormente, é obtida conforme as etapas da Tabela 3.
2. Através do aumento (+1), redução (-1) e manutenção (0) do número de estágios nas colunas C1 e C2, são gerados oito novos *designs* por *loop*, conforme o esquema da Figura 9.
3. Cada novo *design* é otimizado utilizando o procedimento realizado na etapa 1;
4. Depois de otimizar os novos *designs*, seleciona-se o arranjo que apresentar o menor valor do TAC, o qual passa a ser denominado de Pré-*Design* Otimizado (PDS).
5. A configuração PDS é comparada à configuração OP, em termos de TAC. Se PDS apresentar um valor de TAC menor que OP, este assume o valor de OP e o procedimento retorna à etapa 2. Se não, o *design* otimizado é obtido e OP passa a ser chamado de *Design* otimizado (DS).

A Figura 10 apresenta o algoritmo do procedimento de otimização não convencional aqui proposto.

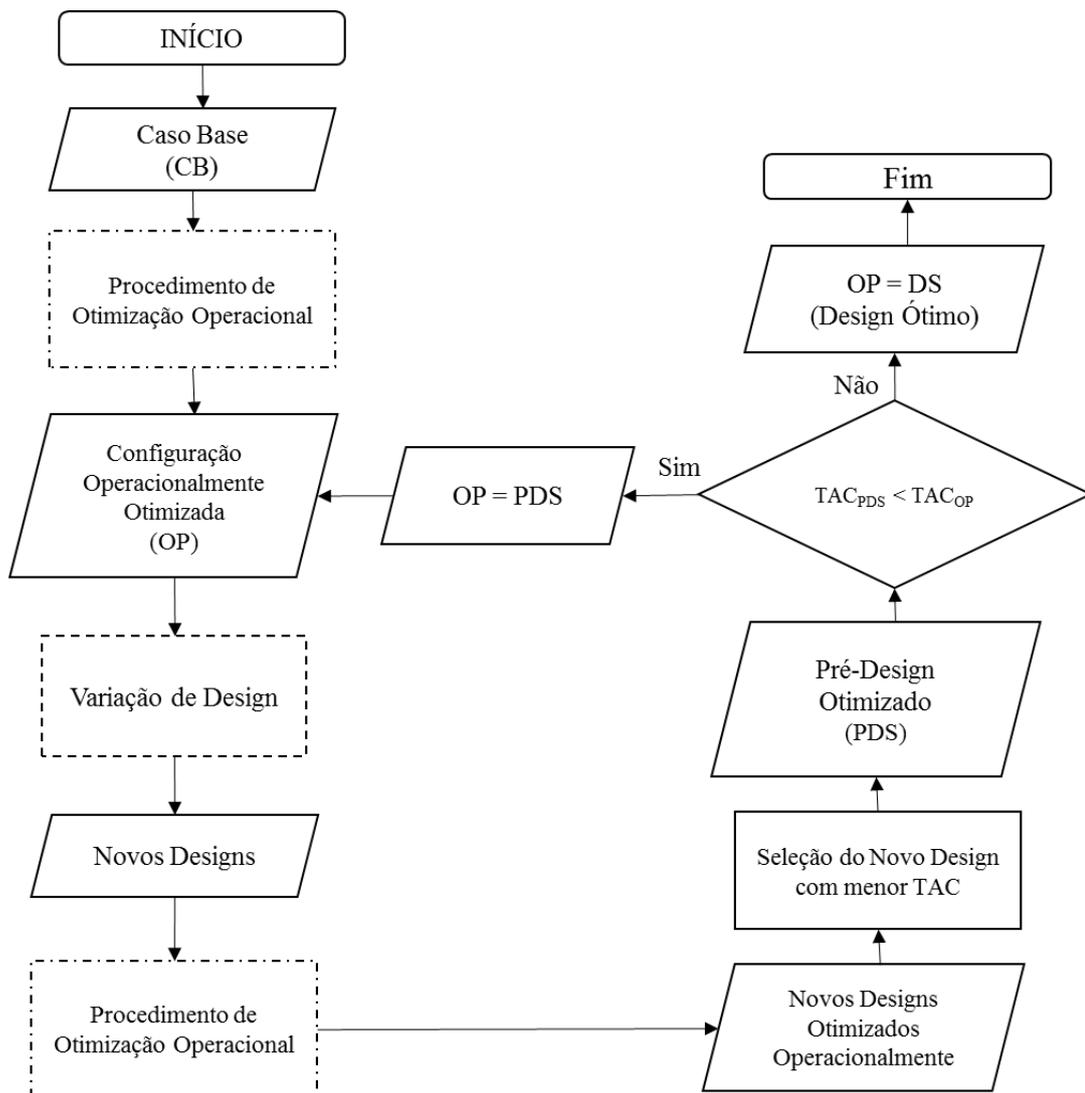


Figura 10 – Algoritmo para obtenção do *design* otimizado com os parâmetros operacionais otimizados.

3.4 Estudos de Caso

A mistura binária acetona-metanol foi utilizada como estudo de caso para este trabalho. Dois solventes distintos foram utilizados para avaliar o processo: água, com ponto de ebulição de 100°C, e dimetilsulfóxido (DMSO), que possui um ponto de ebulição de 189°C nas condições adotadas.

A escolha dessa mistura azeotrópica tem como premissa o fato de seus componentes serem amplamente utilizados como solventes e reagentes em química orgânica. Entre as aplicações da acetona, por exemplo, pode-se citar a utilização como agente de secagem e para

dissolução de plásticos na indústria. No caso do metanol, o mesmo pode ser empregado tanto como solvente, como também na produção de polímeros sintéticos, vitaminas, dentre outras aplicações. (Gil et al., 2009).

O estudo em torno do sistema acetona/metanol/água (M1) se deu tomando como referência as especificações utilizadas nos trabalhos de Luyben (2008), Long e Lee (2013) e no caso do sistema acetona/metanol/DMSO (M2), utilizou-se como base o trabalho de Wu et al. (2013).

3.4.1 Acetona / Metanol / Água (M1)

A Tabela 6 apresenta as especificações definidas pela literatura (Luyben, 2008; Long e Lee, 2013), as quais foram utilizadas como ponto de partida desse trabalho.

Tabela 6 – Principais especificações para o caso base de M1.

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

Dados coletados de Luyben (2008) e Long e Lee (2013)

As purezas dos destilados das duas configurações foram de 99,4% e 99,5% para a acetona e o metanol, respectivamente, da mesma forma que a literatura de referência. Devido ao ponto de ebulição do solvente utilizado, a temperatura mais alta encontrada na base de todas

as colunas das configurações estudadas foi de 100°C, tornando possível a utilização de vapor de baixa pressão (LPS) em todos os revedores.

A Tabela 7 exibe um resumo das principais variáveis obtidas que repercutiram no mínimo valor do TAC, além dos resultados dos principais indicadores econômicos e energéticos.

Os números da Tabela 7 mostram que o procedimento de otimização não convencional conseguiu uma diminuição de aproximadamente 5% nos valores do TAC tanto para a configuração CS quanto para a DWC. A partir dos resultados obtidos, observa-se que a otimização demandou um investimento maior, uma vez que as configurações otimizadas apresentaram colunas com um maior número de estágios, mas, em compensação, o consumo energético diminuiu consideravelmente. Desta forma, o TAC acabou diminuindo também.

A partir da Tabela 7 é possível observar também que a configuração DWC-DS apresentou menores valores de SEC e TAC quando comparados a configuração CS-DS. No entanto, essa diferença é de apenas 3,5% e 2,2%, respectivamente.

Tabela 7 – Principais variáveis otimizadas para M1.

	CS-OP		CS-DS		DWC-OP		DWC-DS	
	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2
N_T	57	26	84	36	57	26	92	26
X_{SOL}^{NFSOL} (%mol)	0,64		0,62		0,65		0,64	
S (kmol/h)	804,14		596,45		906,29		644,23	
R	2,67	1,26	2,29	1,00	2,82	1,02	2,24	0,84
NFAZEO	49	-	74	-	42	-	66	-
NFSOL	32	-	49	-	28	-	43	-
NF2	-	19	-	28	-	-	-	-
NFV	-	-	-	-	50	-	77	-
FV (kmol/h)	-	-	-	-	-	498,93	-	474,79
D_c (m)	2,49	1,72	2,67	1,29	2,39	1,56	2,43	1,55
Q_R (kW)	8920,55	6358,15	7887,09	5615,99	15093,2	0	13039,30	0
SEC (kWh/kmol)	56,78 (0%)		50,18 (-11,6%)		55,58 (0%)		48,44 (-12,8%)	

	CS-OP	CS-DS	DWC-OP	DWC-DS
TIC (10⁶ \$)	3,21 (0%)	3,54 (+10,3%)	3,18 (0%)	3,53 (+11%)
TOC (10⁶ \$/ano)	2,26 (0%)	2,00 (-11,5%)	2,22 (0%)	1,93 (-13,1%)
TAC (10⁶ \$/ano)	3,34 (0%)	3,18 (-4,8%)	3,28 (0%)	3,11 (-5,2%)

Para comparar os resultados obtidos pelo procedimento de otimização aqui proposto com outro proposto na literatura, utilizamos como referência o trabalho de Brito et al. (2016), onde eles encontraram valores ótimos de SEC e TAC para as configurações CS e termicamente acopladas (TCS) utilizando apenas o procedimento de Figueirêdo et al. (2015a, 2015b). Os valores expostos na Tabela 7 levam em consideração o custo dos pratos, o qual não foi considerada no trabalho de Brito et al. (2016). Portanto, retirando-se os custos dos pratos obteve-se os valores expostos na Tabela 8 e foi possível comparar os resultados obtidos após a otimização aqui proposta e o procedimento de otimização da literatura.

A partir da Tabela 8, ao se comparar os resultados entre as configurações aqui otimizadas e a otimização proposta por Brito et al. (2016), observa-se que a redução no TAC chega a 9,95% para a configuração CS-DS e 8,55% para a DWC-DS. A redução do SEC por sua vez foi ainda mais evidente, alcançando 15,41% para a CS-DS e 14,70% para a DWC-DS, quando comparadas com as respectivas configurações do trabalho supracitado. Estes resultados provam que o procedimento de otimização aqui proposto é mais eficaz.

Tabela 8 – Comparação do TAC e SEC para M1.

	Brito et al. (2016)		Este trabalho	
	CS	TCS	CS-DS	DWC-DS
TAC (10⁶ \$/Ano)	3,338	3,204	3,006	2,930
SEC (kWh/kmol)	59,32	56,79	50,18	48,44

As simulações, realizadas neste trabalho, partem da premissa de que a cada variação do número de estágios (NST) de cada coluna surge um novo *design*, de maneira que a cada

modificação no número de estágios, se deve aplicar o procedimento de otimização operacional baseado na abordagem do teor de solvente.

A partir de uma análise geral do comportamento do TAC frente às mudanças no *design* da coluna, pode-se concluir que se determinou um único valor mínimo, deixando claro a eficácia do método de otimização proposto na busca do ótimo global, como ilustrado nas Figuras 11 e 12. Estas figuras mostram os mínimos globais encontrados pelo procedimento de otimização, no qual foi feito uma varredura de diferentes números de estágios tanto para a coluna extrativa (C1) quanto para a de recuperação (C2). A Tabela 9 apresenta os *ranges* do número de estágios de cada coluna aqui trabalhado.

Tabela 9 – Variação do número de estágios de cada coluna para a M1.

	CS	DWC
C1	55 - 110	55 - 105
C2	24 - 46	16 - 40

Note que, na Figura 11, dentre todos os *designs* fixos otimizados, a combinação de 84 estágios para C1 e 36 estágios para C2 apresentou o menor valor do TAC. O que garante que o procedimento de otimização proposto nesse trabalho é capaz de encontrar o *design* ótimo global para o sistema M1 com a configuração convencional.

Para a configuração DWC, ainda utilizando água como solvente, o ótimo global mostrado na Figura 12 foi encontrado pelo procedimento de otimização proposto, de modo que a C1 apresenta 92 estágios, enquanto a C2, 26 estágios. Provando, mais uma vez, que o procedimento de otimização de *design* proposto estende sua capacidade de determinação do *design* ótimo global para configurações termicamente acopladas.

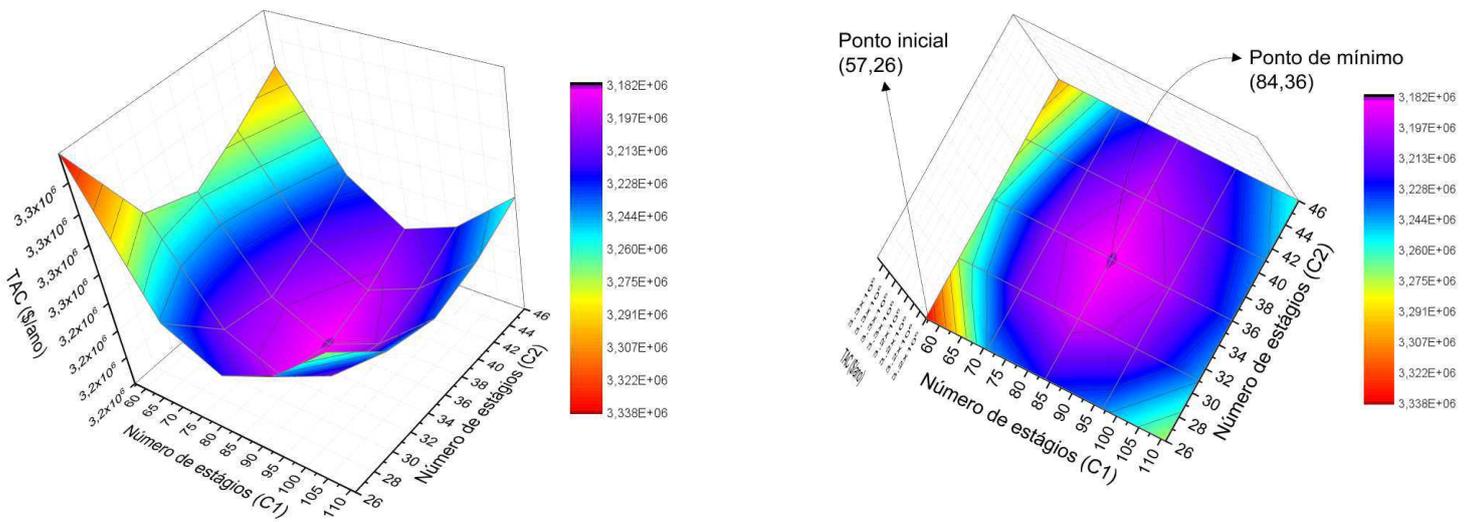


Figura 11 – Ótimo Global de M1 para uma CS.

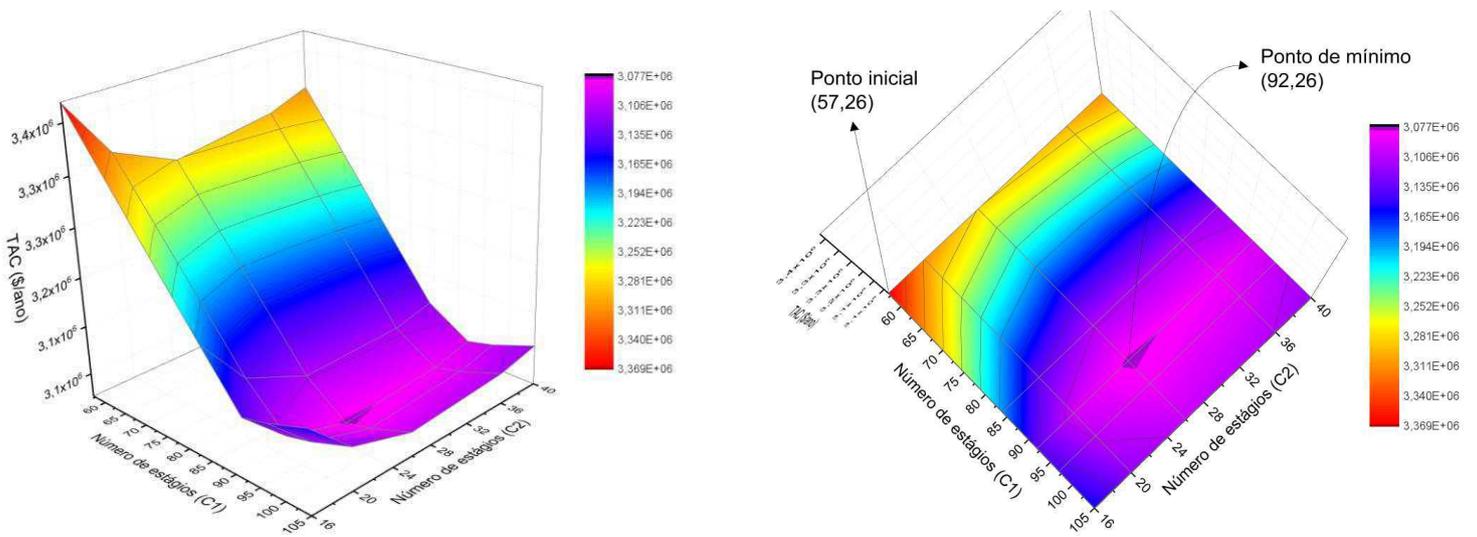


Figura 12 – Ótimo Global de M1 para uma DWC.

3.4.2 Acetona / Metanol / DMSO (M2)

Para esse sistema, foram utilizadas as especificações propostas no trabalho de Wu et al. (2013). A Tabela 10 apresenta as principais informações utilizadas.

Tabela 10 – Principais especificações para o caso base de M2.

Parâmetros	Configuração			
	CS		DWC	
	C1	C2	C1	C2
Número de estágios	37	17	37	17
Pressão, atm	1	1	1	1
Alimentação de azeótropo, kmol/h	540	–	540	–
Temperatura de Alimentação de azeótropo, K	320	–	320	–
Fração molar do azeótropo na corrente de alimentação	0,5	–	0,5	–
Fração molar do solvente na corrente de <i>make-up</i>	1,0	–	1,0	–

Dados coletados de Wu et al. (2013)

Os destilados das duas configurações tiveram pureza de 99,4% e 99,5% para a acetona e o metanol, respectivamente. Os mesmos valores encontrados na literatura de referência. Devido à alta temperatura de ebulição do solvente utilizado, houve a necessidade do uso de um vapor de alta pressão (HPS). Para a configuração CS, o HPS foi utilizado na coluna C2, responsável por recuperar o solvente, enquanto que para a coluna C1, LPS foi suficiente. Na configuração DWC, apenas HPS foi utilizado.

Da mesma forma que para o sistema M1, ambas as configurações foram otimizadas visando a minimização do TAC utilizando o procedimento não convencional aqui proposto. A Tabela 11 exibe um resumo das principais variáveis obtidas para os casos otimizados as quais repercutiram no mínimo valor do TAC, além dos resultados dos principais indicadores econômicos e energéticos.

A partir da Tabela 11 é possível perceber que o procedimento de otimização obteve uma diminuição de aproximadamente 5% no TAC da configuração CS e 7% da configuração DWC. Ao término da otimização, as colunas obtidas apresentaram um maior número de estágios na C1 e um menor número de estágios na C2. Observa-se também que além do TAC, obteve-se uma redução no SEC, TOC e principalmente no TIC, o qual diminuiu aproximadamente 19% na otimização da DWC. Essa grande diminuição no investimento está relacionada diretamente a diminuição do número de estágios da coluna C2.

Os números da Tabela 11 mostram um aumento significativo de aproximadamente 29% no TAC das configurações otimizadas DWC em relação a CS. O custo do investimento da DWC-DS é aproximadamente 19% menor que o da CS-DS. Entretanto, a diferença no custo operacional é 43% maior na DWC-DS, por isso o aumento do TAC também. Isso se deve ao fato da utilização de apenas vapor de alta pressão na DWC, aumentando assim o seu custo operacional. Na configuração CS este parâmetro é menor pois utiliza-se vapor de baixa na primeira coluna e vapor de alta pressão na segunda coluna. O uso desta utilidade na coluna de recuperação se dá ao fato do alto ponto de ebulição do DMSO, que eleva a temperatura na base desta coluna. Para a DWC, que possui apenas um refeedor para suprir C1 e C2, apenas HPS foi utilizado. A diferença de preços entre as utilidades usadas foi o fator determinante para o baixo desempenho econômico da DWC.

Tabela 11 – Principais variáveis otimizadas para M2.

	CS -OP		CS-DS		DWC-OP		DWC-DS	
	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2
N_T	37	17	42	8	37	17	43	3
X_{SOL}^{NFSOL} (%mol)	0,56		0,49		0,57		0,54	
S (kmol/h)	476,12		387,94		537,86		453,34	
R	1,16	0,19	1,33	0,14	1,24	0,05	1,22	0,03
NFAZEO	20	-	25	-	16	-	20	-
NFSOL	3	-	3	-	3	-	3	-
NF2	-	9	-	3	-	-	-	-
NFV	-	-	-	-	32	-	38	-
FV (kmol/h)	-	-	-	-	276,96	-	-	274,76
D_c (m)	2,00	1,81	2,04	1,72	2,79	1,12	2,02	1,11
Q_R (kW)	6355,24	4835,37	6401,66	4462,04	11358,40	0	10755,53	0
SEC (kWh/kmol)	41,45 (0%)		40,23 (-2.9%)		42,07 (0%)		39,84 (-5,3%)	
TIC (10⁶ \$)	2,21 (0%)		2,09 (-5.4%)		2,09 (0%)		1,70 (-18,7%)	
TOC (10⁶ \$/ano)	2,45 (0%)		2,34 (-4.5%)		3,54 (0%)		3,35 (-5,4%)	
TAC (10⁶ \$/ano)	3,19 (0%)		3,04 (-4.7%)		4,24 (0%)		3,92 (-7,5%)	

Wu et al. (2013) estudou o mesmo sistema e obteve as mesmas conclusões, porém com valores bem diferentes. Para a comparação dos resultados desse trabalho com o apresentado por

Wu et al. (2013) foi necessário recalcular o TAC deixando em concordância os preços utilizados para os vapores. A Tabela 12 apresenta os resultados dessa comparação.

Tabela 12 – Comparação do TAC para M2.

	Wu et al. (2013)		Este trabalho	
	CS	DWC	CS-DS	DWC-DS
TAC (10⁶ \$/Ano)	3,796	4,346	2,677	3,722

Como pode ser observado na Tabela 12 tanto a configuração CS-DS quanto a DWC-DS apresentaram redução do TAC. Quando comparada com as respectivas configurações de Wu et al. (2013), obteve-se redução de 29,5% para a CS-DS e 14,4% para DWC-DS. Analisando-se os resultados obtidos após a otimização aqui realizada, também exibida na Tabela 12, percebe-se a superioridade do procedimento empregado nesse trabalho frente ao método aplicado por Wu et al. (2013). A eficácia do método de otimização de *design* foi mais uma vez comprovada.

Para a mistura M2 também foi possível coletar os resultados de TAC para ambas as configurações CS e DWC variando-se o número de estágios de cada coluna com o objetivo de alcançar o valor mínimo global, como é mostrado nas Figuras 13 e 14. A Tabela 13 apresenta os *ranges* do número de estágios de cada coluna aqui trabalhado.

Tabela 13 – Variação do número de estágios de cada coluna para a M2.

	CS	DWC
C1	35 - 47	35 - 50
C2	6 - 20	3 - 20

O procedimento de otimização aqui proposto proporcionou a obtenção de uma configuração com 42 estágios na C1 e 8 estágios na C2, no caso da configuração convencional (CS) como pode ser observado na Figura 13. Em relação à DWC, observa-se na Figura 14 que esta configuração obteve um mínimo em que a C1 ficou com 43 estágios e a C2 com 3

estágios. Portanto, apesar de uma maior dificuldade na convergência dos resultados, no caso da M2, também se confirmou o potencial do procedimento de otimização apresentado neste trabalho para o alcance do mínimo global.

Na Figura 13 podemos observar ainda a existência de uma região de mínimo local, para um *design* com a coluna extrativa tendo 45 estágios e a coluna de recuperação tendo 12 estágios. No entanto, através do método de otimização de *design* proposto ainda foi possível convergir para ótimo global mesmo com a existência de mínimos locais próximo ao ótimo global.

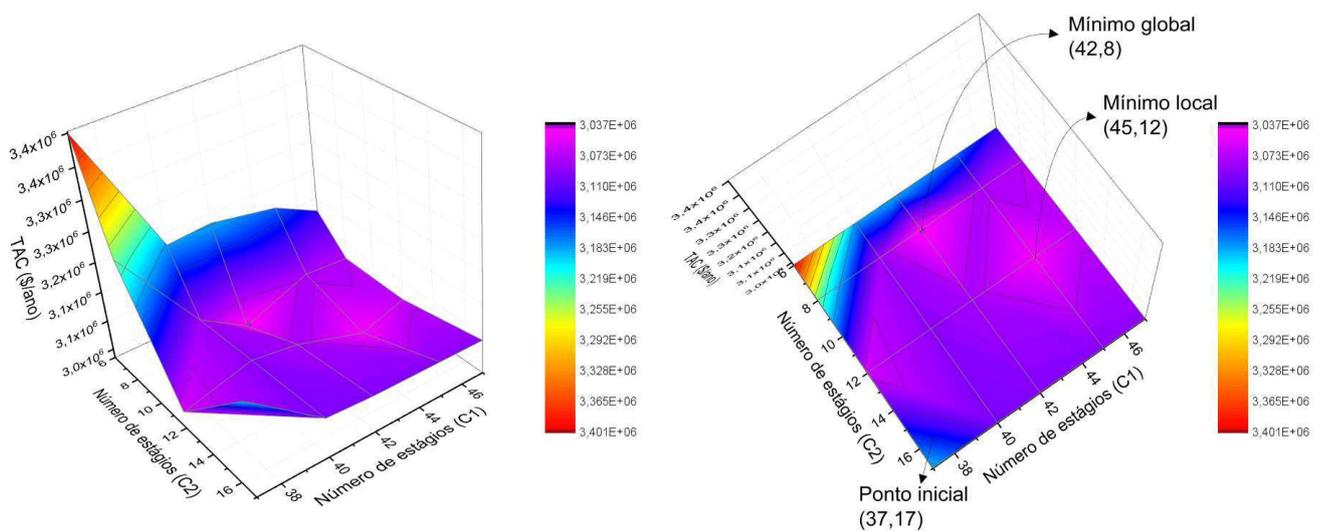


Figura 13 – Ótimo Global de M2 para uma CS.

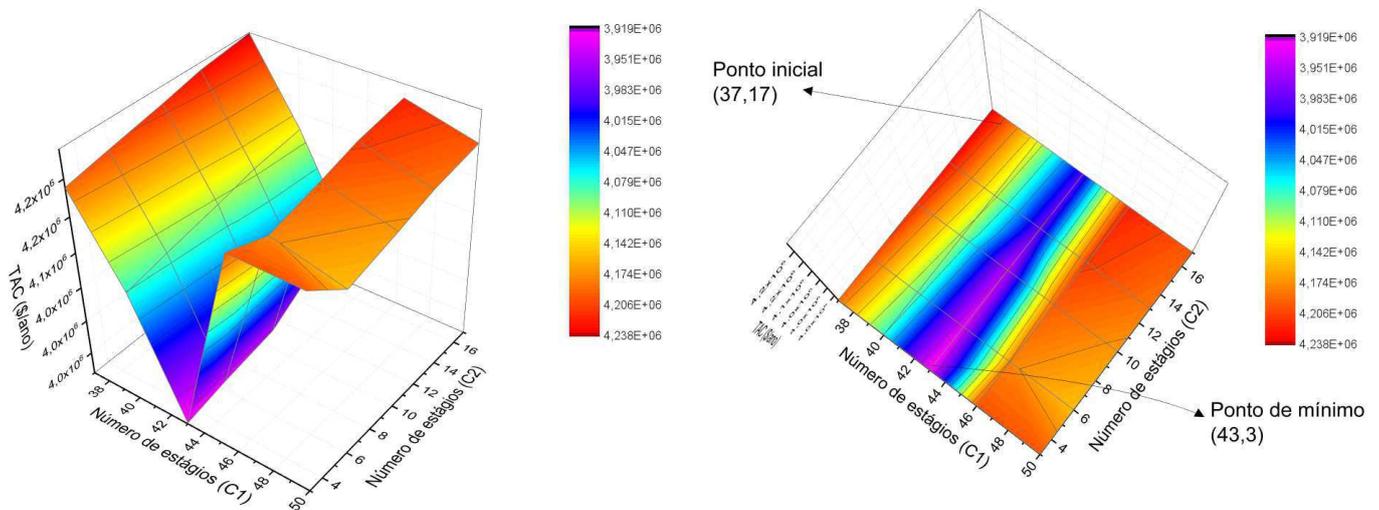


Figura 14 – Ótimo Global de M2 para uma DWC.

3.6 Conclusões

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

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

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

A análise do efeito da variação do *design* de ambas as configurações, para as misturas M1 e M2, permitiu estender o uso do método de otimização na busca do ótimo global tanto das condições operacionais como em termos de projeto, dos problemas propostos.

Por fim, chega-se a conclusão de que é essencial verificar a viabilidade das configurações, comparando-as em condições otimizadas, tanto operacionalmente quanto em termos de *design*, evitando assim, a geração de resultados tendenciosos com comparações equivocadas.

Capítulo 4

Efeito da Troca Térmica ao Longo da Parede Divisória na DWC Extrativa

Capítulo 4 – Efeito da Troca Térmica ao Longo da Parede Divisória na DWC Extrativa

Ainda existem muitas dúvidas com relação ao funcionamento da DWC, especialmente quando aplicada à destilação extrativa; uma delas diz respeito ao efeito da transferência de calor através da parede divisória e o posicionamento dessa parede ao longo da coluna. Este é um assunto que tem sido pouco discutido e, neste contexto, o objetivo desse capítulo é avaliar o efeito supracitado sobre o consumo específico de energia (SEC) e do custo anual total (TAC) no processo de destilação extrativa. Como estudo de caso, foram avaliadas a separação das misturas etanol/água, ciclohexano/benzeno e acetona/metanol, utilizando como solvente etilenoglicol, furfural e DMSO, respectivamente.

Na literatura consultada não foi encontrada a aplicação de metodologias que considerem a troca térmica que ocorre na parede divisória da DWC quando se trata de processos de destilação extrativa. De modo que, a influência que essa troca exerce em indicadores econômicos, como SEC e TAC ainda são desconhecidos. Portanto, este trabalho preenche essa lacuna na literatura.

4.1 Modelagem e Simulação

É possível simular de forma representativa a DWC no *Aspen PlusTM* (Cordeiro et al., 2017); porém, ainda não existe uma metodologia prática para a inclusão da troca térmica que existe entre os estágios separados pela parede. Nesse trabalho é proposto um mecanismo para a inclusão da transferência de energia através da parede divisória de uma DWC, utilizando correntes de energia, às quais simulam o calor trocado entre os estágios.

O uso da representação da DWC tem como base o trabalho de Cordeiro et al. (2017), o qual usa como premissa a equivalência em termos de estágios de equilíbrio entre as configurações DWC e termicamente acopladas, mediante o critério de que as vazões de líquido e vapor percorrem a mesma quantidade de estágios na TCS e na DWC equivalente.

A Figura 8, no capítulo anterior, mostra a equivalência entre esses dois arranjos (TCS e DWC), proposta por Cordeiro et al. (2017).

4.1.1 Implementação da Troca Térmica Através da Parede Divisória

Energia na forma de calor é transferida de um lado para o outro da parede divisória, a partir de um estágio de maior para um de menor temperatura. Conforme citado anteriormente, é proposto nesse trabalho a inclusão de correntes de energia (na forma de calor) conectando os estágios que são separados pela parede divisória. A inclusão dessas correntes permite que o calor transferido através da parede seja levado em consideração nos balanços de energia de cada estágio.

Visando esclarecer o modo como esse efeito térmico foi considerado no *Aspen Plus*TM, a Figura 15 apresenta um fluxograma genérico com as correntes de energia adicionadas.

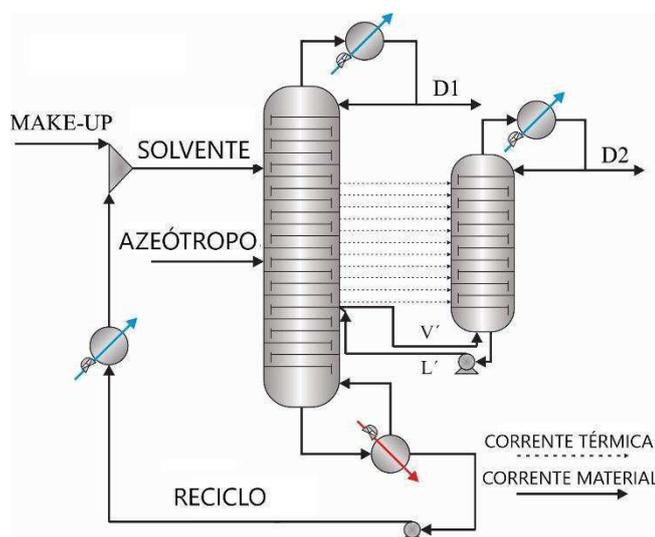


Figura 15 – Fluxograma implementado no *Aspen Plus*TM para a DWC com troca térmica.

O modelo de transferência de calor entre os estágios da parede divisória foi implementado usando a ferramenta *Calculator* do *Aspen Plus*TM, conforme apresentado no Apêndice B. A Equação 4.1 quantifica o calor Q_i que é transferido através da corrente de calor i , baseado na diferença de temperatura dos estágios conectados pela respectiva corrente.

$$Q_i = UA_w \Delta T = UA_w (T_f - T_i) \quad (4.1)$$

O coeficiente de transferência de calor global, U , considera três resistências térmicas: duas resistências convectivas (h) decorrentes dos líquidos presentes nos pratos de cada lado da

parede, e uma resistência condutiva correspondente a condutividade térmica (k) e espessura da parede (Δz), conforme expresso na Equação 4.2 (Aurangzeb e Jana, 2016).

$$\frac{1}{U} = \frac{2}{h} + \frac{\Delta z}{k} \quad (4.2)$$

A área de troca térmica (A_w) é calculada pela Equação 4.3, onde D_C é o diâmetro da coluna e Δy é o comprimento do espaçamento entre os estágios. Para estes cálculos, considerou-se que parede divisória estava localizada no meio da coluna.

$$A_w = D_C \Delta y \quad (4.3)$$

Para o cálculo das diferenças de temperatura (ΔT) entre os lados da parede divisória, o ponto inicial (T_i) adotado foi o lado esquerdo da coluna, que se refere à temperatura nos estágios das regiões (I) ou (III) na coluna C1 como mostradas na Figura 8. E a temperatura final (T_f) é a temperatura dos estágios do lado direito da coluna (região II). Uma quantidade de calor transferida através da divisória com sinal positivo significa que o fluxo de calor está ocorrendo da região de recuperação (região II) para a região (I) ou (III). O somatório da troca térmica neste sentido foi representado, neste trabalho, como $\sum Q(+)$. O somatório da quantidade de calor trocada no sentido contrário simbolizou-se como $\sum Q(-)$. E o somatório global levando-se em consideração ambos os sentidos foi representado pelo símbolo $\sum Q_{TOTAL}$.

A Tabela 14 apresenta os dados necessários para a implementação do efeito térmico; os valores usados para os coeficientes de transferência de calor por convecção e por condução foram obtidos a partir do trabalho de Aurangzeb e Jana (2016), enquanto a espessura da parede adotada teve como base o trabalho de Kaibel (1999).

Tabela 14 – Dados para o cálculo do calor transferido pela divisória.

Espessura da parede	5 mm
Coefficiente de transferência por convecção	348,9 W/m ² .K
Coefficiente de transferência por condução	16 W/m.K
Espaçamento entre os estágios	0,6096 m

4.1.2 Posicionamento da Parede Divisória

De acordo com Ehlers et al. (2015), o posicionamento da parede tem se mostrado como um dos fatores determinantes na influência que a troca térmica pode trazer para um processo que utilize DWC. Dessa forma, através de uma análise intuitiva, os autores chegam a concluir que é possível obter redução ou aumento do TAC a depender da região da coluna onde o segmento seja posicionado. No entanto, eles não comprovam essa afirmação de maneira experimental.

Nesse trabalho, a inclusão das correntes de calor foi realizada de modo que foram obtidas cinco configurações distintas, diferenciando-as com relação ao posicionamento da parede divisória, como mostra a Figura 16.

- Caso I: Parede divisória posicionada exatamente acima do estágio de interconexão (representado por uma linha tracejada), estando em acordo com o *design* proposto por Cordeiro et al. (2017);
- Caso II: Parede divisória deslocada para a seção de retificação, isto é, na região de topo da coluna;
- Caso III: Parede divisória localizada na região extrativa, a qual está compreendida entre a alimentação do solvente e a alimentação do azeótropo;
- Caso IV: Parede divisória posicionada na região que se encontra entre o estágio de alimentação do azeótropo e o estágio de interconexão entre as colunas;
- Caso V: Parede divisória posicionada na base da coluna.

Os fluxogramas foram implementados na plataforma *Aspen Plus*[™] e o bloco *Radfrac*[™] foi utilizado para simular as colunas de destilação (extrativa e de recuperação). Para os sistemas químicos etanol/água e ciclohexano/benzeno, a equação do NRTL foi escolhida para

representar a não idealidade da fase líquida, enquanto a fase vapor foi considerada ideal (baixa pressão de operação). Já para o sistema acetona/metanol, utilizou-se o modelo UNIQUAC. No caso das misturas etanol/água e ciclohexano/benzeno, a literatura recomenda o uso do modelo NRTL (DIAS et al., 2008; KOTAI et al., 2007; SUN et al., 2014). Já para a mistura acetona/metanol, a literatura usa principalmente o modelo UNIQUAC (GUTIÉRREZ-GUERRA et al., 2009; LONG e LEE, 2013; LUYBEN, 2008; WU et al., 2013).

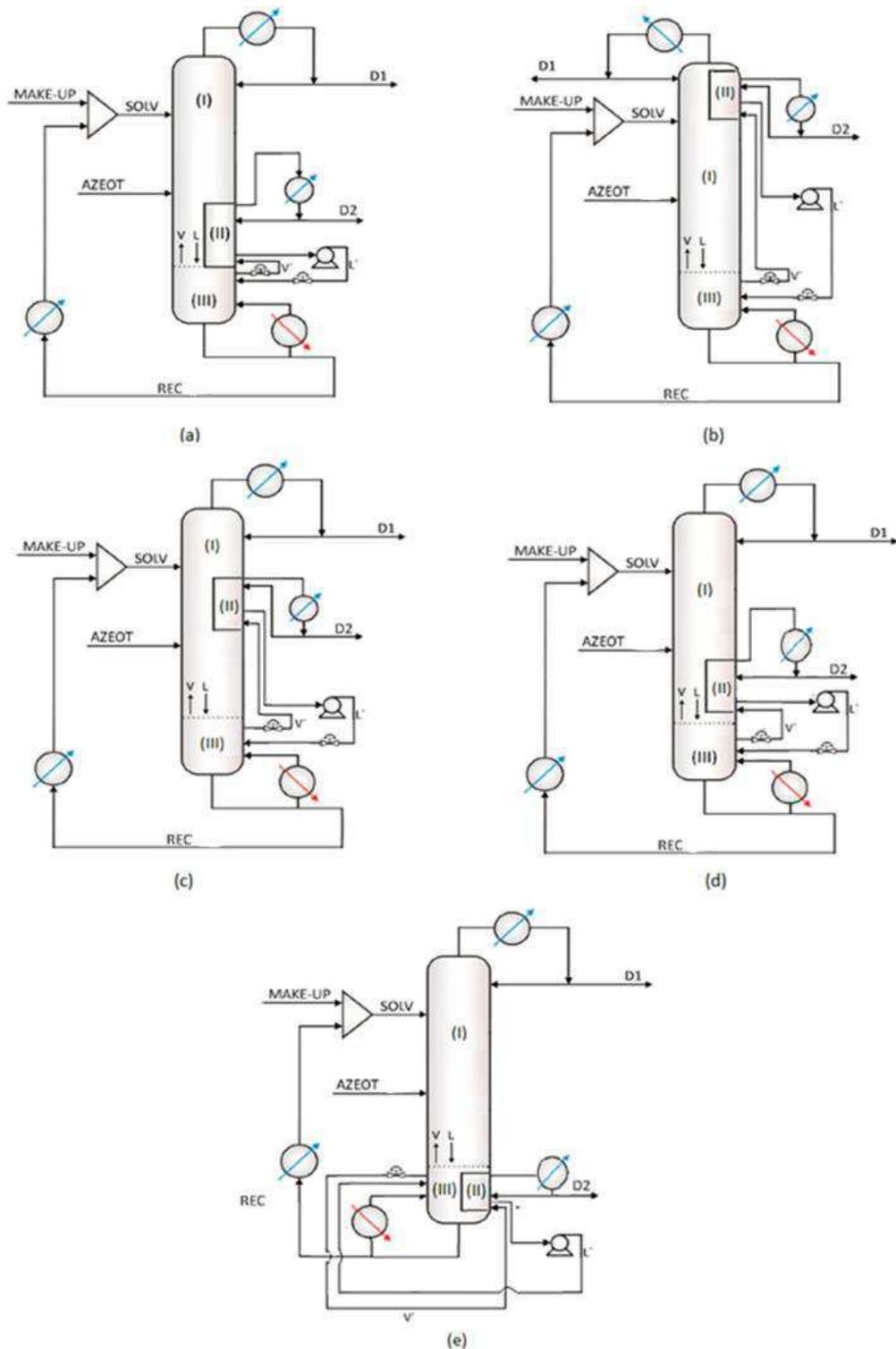


Figura 16 – Posicionamento da parede divisória em uma DWC: (a) caso I; (b) caso II; (c) caso III; (d) caso IV; (e) caso V.

A Tabela 15 traz as principais informações para as três misturas avaliadas, as quais estão de acordo com as condições definidas na literatura usada como referência.

Tabela 15 – Informações para os casos base.

Parâmetros	ETANOL/ ÁGUA		CICLOHEXANO/ BENZENO		ACETONA/ METANOL	
	Região	Região	Região	Região	Região	Região
	I+III	II	I+III	II	I+III	II
Número de estágios	34	5	57	10	37	17
Pressão, atm	2		2		1	
Alimentação de azeótropo, kmol/h	100		1000		540	
Temperatura de Alimentação de azeótropo, K	351		353,15		320	
Fração molar do azeótropo na corrente de alimentação	0,85		0,75		0,5	
Fração molar do solvente na corrente de <i>make-up</i>	1		1		1	
Pureza molar do componente mais volátil no topo da coluna (x_{comp1}^D)	0,995	0,995	0,993	0,998	0,994	0,995
Fração molar de recuperado do componente mais volátil no destilado (Rec_{comp1}^{D1})	0,9999	-	0,995	-	0,9999	-
Teor de solvente no prato de alimentação do solvente (x_{sol}^{NFSOL})	0,6	-	0,8	-	0,57	-

Inicialmente, foram realizadas simulações da DWC sem considerar a troca térmica que ocorre ao longo da parede divisória, ou seja, considerando-se a existência de um isolamento térmico na referida parede. Esta configuração foi chamada de coluna de parede dividida termicamente isolada (DWC-TI); em seguida acrescentou-se correntes de energia conectando os dois lados da parede, bem como a mudança no posicionamento da parede divisória.

A posição da parede ao longo da coluna é definida pelas correntes térmicas para cada caso. É importante enfatizar que os sistemas escolhidos possuem paredes divisórias com diferentes tamanhos. Observa-se na Tabela 15 que o sistema etanol/água possui apenas 5 estágios na região de recuperação, enquanto ciclohexano/benzeno possui 10 e acetona/metanol possui 17. Esta escolha tem como objetivo analisar se o comprimento da parede divisória também influencia no desempenho da coluna. Os estágios definidos para as correntes térmicas para todos os casos estudados encontram-se nas Figuras 17, 18 e 19.

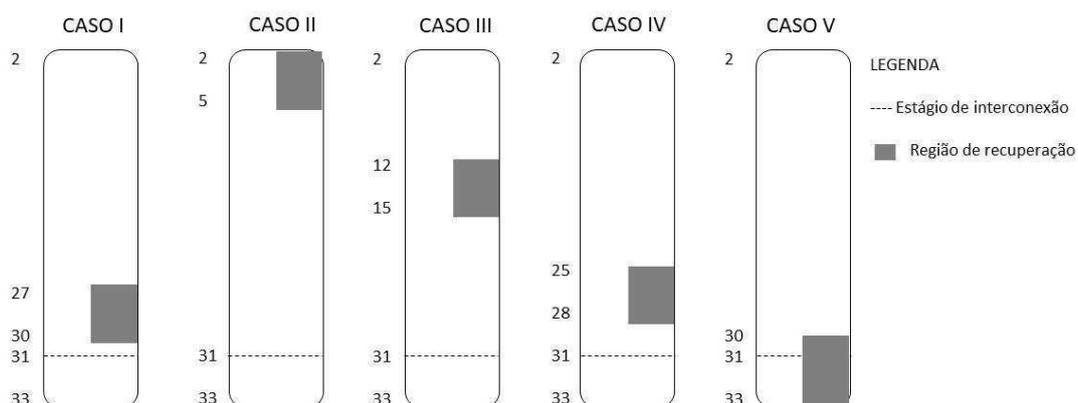


Figura 17 – Posicionamento da parede divisória ao longo da coluna para a mistura etanol/água.

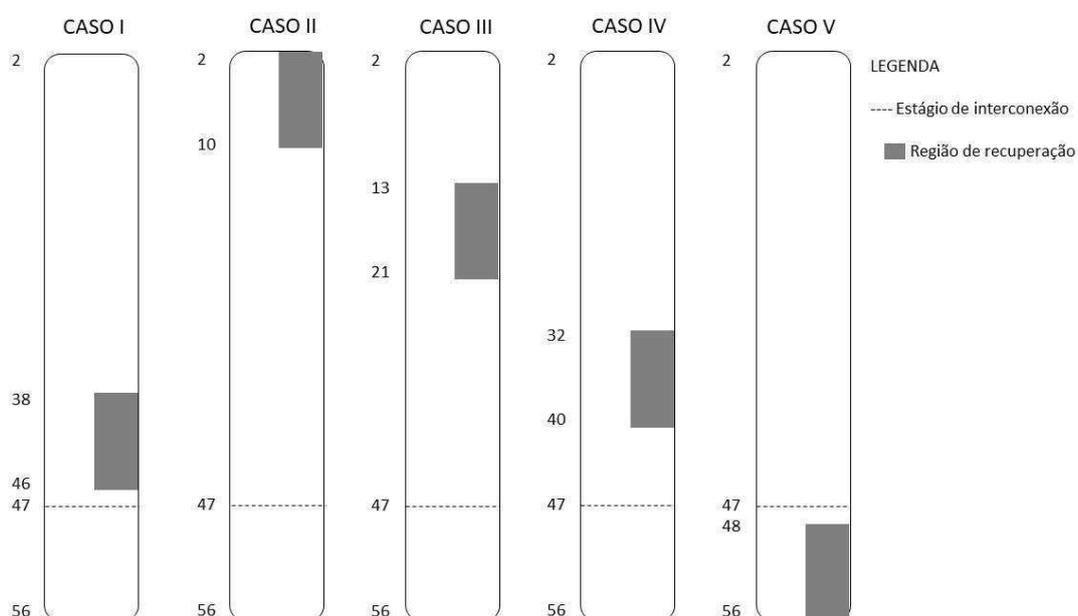


Figura 18 – Posicionamento da parede divisória ao longo da coluna para a mistura ciclohexano/benzeno.

Para o caso da mistura acetona/metanol, devido ao maior número de estágios na região de recuperação, o procedimento de posicionamento da parede foi realizado de maneira um pouco diferente. O caso I está conforme a Figura 16; no entanto, para a análise seguinte, foi necessário englobar as regiões de retificação e extrativas em um único caso, ou seja, o segundo caso estudado englobou os Casos II e III da Figura 16 em um único, chamado de Caso II.2. E a última análise englobou toda a região de exaustão, de modo que os Casos IV e V tornaram-se único, chamado de Caso IV.2.

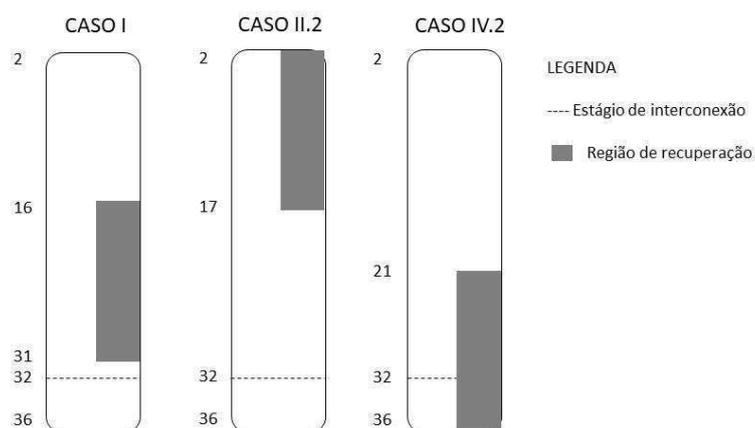


Figura 19 – Posicionamento da parede divisória ao longo da coluna para a mistura acetona/metanol.

4.2 Estudos de Caso

4.2.1 Etanol / Água / Etilenoglicol

Para este sistema, adotou-se como referência as especificações utilizadas no trabalho de Cordeiro et al. (2017), conforme apresentado na Tabela 15, enquanto a Tabela 16 apresenta a comparação entre os resultados obtidos para as principais variáveis de decisão.

Na Tabela 16, além do TAC e do SEC, também são apresentados os resultados obtidos para o custo total do investimento (TIC), o custo operacional (TOC), as razões de refluxo da região extrativa (R1) e de recuperação (R2), as cargas térmicas do refeedor (Q_R), dos condensadores (Q_{C1} e Q_{C2}) e do resfriador da corrente de reciclo (Q_{HE}), a vazão de alimentação do solvente (S), a quantidade de calor transferida através da divisória em ambos os sentidos ($\sum Q(+)$) e ($\sum Q(-)$), bem como o somatório total da quantidade de calor transferida ($\sum Q_{TOTAL}$).

A partir dos resultados apresentados na Tabela 16, é possível perceber que a transferência de calor através da parede divisória é desprezível em relação à carga térmica do *reboiler*; um resultado que se reflete no TAC e no SEC.

A configuração que apresentou o menor valor do TAC foi o Caso IV. Este caso também apresentou os menores valores de TIC, TOC, SEC e carga térmica do refeedor. É possível observar que o fluxo de calor entre os estágios ocorreu apenas no sentido positivo neste caso. Já o Caso V apresentou comportamento contrário e obteve o maior valor do TAC. No

entanto, comparando-se os valores do TAC do melhor e pior resultado, observamos que a diferença foi de apenas 0,26% entre eles. O Caso IV está ilustrado na Figura 20, na qual observa-se as variáveis obtidas para o caso que apresentou levemente menor valor do TAC.

Tabela 16 – Resultados comparativos entre os casos estudados para mistura etanol/água.

	CASO DWC-TI	CASO I	CASO II	CASO III	CASO IV	CASO V
TIC (US\$/ano)	165.051	165.033	165.043	165.020	164.992	165.145
TOC (US\$/ano)	600.306	600.071	600.231	599.922	599.674	601.503
TAC (US\$/ano)	765.358	765.104	765.273	764.942	764.666	766.648
SEC (kW/kmol)	22,07	22,06	22,06	22,05	22,04	22,11
Q_R (kW)	1.885,06	1.884,31	1.884,80	1.883,83	1.883,07	1.888,86
Q_{C1} (kW)	-1.360,49	-1.360,51	-1.363,74	-1.361,53	-1.360,52	-1.360,48
Q_{C2} (kW)	-190,71	-190,31	-187,97	-188,63	-189,11	-192,76
Q_{HE} (kW)	-326,88	-326,89	-327,24	-327,72	-326,90	-326,87
R1	0,4618	0,4619	0,4653	0,4630	0,4619	0,4618
R2	0,1424	0,1400	0,1260	0,1300	0,1328	0,1547
S (kmol/h)	53,60	53,60	53,66	53,74	53,61	53,60
Σ Q(+) (kW)	-	0,821	3,852	3,096	2,047	0
Σ Q(-) (kW)	-	-0,046	0	0	0	-3,779
Σ Q_{TOTAL} (kW)	-	0,775	3,852	3,096	2,047	-3,779

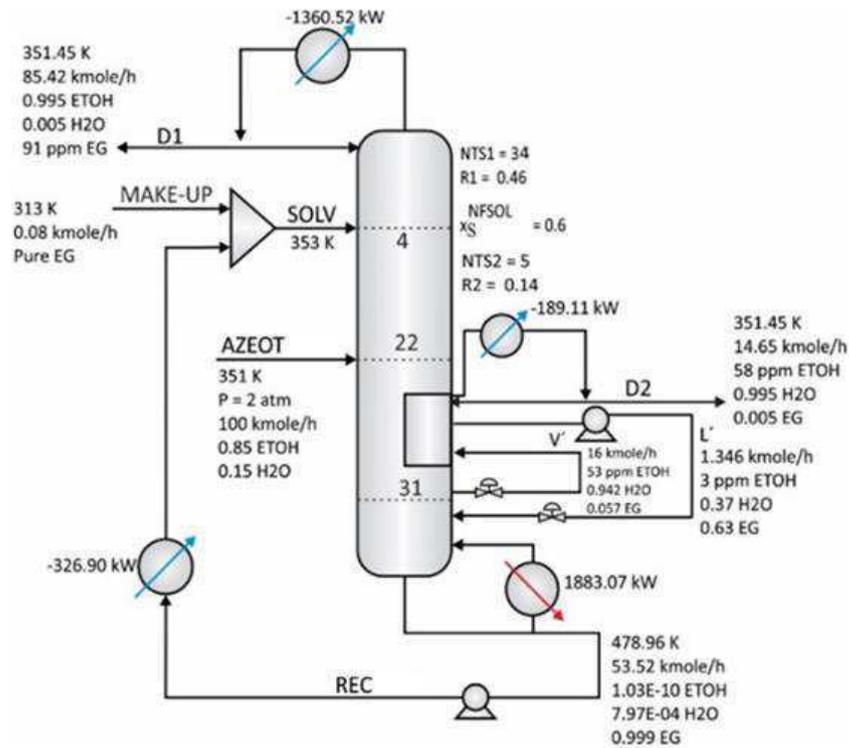


Figura 20 – PFD da configuração do Caso IV (Mistura etanol/água).

Outra maneira de avaliar o efeito da transferência de calor através da parede divisória é por meio do perfil de temperatura. A Figura 21 apresenta o perfil de temperatura para os Casos IV e V. De acordo com a Figura 21, fica explícito o sentido da transferência de calor da região de recuperação para a região extrativa no Caso IV, enquanto que para o Caso V, observa-se que a transferência de calor se dá no sentido contrário. Entretanto, mesmo havendo uma diferença de temperatura significativa entre os lados da parede, a quantidade de calor trocada e a direção do fluxo não resultou em variação significativa nos valores do TAC e SEC, quando comparados a configuração DWC-TI.

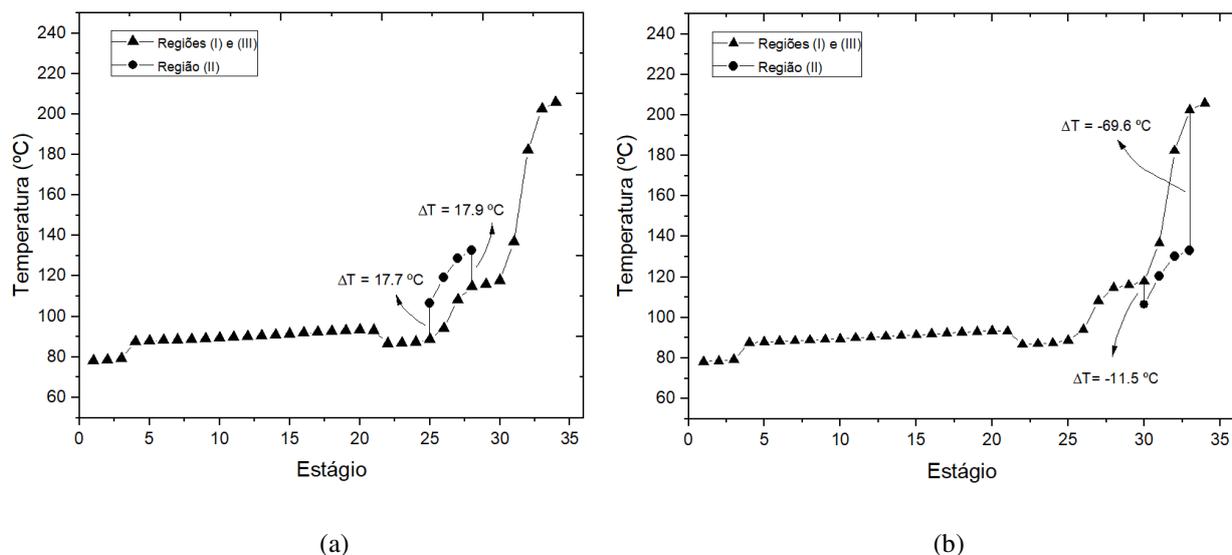


Figura 21 – Perfil de temperatura da DWC para os Casos IV (a) e V (b) utilizando a mistura de etanol/água.

4.2.2 Ciclohexano / Benzeno / Furfural

Para este sistema, adotou-se como referência as especificações utilizadas no trabalho de Cordeiro et al. (2017), conforme apresentado na Tabela 15.

A Tabela 17 apresenta os resultados obtidos para as principais variáveis de decisão, para esta mistura. É possível observar novamente que a transferência de calor líquida através da parede divisória é desprezível em relação à carga térmica do revedor, refletindo diretamente no TAC e no SEC. Além disso, observa-se que o Caso II foi o que apresentou o maior valor do TAC e o Caso DWC-TI o menor. A diferença do TAC entre estes casos foi de aproximadamente 2%.

Para esta mistura, o caso com melhor resultado foi o DWC-TI, portanto a transferência térmica influenciou negativamente na performance desta coluna. No entanto, esta influência foi muito pequena. O Caso DWC-TI está ilustrado na Figura 22, na qual pode-se observar as variáveis obtidas para o caso que apresentou levemente os menores valores de TAC e de SEC.

Tabela 17 – Resultados comparativos entre os casos estudados para mistura ciclohexano/benzeno.

	CASO DWC-TI	CASO I	CASO II	CASO III	CASO IV	CASO V
TIC (US\$/ano)	1.585.292	1.585.782	1.594.285	1.585.481	1.585.790	1.588.116
TOC (US\$/ano)	3.891.271	3.896.079	3.986.863	3.893.027	3.896.397	3.919.241
TAC (US\$/ano)	5.476.564	5.481.861	5.581.148	5.478.508	5.482.187	5.507.357
SEC (kW/kmol)	89,82	89,93	91,71	89,92	89,99	90,52
Q_R (kW)	22.511,28	22.539,10	23.064,20	22.521,45	22.540,95	22.673,11
Q_{C1} (kW)	-5.604,79	-5.604,61	-5.774,15	-5.597,26	-5.604,06	-5.604,29
Q_{C2} (kW)	-8.647,26	-8.674,85	-8.648,10	-8.672,53	-8.667,57	-8.798,92
Q_{HE} (kW)	-8.300,27	-8.300,61	-8.686,29	-8.292,51	-8.310,13	-8.310,79
R1	1,6862	1,6861	1,7582	1,6844	1,6877	1,6878
R2	0,3464	0,3507	0,3432	0,3501	0,3493	0,3697
S (kmol/h)	1.947,33	1.947,24	2.038,62	1.945,40	1.949,55	1.949,69
$\Sigma Q(+)$ (kW)	-	0,439	20,550	0	0,883	0
$\Sigma Q(-)$ (kW)	-	-27,847	-0,025	-26,043	-22,130	-133,947
ΣQ_{TOTAL} (kW)	-	-27,408	20,525	-26,043	-21,247	-133,947

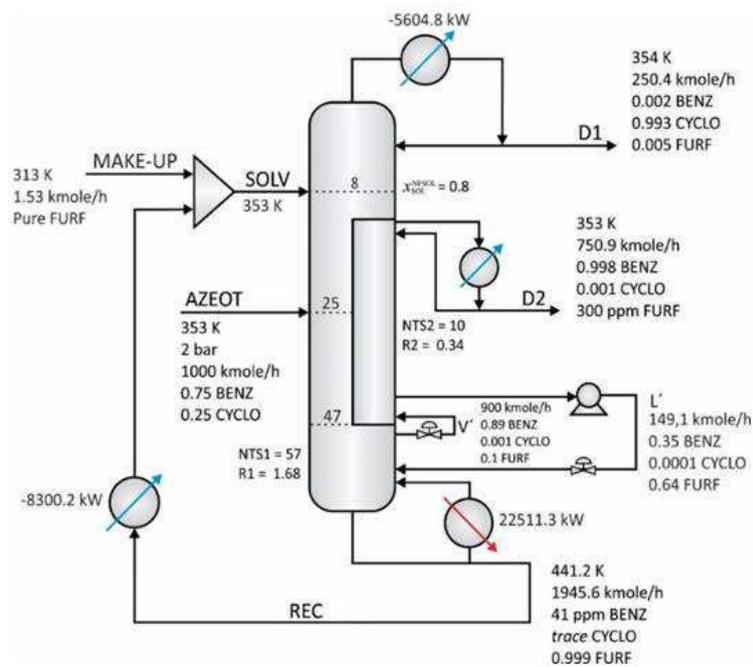
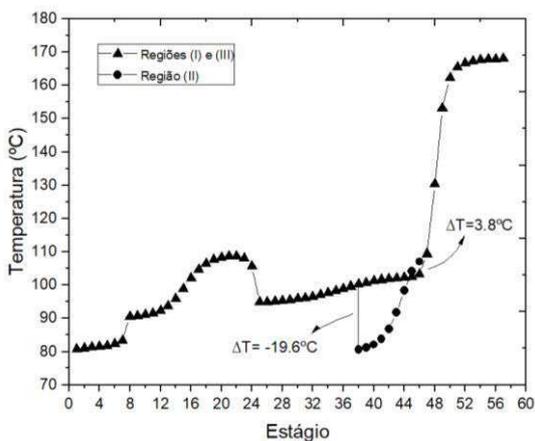
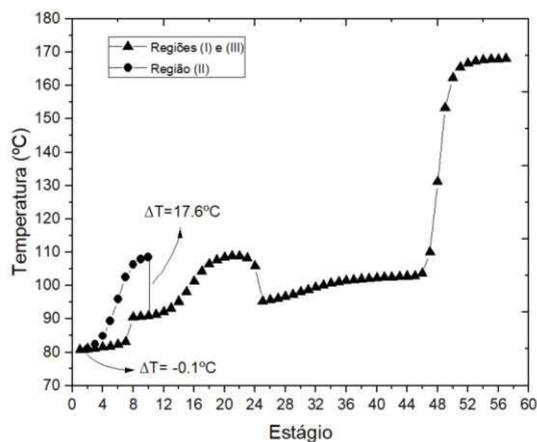


Figura 22 – PFD da configuração DWC-TI do sistema ciclohexano/benzeno/furfural.

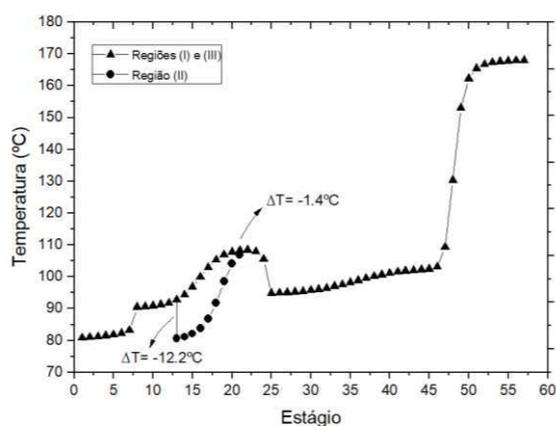
Ao avaliar todos os perfis de temperatura na Figura 23, é possível observar que a maioria das temperaturas dos estágios da seção de recuperação estão abaixo da temperatura do estágio correspondente àquela da seção de extração, exceto no Caso II. Em relação à direção do fluxo de calor, este sistema apresentou um comportamento contrário ao da mistura etanol/água. Enquanto o melhor caso da mistura etanol/água teve uma direção de fluxo de calor da área de recuperação para a área de extração, essa mesma direção foi observada no pior caso do sistema ciclohexano/benzeno. Portanto, não se pode concluir que existe uma direção melhor para o fluxo de calor.



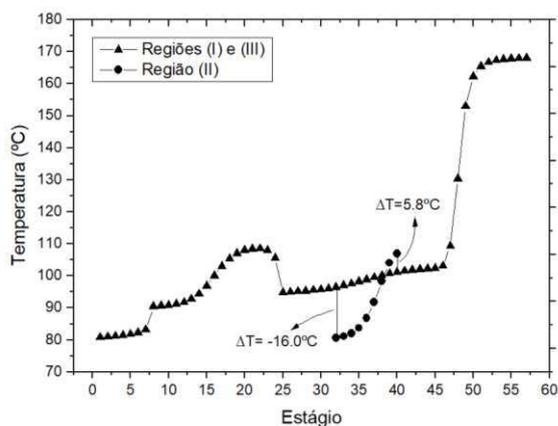
(a)



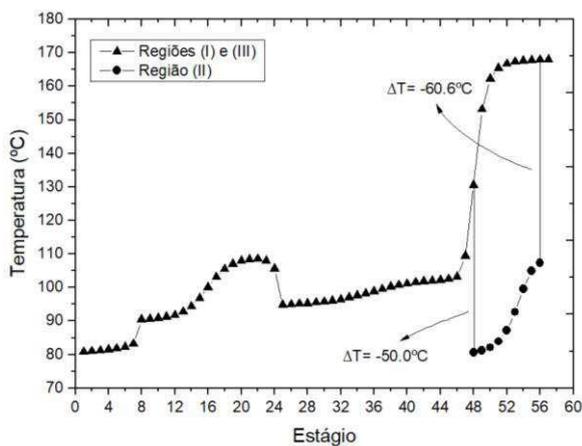
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 23 – Perfil de temperatura da DWC para os (a) Caso I (b) Caso II (c) Caso III (d) Caso IV (e) Caso V utilizando a mistura de ciclohexano/benzeno.

4.2.3 Acetona / Metanol / DMSO

O estudo em torno deste caso usou como referência as especificações utilizadas no trabalho de Wu et al. (2013), onde foi realizada a otimização do ponto de vista operacional proposto por Figueirêdo et al. (2015a, 2015b) e chegou-se a configuração apresentada na Tabela 15.

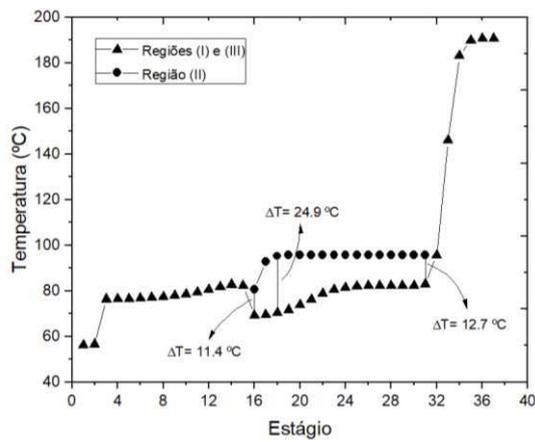
A Tabela 18 mostra os principais resultados obtidos, onde observa-se que os números mostram variações pouco significativas dos valores de SEC e TAC para as configurações estudadas, quando comparadas ao sistema DWC-TI. Mesmo com uma parede divisória maior, ou seja, com mais estágios, a transferência de calor não mostrou uma influência significativa nos valores do TAC e SEC. Para este sistema, a configuração do Caso I apresentou os menores valores de TAC e SEC enquanto o Caso IV.2 apresentou os piores valores. Entretanto, a diferença de valor do TAC entre o melhor e o pior caso foi de apenas 0,25%.

Tabela 18 – Resultados comparativos entre os casos estudados para mistura acetona/metanol.

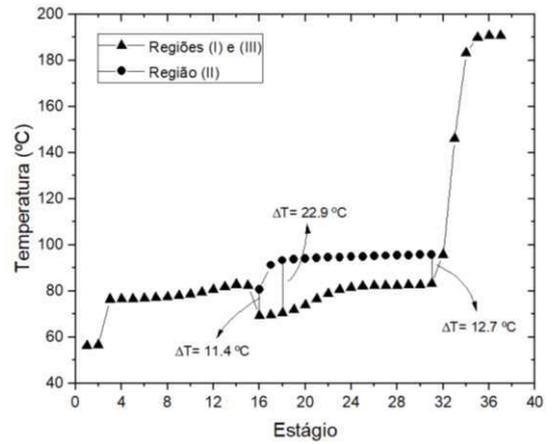
	CASO DWC-TI	CASO I	CASO II.2	CASO IV.2
TIC (US\$/ano)	697.021	696.529	696.893	697.192
TOC (US\$/ano)	3.616.252	3.608.648	3.614.959	3.618.958
TAC (US\$/ano)	4.313.272	4.305.176	4.311.852	4.316.150
SEC (kW/kmol)	41,82	41,73	41,80	41,85
Q_R (kW)	11.358,43	11.334,55	11.354,37	11.366,92
Q_{C1} (kW)	-5.019,19	-5.020,02	-5.031,80	-5.019,37
Q_{C2} (kW)	-2.847,00	-2.821,22	-2.820,11	-2.855,10
Q_{HE} (kW)	-3.316,98	-3.318,01	-3.327,21	-3.317,21
R1	1,2397	1,2401	1,2453	1,2398
R2	0,0518	0,0423	0,0419	0,0548

	CASO DWC-TI	CASO I	CASO II.2	CASO IV.2
S (kmol/h)	537,87	538,04	539,52	537,90
$\Sigma Q(+)$ (kW)	-	26,893	28,447	17,820
$\Sigma Q(-)$ (kW)	-	0	0	-25,745
ΣQ_{TOTAL} (kW)	-	26,893	28,447	-7,925

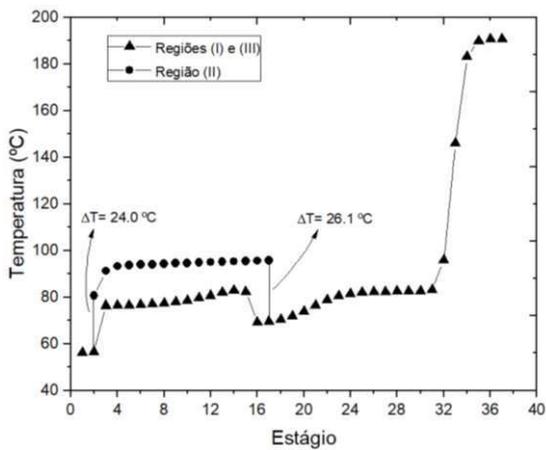
A Figura 24 mostra o perfil de temperatura ao longo da coluna para todos os casos. Semelhante a mistura de etanol/água, este sistema apresentou resultados positivos quando o fluxo de calor ocorreu em direção à coluna de recuperação para a coluna de extração, e piores resultados quando o fluxo de calor ocorreu na direção oposta. Além disso, pode-se observar uma ligeira aproximação entre as curvas ao comparar o Caso DWC-TI e o Caso I. Observa-se uma diminuição média de 5,5% na variação de temperatura quando comparados, já que a diferença de temperatura média entre os lados no caso DWC-TI foi de 16,5°C; essa média diminuiu para 15,6°C no caso I. Essa diferença não foi observada nos extremos da coluna de recuperação, como pode ser visto na Figura 24 (a) e (b), mas a diminuição foi principalmente apresentada ao redor do estágio 18 com uma diminuição de aproximadamente 8% em temperatura. A Figura 25 mostra as variáveis obtidas para o Caso I que apresentou o menor valor de TAC.



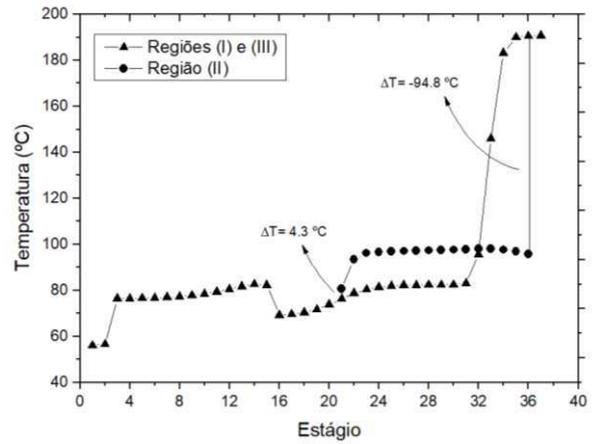
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 24 – Perfil de temperatura da DWC para os Casos (a) DWC-TI (b) Caso I (c) Caso II.2 e (d) Caso IV.2 utilizando a mistura acetona/metanol.

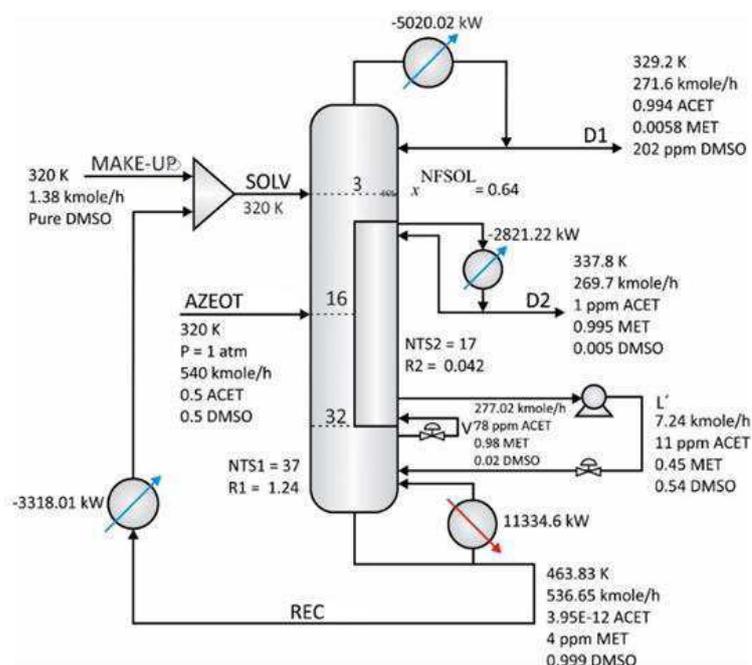


Figura 25 – PFD da configuração do Caso I do sistema acetona/metanol/DMSO.

4.3 Conclusões

Neste capítulo foi analisada a influência da troca térmica através da parede divisória de DWC aplicada ao processo de destilação extrativa, sobre o consumo energético e do custo anual total.

Para os sistemas químicos avaliados, onde o solvente possui alto ponto de ebulição e que é o caso mais comum da destilação extrativa, observou-se variações pouco significativas do SEC e o TAC ao se considerar a troca térmica através da parede divisória. Uma indicação explícita e quantitativa de que, independentemente da posição da parede, da direção do fluxo de calor trocado, e do tamanho da parede divisória, o fenômeno de transferência de calor ao longo da parede divisória da DWC é praticamente desprezível.

Dessa forma, a transferência de calor através da parede divisória, bem como a sua localização, não são fatores decisivos no projeto da DWC extrativa, o que representa liberdade em termos de investimento e condição operacional.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Capítulo 5 – Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Esta tese teve como objetivo estudar e entender melhor o funcionamento das colunas com parede dividida na destilação extrativa, implementar estratégias que possam melhorar o procedimento de otimização deste equipamento, analisar o efeito das trocas térmicas ao longo da parede divisória e avaliar se esta realmente é uma alternativa promissora para a destilação extrativa.

As principais conclusões deste trabalho foram:

- O procedimento de otimização não convencional proposto apresentou uma melhor eficiência como pôde ser observado pelo comparativo com os trabalhos da literatura e conseguiu chegar a um ótimo global na região analisada.
- Constatou-se que a DWC não se apresentou muito atrativa para a destilação extrativa em termos econômicos.
- Independentemente da posição da parede e do sentido do fluxo de calor trocado, o fenômeno de transferência de calor ao longo da parede divisória da DWC é desprezível.
- A transferência de calor através da parede divisória, bem como a sua localização, não são fatores decisivos no projeto da DWC extrativa, o que representa liberdade em termos de investimento e condição operacional.

Apesar da coluna de parede dividida parecer ser uma tecnologia muito promissora, ela não apresentou resultados muitos satisfatórios na destilação extrativa quando comparada a configuração convencional. Portanto, como sugestão para trabalhos futuros, poderia ser avaliado se a DWC é uma boa alternativa para sistemas reativos, pois segundo Yildirim et al (2011) ainda não existe DWC reativa reportada na literatura.

Além disso, há promessas de que as colunas com parede dividida proporcionam grandes reduções no consumo de energia para separações de misturas multicomponentes que não formam azeótropos (Isopescu et al., 2008; Long e Lee, 2013b; Kiss e Suszwalak, 2012).

Portanto, seria interessante validar esses resultados em uma planta piloto e confirmar os resultados simulados.

Referências Bibliográficas

ASPRION, N.; KAIBEL, G. Dividing wall columns: Fundamentals and recent advances. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v.49, pp. 139-146, 2010.

AURANGZEB, M.; JANA, A.K. Dividing Wall Column: Improving Thermal Efficiency, Energy Savings and Economic Performance. **Applied Thermal Engineering**, 2016.

AURANGZEB, M.; JANA, A. K. Pressure-swing dividing wall column with multiple binary azeotropes: Improving energy efficiency and cost savings through vapor recompression. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2018.

BAO, B.; NG, D. K. S.; TAY, D. H.; JIMÉNEZ-GUTIÉRREZ, A; EL-HALWAGI, M. A shortcut method for the preliminary synthesis of process-technology pathways: An optimization approach and application for the conceptual design of integrated biorefineries. **Computers & Chemical Engineering**, v. 35, n. 8, p. 1374-1383, 2011.

BLACK, C.; DITSLER, D.; Dehydration of Aqueous Ethanol Mixtures by Extractive Distillation, **Advances in Chemistry**, v 115, p.1-15, 1974.

BRAVO-BRAVO, C; HERNAÁNDEZ, J.G.S.; ANTONIO, C.G.; DURÁN, A.L.; PETRICIOLET, A.B.; RAMÍREZ, A.B. Extractive Dividing Wall Column: Design and Optimization. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 49, pp. 3672-3688, 2010.

BRITO, K. D.; CORDEIRO, G. M.; FIGUEIRÊDO, M. F.; VASCONCELOS, L. G. S.; BRITO, R. P. Economic Evaluation of Energy Saving Alternatives in Extractive Distillation Process. **Computers & Chemical Engineering**. 2016.

BRÜGGEMANN, S. AND MARQUARDT, W. Shortcut methods for nonideal multicomponent distillation: 3. Extractive distillation columns. **AIChE Journal**, v. 50, n. 6, p. 1129-1149, 2004.

CABALLERO, J. Logic hybrid simulation-optimization algorithm for distillation design. **Computers & Chemical Engineering**, v. 72, p. 284-299, 2015.

CORDEIRO, G.M.; FIGUEIRÊDO, M.F.; RAMOS, W.B.; SALES, F.A.; BRITO, K.D.; BRITO, R.P. Systematic Strategy for Obtaining a Dividing-Wall Column Applied to an Extractive Distillation Process. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2017.

DAI, X., YE, Q., QIN, J., YU, H., SUO, X., LI, R. Energy-Saving Dividing-Wall Column Design And Control For Benzene Extraction Distillation Via Mixed Entrainer. **Chemical Engineering and Processing**. v. 100, pp. 49-64, 2016.

DEJANOVIC, I.; MATIJASEVIC LJ.; OLUJI, Z. Dividing Wall Column - A Breakthrough Towards Sustainable Distilling. **Chemical Engineering and Processing**. v. 49, pp. 559–580, 2010.

DELGADO, R. D.; HERNÁNDEZ, S.; MUÑOZ, F. O.; HERNÁNDEZ, J. G.; MONTOYA, J. C. From Simulation Studies to Experimental Tests in a Reactive Dividing Wall Distillation Column. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 855-862, 2012.

DELGADO-DELGADO, R.; HERNÁNDEZ, S.; BARROSO-MUNÓZ, F.O.; SEGOVIA-HERNÁNDEZ, J. G.; RICO-RAMÍREZ, V. Some operational aspects and applications of dividing wall columns: energy requirements and carbon dioxide emissions. **Clean Techn Environ Policy**, 2014.

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

DUNNEBIER, G.; PANTELIDES, C. C. Optimal Design of Thermally Coupled Distillation Columns. **Industrial Engineering Chemical and Research**, v. 38, p. 162-176, 1999.

DWIVEDI, D.; HALVORSEN, I. J.; SKOGESTAD, S. Control structure selection for four-product Petlyuk column. **Chemical Engineering and Processing**, v.67, p.49– 59, 2013.

EHLERS, C., SCHRODER, M., FIEG, G. Influence of Heat Transfer Across The Wall Of Dividing Wall Columns On Energy Demand. **AIChE Journal**. v. 61, pp. 1648–1662, 2015.

FANG, J.; ZHAO, H.; QI, J.; LI, C.; QI, J.; GUO, J. Energy Conserving Effects of Dividing Wall Column. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 23, 934-940, 2015.

FENG, S.; Y, Q.; XIA, H.; LI, R.; SUO, X. Integrating a vapor recompression heat pump into a lower partitioned reactive dividing-wall column for better energy-saving performance. **Chemical Engineering Research and Design**, v.125, p. 204–213, 2017.

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

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

GIL, I. D.; UYAZÁN, A. M.; AGUILAR, J. L.; RODRÍGUEZ, G. and CAICEDO, L. A. Separation of ethanol and water by extractive distillation with salt and solvent as entrainer: process simulation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 01, p. 207 - 215, 2008.

GIL, I. D.; BOTÍA, D.C.; ORTIZ, P.; SÁNCHEZ, O.F. Extractive Distillation of Acetone/Methanol Mixture Using Water as Entrainer. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.48, p.4858-4865, 2009.

GIL, I. D.; GOMES, J. M.; RODRIGUEZ, G. Control of an Extractive Distillation Process to Dehydrate Ethanol Using Glycerol. **Computers and Chemical Engineering**, v. 39, p. 129-142, 39 2012.

GRASSI, V. G. **Process design and control of extractive distillation**. In *Practical Distillation Control*; Van Nostand Reinhold Press: New York, 1992: pp 370-404.

GUTIÉRREZ-GUERRA, R., SEGOVIA-HERNÁNDEZ, J. G. AND HERNÁNDEZ, S. Reducing energy consumption and CO₂ emissions in extractive distillation, **Chemical Engineering Research and Design**, v.87, n.2, pp. 145-152, 2009.

HERNÁNDEZ, S.; JIMÉNEZ, A. Design of Energy-Efficient Petlyuk Systems. **Computers and Chemical Engineering**, v. 23, p. 1005-1010, 1999.

HERNÁNDEZ, S.; PECH, S. P., JIMÉNEZ, A.; RAMÍREZ, V. R. Energy Efficiency of an Indirect Thermally Coupled Distillation Sequence. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.81, 2003.

HERNÁNDEZ, J. G.; HERNÁNDEZ, E. A.; MUÑOZ, J. A.; HERNÁNDEZ, S.; JIMÉNEZ, A. Control Properties And Thermodynamic Analysis of Two Alternatives Coupled Distillation with Side Columns. **Chemical & Biochemical Engineering Quarterly**, v. 19, p. 325-332, 2005.

HUANG, S.; LI, W.; Li, Ye; MA, J.; SHEN, C.; XU, C. Process Assessment of Distillation Using Intermediate Entrainer: Conventional Sequences to the Corresponding Dividing-Wall Columns. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 55, pp.1655-1666, 2016.

ISOPESCU, R.; WOINAROSCHY, A.; DRAGHICIU, L. Energy reduction in a divided wall distillation column, **Revista de Chimie**, v.59, p. 812–815, 2008.

JING, F.; YUQI, H.; CHUNLI, L. Energy-Saving Mechanism in Heat Transfer Optimization of Dividing Wall Column. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 52, 18345-18355, 2013.

KAIBEL, G.; STROEZEL, M.; RHEUDE, U. Dividing Wall Column for Continuous Fractionation of Multicomponent Mixtures By Distillation. US Pat. 5.914.012, 22 jun. 1999.

KAIBEL G, MILLER C, STROEZEL M, WATZDORF R VON, JANSEN H. Industrieller Einsatz von Trennwandkolonnen und Thermisch Gekoppelten Destillationskolonnen. **Chemie Ingenieur Technik**. v. 76, pp. 258-263, 2004.

KAIBEL, B.; JANSEN, H.; ZICH, E.; OLUJIC, Z. Unfixed dividing wall technology for packed and tray distillation columns, Distillation & Absorption, **Industrial Chemical Engineering**, London, England, pp.252-266, 2006.

KAMINSKI W.; MARSZALEK W. J., CIOLKOWSKA, A. Renewable energy source—Dehydrated ethanol. **Chemical Engineering Journal**, v.135, p. 95–102, 2008.

KISS, A. A., BILDEA, C. S. A control perspective on process intensification in dividing-wall columns. **Chemical Engineering and Processig**, v. 50, pp. 281-292, 2011.

KISS, A. A., SUSZWALAK, D. J. P. C. Enhanced Bioethanol Dehydration By Extractive And Azeotropic Distillation In Dividing-Wall Columns. **Separation and Purification Technology**, v. 86, pp. 70-78, 2012.

KNAPP, J. P.; DOHERTY, M. F. Minimum Entrainer Flows for Extractive Distillation: A bifurcation Theoretic Approach. **AIChE Journal**, pp. 243–268, 1994.

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

LANGSTON, P.; HILAL, N.; SHINGFIELD, S.; WEBB, S. Simulation and optimisation of extractive distillation with water as solvent. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v.44, n. 3, p. 345-351, 2005.

LEE, F.; PAHL, R. H. Solvent Screening Study And Conceptual Extractive Distillation Process To Produce Anhydrous Ethanol From Fermentation Broth. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 24, p. 168-172, 1985.

LEI, Z.; LI, C.; CHEN, B. Extractive Distillation: A Review. **Separation and purification reviews**, v.32, n.2, p.121-213, 2003.

LEI, Z.; CHEN, B.; Equilibrium-Based Separation Technologies: Part II. **Separation and Purification Technologies in Biorefineries**, First Edition, 2013.

LESTAK, F.; SMITH, R.; DHOLE, V.R. Heat transfer across the wall of dividing wall columns. **Chemical Engineering Research and Design**, 72, 639-644, 1994.

LI, R.; YE, Q.; SUO, X.; DAI, X.; YU, H.; FENG, S.; XIA, H. Improving the performance of heat pump-assisted azeotropic dividing wall distillation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2016.

LING, H.; LUYBEN, W.L. Temperature Control of the BTX divided-wall column. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, pp. 189-203, 2009.

LONG, N.V.D.; LEE, M. Optimal Retrofit Design of Extractive Distillation to Energy Efficient Thermally Coupled Distillation Scheme. **AIChE Journal**, v. 59, pp.1175-1182, 2013.

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

LUYBEN, W.L. Comparison of Extractive Distillation and Pressure-Swing Distillation for Acetone-Methanol Separation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v.47, pp. 2696-2707. 2008.

LUYBEN, W. L.; CHIEN, I. C. **Design and Control of Distillation Systems for Separation Azeotropes**. New Jersey: Wiley, 2010.

LUYBEN, W.L. Comparison of Extractive Distillation and Pressure-Swing Distillation for Acetone/Chloroform Separation. **Computers and Chemical Engineering**. v. 50. pp. 1-7. 2012.

LUYBEN, W. L. **Distillation Design And Control Using Aspen Simulation**. New Jersey: Wiley, 2013.

LUYBEN, W.L. Control Comparison of Conventional and Thermally Coupled Ternary Extractive Distillation Processes. **Chemical Engineering Research and Design**. 2015.

LUYBEN, W.L. Control Comparison of Conventional and Thermally Coupled Ternary Extractive Distillation Process. **Chemical Engineering Research and Design**. 2016a.

LUYBEN, W. L. Control of an azeotropic DWC with vapor recompression. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 109, p 114-124, 2016b.

MÁRQUEZ, C.; SEGOVIA, J.; HERNÁNDEZ, S.; ERRICO, M.; RONG, R. Dynamic Behavior of Alternative Separation Processes for Ethanol Dehydration by Extractive Distillation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 52, pp 17554-17561, 2013.

MCKETTA, J. J. **Unit Operations Handbook**. Volume 1- Mass Transfer. Marcel Dekker, Inc, 1993.

MIDORI, S.; ZHENG, S.N.; YAMADA, I. Azeotropic distillation process with vertical divided-wall column. **Kagaku Kogaku Ronbunshu**. V. 27, pp. 756–760, 2001.

MONRO, D.A. Fractionating apparatus and method of fractionation, US-Patent-No.2134882 (1938)

NARVAES-GARCIA, A.; ZAVALA-LORIA J.; VILCHHIZ-BRAVO, L; ROCHA-URIBE J. Performance Indices to Design a Multicomponent Batch Distillation Column Using a Shortcut Method. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 2, p. 595-608, 2015.

NIGGEMANN, G.; HILLER, C.; FIEG, G. Experimental and Theoretical Studies of a Dividing-Wall Column Used for the Recovery of High-Purity Products. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 49, 6566-6577, 2010.

OJEDA, M.; HERNÁNDEZ, J.; HERNÁNDEZ, S.; AGUIRRE, A.; KISS, A. Design and Optimization of an Ethanol Dehydration Process Using Stochastic Methods. **Separation and Purification Technology**, v. 105, p. 90–97, 2013.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W. **Perry's Chemical Engineering Handbook**. 7th ed. New York: McGraw-Hill, 1999.

RAMÍREZ, N.; JIMÉNEZ, A. Two Alternatives to Thermally Coupled Distillation Systems with Side Columns **AIChE Journal**, v. 50, 2004.

SCHULTZ, M.A.; O'BRIEN, D.E.; HOEHN, R.K.; LUEBKE, C.P.; STEWART, D.G. Innovative flow schemes using dividing wall columns. 16th European Symposium of Computer Aided Process Engineering, Elsevier, Garmish-Partenkirchen, Germany, pp. 695–700. 2006.

SEADER, J. D.; HENLEY, E.J.; ROPER, D.K. **Separation Process Principles**. Third edition, New York: Wiley, 2011.

SHI, L.; HUANG, K.; WANG, S. J.; YU, J.; YUAN, Y.; CHEN, H.; WONG, D. S. H. Application of Vapor Recompression to Heterogeneous Azeotropic Dividing-Wall Distillation Columns. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 54, 11592-11609, 2015.

SMITH, R. **Chemical Process Design And Integration**. Chichester: Wiley; 2005.

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

SUPHANIT, B.; BISCHERT, A.; NARATARUKSA, P. Exergy Loss Analysis of Heat Transfer Across the Wall of The Dividing-Wall Distillation Column, 32, 2121-2134, 2007.

TAVAN, Y., SHAHHOSSEINI, S., HOSSEINI, S. H. Design And Simulation Of Ethane Recovery Process in an Extractive Dividing Wall Column. **Journal of Cleaner Production**. v. 72, pp. 222-229, 2014a.

TAVAN, Y., RIAZI, S. H., NOZOHOURI, M. Energy Optimization And Comparative Study Of Pre- And Pos-Fractionator Extractive Dividing Wall Column For The CO₂-Ethane Azeotropic Process. **Energy Conversion and Management**. v. 79, pp. 590-598, 2014b.

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

TUTUTI-AVILA, S.; GUTIÉRREZ. A.J.; HAHN, J. Control analysis of an extractive dividing-wall column used for ethanol dehydration. **Chemical Engineering Processing**. v. 82, pp. 88-100. 2014.

UWITONZE, H.; SUK HWANG, K.; LEE, I. A new design method and operation of fully thermally coupled distillation column. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 102, p. 47-58, 2016.

WRIGHT, R.O. Fractionation apparatus, US Patent No. 2471134, 1949.

WU, Y. C., HSU, P. H., CHIEN, I. Critical Assessment of the Energy-Saving Potential of an Extractive Dividing-Wall Column. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 52, pp. 5384-5399, 2013.

XIA, M.; YU, B.; WANG, Q.; JIAO, H.; XU, C. Design and Control of Extractive Dividing-Wall Column for Separating Methylal-Methanol Mixture. **Industrial e Engineering Chemistry Research**. v. 51, pp. 16016-16033, 2012.

XU, L., GAO, L., YIN, X., YUAN, X. Improving performance of dividing wall column using multistage vapor recompression with intermediate reboiler, **Chemical Engineering Research and Design**, v. 134, p. 382-391, 2018.

YILDIRIM, O., KISS, A. A., KENIG, E. Y. Dividing Wall Columns in Chemical Process Industry: A Review on Current Activities. **Separation and Purification Technology**. v. 80, pp. 403–417, 2011.

YU, J., WANG, S., HUANG, K., YUAN, Y., CHEN, H., SHI, L. Improving the Performance of Extractive Dividing-Wall Columns with Intermediate Heating. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 54, pp. 2709–2723, 2015.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Cálculo do custo anual total

Cálculo do comprimento, custo das colunas e dos pratos:

$$L1 = 1.2*(0.6096)*(NSC1-2)$$

$$L2 = 1.2*(0.6096)*(NSC2-2)$$

$$\text{CostCol1} = 17640*(DC1^{**1.066})*(L1^{**0.802})$$

$$\text{CostCol2} = 17640*(DC2^{**1.066})*(L2^{**0.802})$$

$$\text{TrayCol1} = 1962 *((DC1)^{**1.55}) * L1$$

$$\text{TrayCol2} = 1962 *((DC2)^{**1.55}) * L2$$

Cálculo dos trocadores de calor:

$$UC = 0.852$$

$$UR = 1.420$$

$$dt1C1 = (TTOPC1 - 322)$$

$$dt2C1 = (TTOPC1 - 305)$$

$$dt1C2 = (TTOPC2 - 322)$$

$$dt2C2 = (TTOPC2 - 305)$$

$$dt1HE = (TIN - 322)$$

$$dt2HE = (TOUT - 305)$$

$$LMDTC1 = (dt2C1-dt1C1)/\log(dt2C1/dt1C1)$$

$$LMDTC2 = (dt2C2-dt1C2)/\log(dt2C2/dt1C2)$$

$$LMDTR1 = TSTEAM - TBASEC1$$

$$\text{LMDTR2} = \text{TSTEAM} - \text{TBASEC2}$$

$$\text{LMDTHE} = (\text{dt2HE} - \text{dt1HE}) / \log(\text{dt2HE} / \text{dt1HE})$$

$$\text{AC1} = \text{abs}(\text{QC1}) / (\text{UC} * \text{LMDTC1})$$

$$\text{AC2} = \text{abs}(\text{QC2}) / (\text{UC} * \text{LMDTC2})$$

$$\text{AR1} = \text{abs}(\text{QR1}) / (\text{UR} * \text{LMDTR1})$$

$$\text{AR2} = \text{abs}(\text{QR2}) / (\text{UR} * \text{LMDTR2})$$

$$\text{AHE} = \text{abs}(\text{QHE}) / (\text{UC} * \text{LMDTHE})$$

$$\text{CostC1} = 7296 * \text{AC1}^{**0.65}$$

$$\text{CostC2} = 7296 * \text{AC2}^{**0.65}$$

$$\text{CostR1} = 7296 * \text{AR1}^{**0.65}$$

$$\text{CostR2} = 7296 * \text{AR2}^{**0.65}$$

$$\text{CostHE} = 7296 * \text{AHE}^{**0.65}$$

Cálculo do investimento, custo operacional, SEC e TAC:

$$\text{CinvCol1} = \text{CostCol1} + \text{CostC1} + \text{CostR1} + \text{TrayCol1}$$

$$\text{CinvCol2} = \text{CostCol2} + \text{CostC2} + \text{CostR2} + \text{TrayCol2}$$

$$\text{Cinv} = \text{CinvCol1} + \text{CinvCol2} + \text{CostHE}$$

$$\text{EC} = \text{COSTQR1} + \text{COSTQR2}$$

$$\text{Payback} = 3$$

$$\text{SEC} = (\text{QR1} + \text{QR2}) / \text{PRODUCT}$$

$$\text{TAC} = \text{Cinv} / \text{Payback} + \text{EC}$$

APÊNDICE B – Cálculo da carga térmica transferida entre os estágios na parede divisória

As equações abaixo se referem ao caso da mistura acetona/metanol/DMSO no qual a parede divisória possui 17 estágios, sendo o primeiro referente ao condensador.

$$h = 348.9$$

$$k = 16$$

$$\text{deltaz} = 5\text{E-}3$$

$$U = 1/(2/h + \text{deltaz}/k)$$

$$A = Dc * 0.6096$$

$$Q2 = U * A * (TC202 - TC102)$$

$$Q3 = U * A * (TC203 - TC103)$$

$$Q4 = U * A * (TC204 - TC104)$$

$$Q5 = U * A * (TC205 - TC105)$$

$$Q6 = U * A * (TC206 - TC106)$$

$$Q7 = U * A * (TC207 - TC107)$$

$$Q8 = U * A * (TC208 - TC108)$$

$$Q9 = U * A * (TC209 - TC109)$$

$$Q10 = U * A * (TC210 - TC110)$$

$$Q11 = U * A * (TC211 - TC111)$$

$$Q12 = U * A * (TC212 - TC112)$$

$$Q13 = U * A * (TC213 - TC113)$$

$$Q14 = U * A * (TC214 - TC114)$$

$$Q15 = U * A * (TC215 - TC115)$$

$$Q16 = U * A * (TC216 - TC116)$$

$$Q17 = U * A * (TC217 - TC117)$$

APÊNDICE C – Artigo submetido para a revista *Applied Thermal Engineering*

Effect of the Heat Transfer Across the Wall in Extractive Dividing Wall Columns

E. A. Medeiros, G. W. Farias Neto, F. A. Sales, M. F. Figueiredo, W. B. Ramos, K. D Brito, R. P. Brito

*Federal University of Campina Grande – Department of Chemical Engineering – Campina Grande, PB, Brazil,
58109-970*

Abstract

In the context of industrial processes, the need to work with compact plants is increasing. When dealing with extractive distillation processes, the need to reduce energy demand is also a priority. Thus, dividing wall extractive columns are promising alternatives for improving the distillation process. However, there are still doubts regarding this technology and, among them, there is the effect of the heat transfer across the partition wall and the positioning of that wall along the column. In this context, the objective of this work is to evaluate the influence of these variables on the specific energy consumption (SEC) and total annual cost (TAC). The mixtures ethanol/water (M1), cyclohexane/benzene (M2) and acetone/methanol (M3) were chosen as study cases. The results show that regardless of the position and the size of the partition wall, the heat transfer along the wall has no significant influence on the values of SEC and TAC.

Keywords: Extractive distillation; Heat transfer; Energy consumption; Total annual cost.

1. Introduction and Problem Definition

The implementation of process intensification techniques involving distillation is a widespread practice in the industrial field. One of the ways to perform such a procedure is through dividing wall columns (DWC), presented as a promising alternative to reduce the energy consumption of the distillation process.

The assumption adopted in some works is that there is no thermal exchange between the two sides of the partition wall, but this is only true if there is insulation in the wall (Aurangzeb et al., 2016).

A question about the DWC is how the heat transfer across the partition wall influences the performance of the column from an energy point of view. Some authors have developed ways to represent and evaluate the effect of this thermal exchange. However, the discussion that specifically deals with the thermal exchange which occurs in dividing wall columns is still relatively limited, with no studies related to the separation of azeotropic mixtures (Suphanit et al., 2007; Niggemann et al., 2010; Ehlers et al., 2015, Fang et al., 2015, Aurangzeb and Jana., 2016).

Lestak et al. (1994) stated that horizontal heat transfer may increase energy consumption in the DWC so that the desired purity is achieved. In agreement, the results of a study by Aurangzeb and Jana (2016) showed an increase in the energy consumption in the DWC with thermal exchange for separating the hydrocarbon mixture n-hexane/n-heptane/n-octane, which entailed a higher total annual cost (TAC) and lower thermodynamic efficiency. Ehlers et al. (2015) stated that the influence of the thermal exchange may be significant or not in the energy demand, depending on the location of the wall.

In contrast, Jing et al. (2013) and Fang et al. (2015) emphasize that DWC with heat transfer across the dividing wall can save more energy than the common heat insulation dividing wall column.

The energy transferred across the dividing wall of a DWC has the driving force of the temperature difference between the two sides of the wall. Regarding this, Niggemann et al. (2010) evaluated the heat exchanged in the partition wall based on the Fourier law and the temperature profile of the partition wall of the column. It is necessary to know the temperatures on both sides of the wall to implement the Fourier Law. Measuring the temperature of the liquid phase along the stages is the most common way.

In this way, Aurangzeb and Jana (2016) developed a Matlab[®] model of a DWC for the separation of a ternary hydrocarbon system in which the heat transfer across the wall is counted, including the energy balance involving the stages in which the wall is present. However, this work did not analyze the effect of moving the wall along the column on the SEC and TAC.

In the consulted literature, an application of methodologies that quantifies the heat transfer across the dividing wall in extractive distillation processes was not found. Thus, the influence that this exchange has on economic indicators such as SEC and TAC are still unknown. Therefore, this is the aim of this paper. The chemical systems considered were ethanol/water (M1), cyclohexane/benzene (M2) and acetone/methanol (M3) using ethylene glycol, furfural and dimethyl sulfoxide as solvent, respectively. These systems were chosen

because they present different lengths of dividing wall inside the DWC. As a result, a comparison among them can show if the size of the wall influences on the general heat transfer of the distillation process.

2. Modeling and Simulation

The use of DWC is not only restricted to separating mixtures of hydrocarbons; this technology is extensively applicable to the extractive distillation process, as shown in the literature (Kiss and Suszwalak, 2012, Wu et al., 2013, Tututi-Avila et al., 2014, Sun et al., 2014, Luyben et al., 2016).

Solving a mathematical model of extractive distillation is generally complex due to the high non-linearity caused by the existence of one or more azeotropes present in the azeotropic mixture.

It is possible to representatively simulate a DWC in Aspen Plus™ (Cordeiro et al., 2017). Nevertheless, there isn't a practical methodology for including the thermal exchange that exists between the stages separated by the wall yet. In this work, a mechanism to include the energy transfer across the dividing wall of a DWC is proposed.

The use of the DWC representation is based on the work of Cordeiro et al. (2017), which assumes the equivalence in terms of equilibrium stages between the DWC and thermally coupled with lateral rectifier (TCS) configurations using the criterion that the liquid and vapor flows run across the same amount of stages in both the TCS and in its corresponding DWC.

Figure 1 shows the equivalence between TCS and DWC proposed by Cordeiro et al. (2017), which makes it possible to simulate a DWC from a TCS. This way of representing a DWC makes it possible to divide the column into three regions (I, II and III), where region II is closed both up and down.

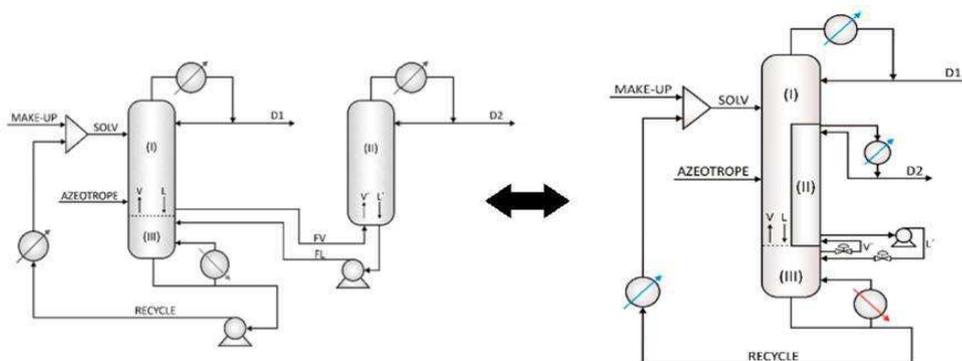


Figure 1 - Representation of the equivalence between a TCS and a DWC (Cordeiro et al., 2017).

2.1. Implementation of the Heat Transfer Across the Dividing Wall

Energy in the form of heat is transferred from one side to the other of the dividing wall from a stage with higher temperature to a stage with lower temperature. In this work it is proposed to include heat streams connecting the stages that are separated by the dividing wall. The inclusion of these heat streams allows the heat transferred across the wall to be considered in the energy balances of each stage.

In order to clarify how this thermal effect was considered, Figure 2 presents a generic flowsheet with the added heat streams.

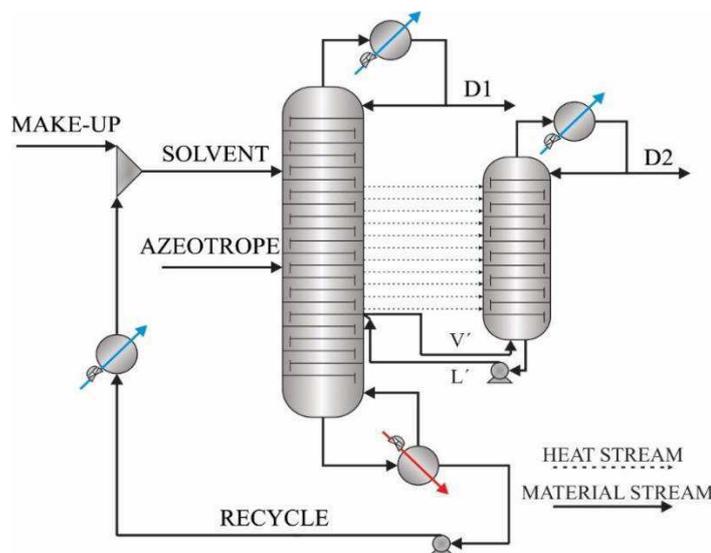


Figure 2 - Flowsheet for DWC with thermal exchange.

The heat transfer model was implemented using the Calculator tool from Aspen Plus™; Equation (1) quantifies the heat Q_i transferred by the heat stream i based on the temperature difference of the stages connected by the respective heat stream.

$$Q_i = UA_w \Delta T = UA_w (T_f - T_i) \quad (1)$$

U is the global heat transfer coefficient, which considers three thermal resistances: two convective resistances (h) due to the liquids present in the stages on each side of the wall, and a conductive resistance corresponding to the thermal conductivity (k) and the thickness of the (Δz), as expressed in Equation (2) (Aurangzeb and Jana, 2016).

$$\frac{1}{U} = \frac{2}{h} + \frac{\Delta z}{k} \quad (2)$$

The thermal exchange area A_w is calculated by Equation (3), where D is the column diameter and Δy is the length of the spacing between the stages. The wall was considered in the middle of the column for these calculations.

$$A_w = D\Delta y \quad (3)$$

The temperature (T_i) adopted as reference to calculate the temperature difference (ΔT) between both sides of the dividing wall was the one on the left side shown in Figure 1 (stages of region I or III), and the final temperature (T_f) is the temperature of the right side (stages of region II). A positive signal quantity of heat transferred means that the heat flow is occurring from the recovery region (region II) to region (I) or (III).

Table 1 shows the data required for implementing the thermal effect. The data used for convection and conduction heat transfer coefficients were taken from Dutta (2009), while the wall thickness adopted was based on the work of Kaibel (1999).

Wall thickness	5.10^{-3} m
Convection transfer coefficient	348.9 W/m ² .K
Coefficient of transfer by conduction	16 W/m.K
Spacing between stages	0.6096 m

Table 1 - Data for calculating the heat transferred by the partition.

2.2. Dividing Wall Positioning

According to Ehlers (2015), depending on the column region where the dividing wall is positioned, it is possible to obtain a reduction or increase in the TAC. With this in mind, inclusion of the heat streams was accomplished by obtaining five different configurations in order to evaluate the influence of the dividing wall positioning in the different regions along the column, as shown in Figure 3.

- Case I: Partition wall positioned exactly above the interconnection stage (represented by a dashed line), agreeing with the design proposed by Cordeiro et al. (2017);

- Case II: Partition wall at to the rectification section, i.e. for the region above the solvent feed;
- Case III: Partition wall located in the extractive region, which is comprised between the solvent feed and the azeotrope feed;
- Case IV: A partition wall positioned in the region between the azeotrope feed stage and the interconnection stage between the columns, referred to herein as the first part of the stripping section;
- Case V: Partition wall positioned in the bottom of the column, called the second part of the stripping section.

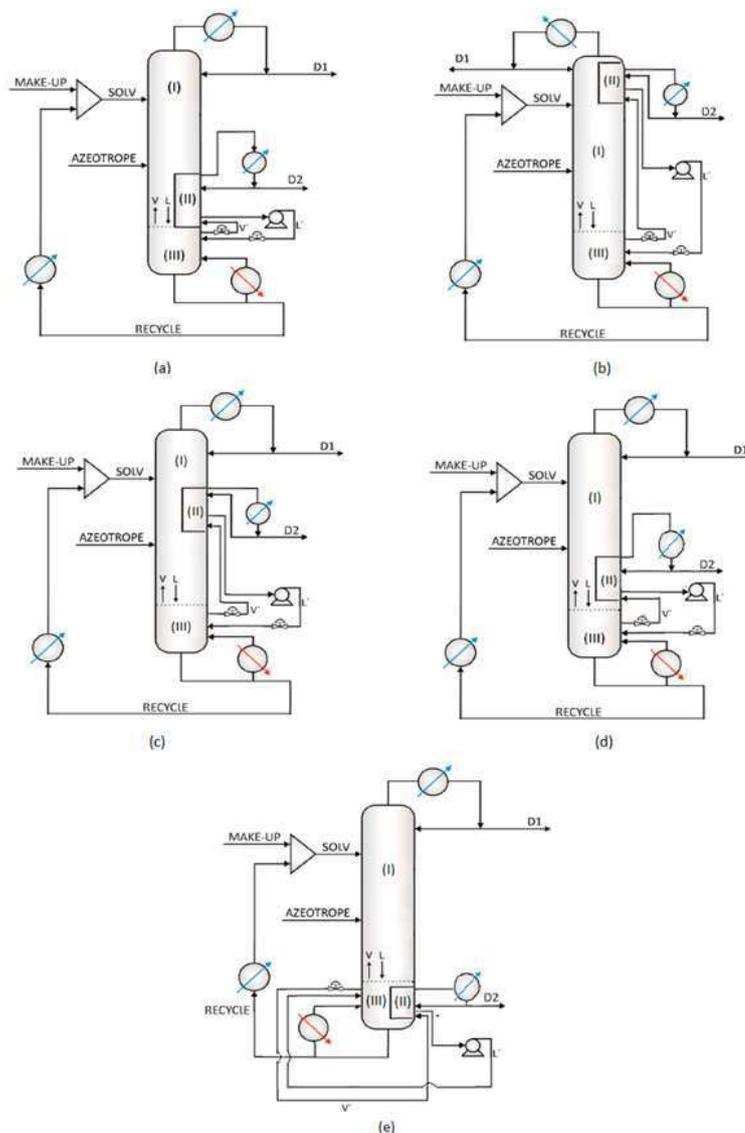


Figure 3 - Changing the wall positioning in a DWC: (a) case I; (b) case II; (c) case III; (d) case IV; and (e) case V.

Flowsheets were generated on the Aspen Plus™ platform and the Radfrac™ block was used to simulate distillation columns (extractive and recovery). The γ - ϕ procedure was used to represent the liquid-vapor equilibrium (ELV) for the three chemical systems and the NRTL model was adopted to represent the non-ideality of the liquid phase, while the vapor phase was considered ideal due to the low value of the operating pressure.

It is important to emphasize that the designs adopted for all case studies count the heat transfer across the partition wall and are also optimized from the operational point of view according to the procedure proposed by Figueirêdo et al. (2015). Such circumstances make it possible to evaluate the TAC and the SEC in a rigorous overall optimum condition.

Table 2 gives the main specifications for the three evaluated systems, which are in accordance with the conditions established by the literature used as reference.

Parameters	M1		M2		M3	
	Region I+III	Region II	Region I+III	Region II	Region I+III	Region II
Number of stages*	35	5	57	10	37	17
Interconnection stage	31		47		32	
Pressure, atm	2		2		1	
Azeotropic feed, kmol/h	100		1000		540	
Azeotropic feed temperature, K	351		353.15		320	
Azeotropic feed mole fraction	0.85		0.75		0.5	
Solvent make-up mole fraction	1		1		1	
Mole purity of the most volatile component at the top of the column (x_{comp1}^D)	0.995	0.995	0.993	0.998	0.994	0.995
Recovered mole fraction of the most volatile component in the distillate (Rec_{comp1}^{D1})	0.9999	-	0.995	-	0.9999	-
Solvent content in solvent feed stage (x_{sol}^{NFSOL})	0.6	-	0.8	-	0.57	-

* The first and last stage from Region I+III correspond to the condenser and the reboiler, respectively. The first stage from Region II correspond to the condenser.

Table 2 - Main specifications for base cases.

DWC simulations were initially performed without considering the thermal exchange that occurs along the partition wall, i.e. the assumption of an insulated wall was adopted. This configuration was called a thermally insulated dividing wall column (DWC-TI). Then heat streams were added connecting the two sides of the wall, as well as a change in the partition wall positioning. The different wall positions along the column were defined by the position of heat streams on the Aspen Plus™ platform for each case. It is important to emphasize that each system has a different wall length. M1, M2 and M3 have 5, 10 and 17 stages, respectively. The corresponding stages where the heat transfer occurs for each study case is detailed in Figures 4, 5 and 6.

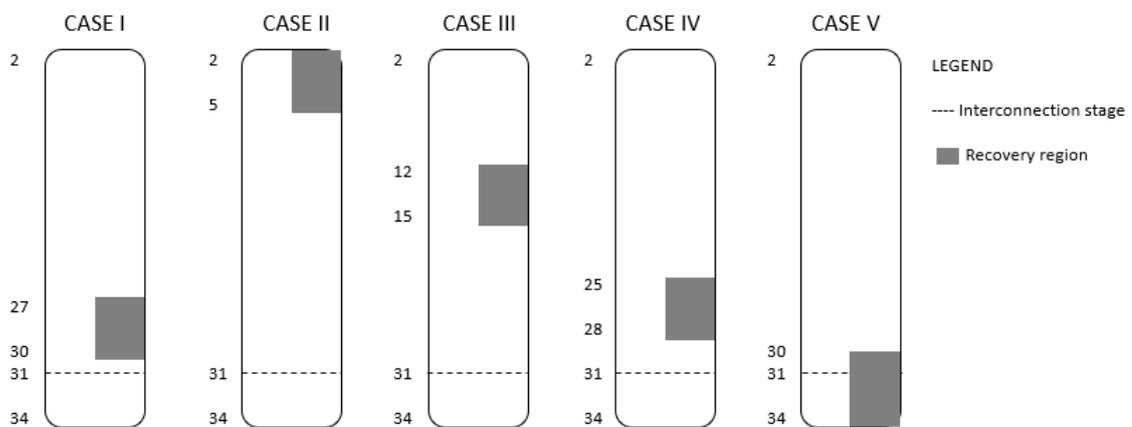


Figure 4 - Changing the wall positioning in a DWC for the mixture M1 (ethanol/water).

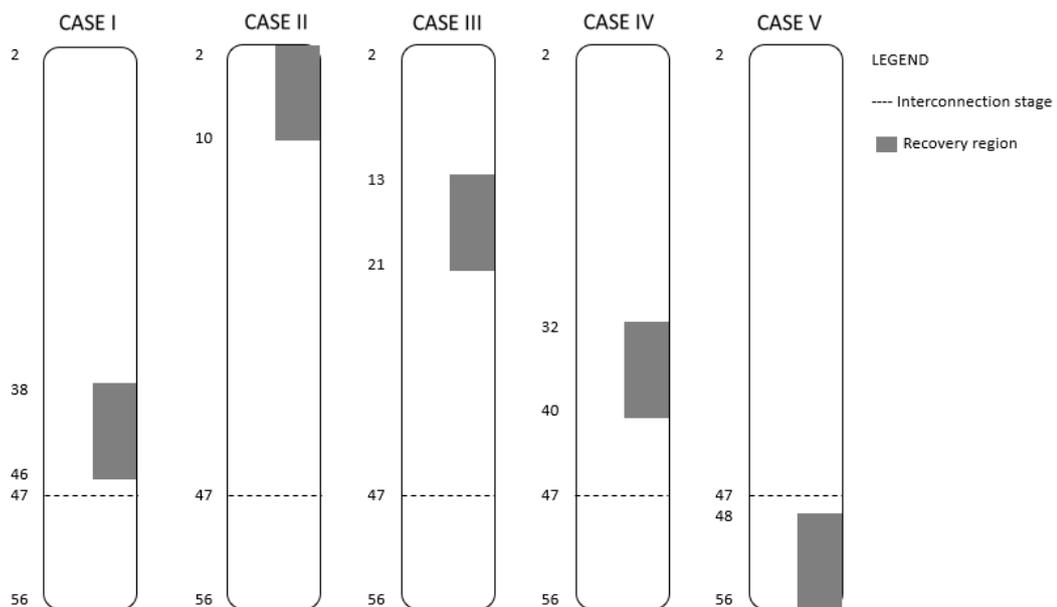


Figure 5 - Changing the wall positioning in a DWC for the mixture M2 (cyclohexane/benzene)

Due to the greater number of stages in the recovery region for the M3 system, the wall positioning procedure was performed in a slightly different way. Case I is according to Figure 3(a). For the next analysis, it was necessary to include the regions of Cases II and III of Figure 3 in a single case called Case II.2. The last analysis merged the entire stripping region, so that Cases IV and V became a single case called Case IV.2.

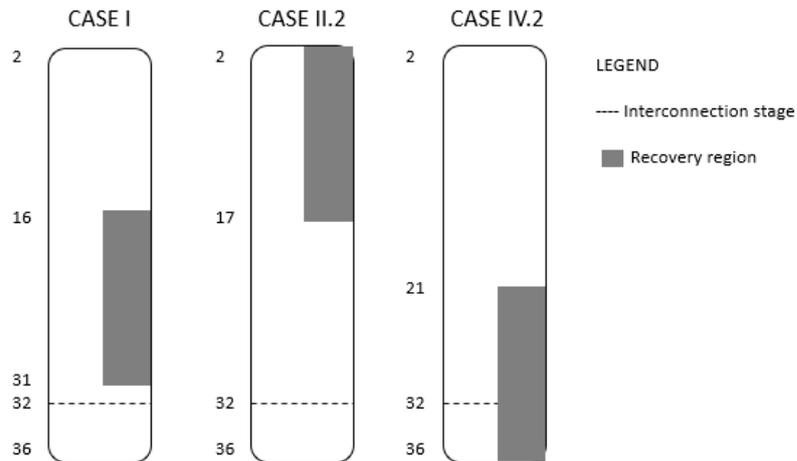


Figure 6 - Changing the wall positioning in a DWC for the mixture M3 (acetone/methanol)

3. Base Cases

3.1 Ethanol/Water/Ethylene Glycol System (M1)

The ethanol/water (ETOH/H₂O) mixture forms an azeotrope of minimum boiling point at 78°C and 1 atm, with a molar composition of 89% ethanol. The boiling points of the azeotrope components are 78°C for ethanol and 100°C for water. Ethylene glycol (EG) was used as the solvent, which has a boiling point equal to 197°C, following the tendency in which the solvents generally have a boiling point much higher than the components of the azeotropic mixture.

The specifications used in the work of Cordeiro et al. (2017) were implemented for this system, as shown in Table 2. Table 3 shows the results obtained for the decisive variables in the evaluation of the effect that the thermal exchange can cause on the process.

In addition to the TAC and SEC results, Table 3 also presents the obtained results for the total investment cost (TIC), total operational cost (TOC), reflux ratios of the extractive (R₁) and recovery (R₂) regions, heat duties of the reboiler (Q_R), condensers (Q_{C1} and Q_{C2}) and the recycle stream cooler (Q_{HE}), solvent feed flowrate (S), the amount of heat transferred across the

partition in the direction of the recovery column for the extraction column ($\sum Q(+)$), in the opposite direction ($\sum Q(-)$), and the net sum of heat transferred ($\sum Q_{TOTAL}$).

	CASE DWC-TI	CASE I	CASE II	CASE III	CASE IV	CASE V
TIC (US\$/year)	165,051	165,033	165,043	165,020	164,992	165,145
TOC (US\$/year)	600,306	600,071	600,231	599,922	599,674	601,503
TAC (US\$/year)	765,358	765,104	765,273	764,942	764,666	766,648
SEC (kW/kmol)	22.067	22.058	22.063	22.052	22.043	22.111
Q_R (kW)	1,885.06	1,884.31	1,884.80	1,883.83	1,883.07	1,888.86
Q_{C1} (kW)	-1,360.49	-1,360.51	-1,363.74	-1,361.53	-1,360.52	-1,360.48
Q_{C2} (kW)	-190.71	-190.31	-187.97	-188.63	-189.11	-192.76
R1	0.4618	0.4619	0.4653	0.4630	0.4619	0.4618
R2	0.1424	0.1400	0.1260	0.1300	0.1328	0.1547
S (kmol/h)	53.60	53.60	53.66	53.74	53.61	53.60
$\sum Q(+)$ (kW)	-	0.821	3.852	3.096	2.047	0
$\sum Q(-)$ (kW)	-	-0.046	0	0	0	-3.779
$\sum Q_{TOTAL}$ (kW)	-	0.775	3.852	3.096	2.047	-3.779

Table 3 - Comparative results between the cases studied for M1.

From the results presented in Table 3, it can be observed that the quantity of the heat transfer across the partition wall is negligible compared to the reboiler heat duty for all cases; this result reflects in the obtained TAC and SEC values. The configuration that presented a lower TAC value was that of Case IV, where the partition wall is between the azeotrope feed stage and the interconnection stage between the columns. In addition, Case V was the one that

presented the worst value of TAC; in this case, the partition wall is in the stripping section, very close to the column base. The TAC value difference between the best and the worst case is 0,26% only.

Another way of evaluating the effect of partition wall positioning is by analyzing the temperature profiles on both sides of the DWC. The temperature profile for Case IV and Case V can be observed in Figure 7. The temperature profile is explicit in the heat transfer direction from the recovery region to the extractive region in Case IV. Whereas for Case V, it can be observed that the heat transfer occurs in the opposite direction. Although there was a significant temperature difference between the sides of the wall, the flow direction did not result in a significant variation in the TAC value when compared to the DWC-TI configuration. Case IV is illustrated in Figure 8, in which the variables obtained for the case that presented the lowest TAC value can be observed.

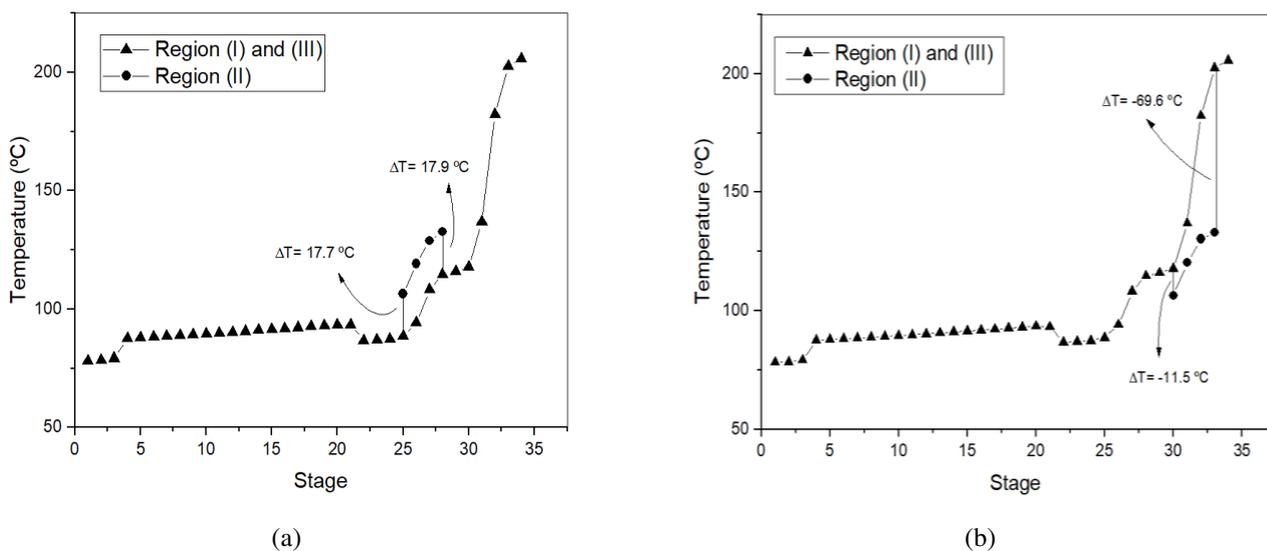


Figure 7 - DWC temperature profile in (a) Case IV (M1) (b) Case V (M1).

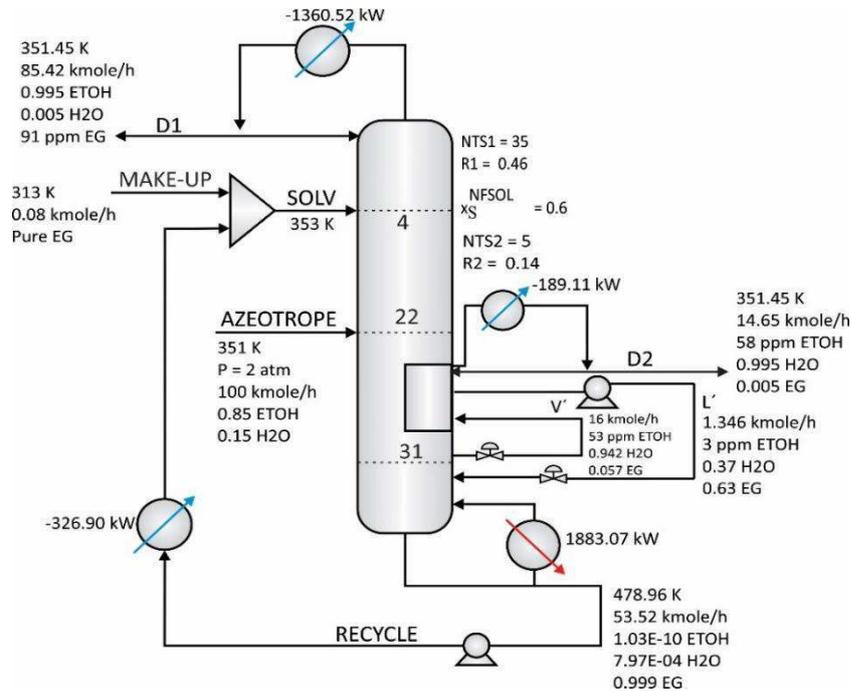


Figure 8 - PFD of Case IV (M1).

3.2 Cyclohexane/Benzene/Furfural System (M2)

In the cyclohexane/Benzene/Furfural System (M2), the azeotropic formation occurs at a pressure of 1 atm and a temperature of 77.54°C, with a composition of 46.85 mol% of cyclohexane (CYCLO). The boiling points of the azeotrope components differ by less than 1°C, with benzene (BENZ) at 80.1°C and cyclohexane at 80.74°C. Furfural (FURF) was used as solvent for this case, and has a boiling point corresponding to 162°C. The specifications used in the work of Cordeiro et al. (2017) were used for this system, as shown in Table 2.

Table 4 shows the results obtained for the main variables in evaluating the effect of thermal exchange in the case of M2. There was also a negligible quantity of heat transferred compared to the reboiler heat duty in this mixture, which is directly reflected in both TAC and SEC values of the evaluated cases. It is also noticed that Case II presented the highest values of reboiler heat duty and TAC among all cases. The TAC value difference between the best and the worst case is approximately 2%.

	CASE DWC-TI	CASE I	CASE II	CASE III	CASE IV	CASE V
TIC (US\$/year)	1,585,292	1,585,782	1,594,285	1,585,481	1,585,790	1,588,116
TOC (US\$/year)	3,891,271	3,896,079	3,986,863	3,893,027	3,896,397	3,919,241
TAC (US\$/year)	5,476,564	5,481,861	5,581,148	5,478,508	5,482,187	5,507,357
SEC (kW/kmol)	89.819	89.930	91.712	89.918	89.996	90.523
Q_R (kW)	22,511.28	22,539.10	23,064.20	22,521.45	22,540.95	22,673.11
Q_{C1} (kW)	-5,604.79	-5,604.61	-5,774.15	-5,597.26	-5,604.06	-5,604.29
Q_{C2} (kW)	-8,647.26	-8,674.85	-8,648.10	-8,672.53	-8,667.57	-8,798.92
R1	1.6862	1.6861	1.7582	1.6844	1.6877	1.6878
R2	0.3464	0.3507	0.3432	0.3501	0.3493	0.3697
S (kmol/h)	1,947.33	1,947.24	2,038.62	1,945.40	1,949.55	1,949.69
$\Sigma Q(+)$ (kW)	-	0.439	20.550	0	0.883	0
$\Sigma Q(-)$ (kW)	-	-27.847	-0.025	-26.043	-22.130	-133.947
ΣQ_{TOTAL} (kW)	-	-27.408	20.525	-26.043	-21.247	-133.947

Table 4 - Comparative results between the cases studied for M2.

For this system, it is observed that the case with the lowest TAC was the DWC-TI configuration. That is, the heat transfer along the partition wall negatively influenced the energy performance of the column. The DWC-TI Case is illustrated in Figure 9, in which the variables obtained for the case that presented the lowest TAC value can be observed.

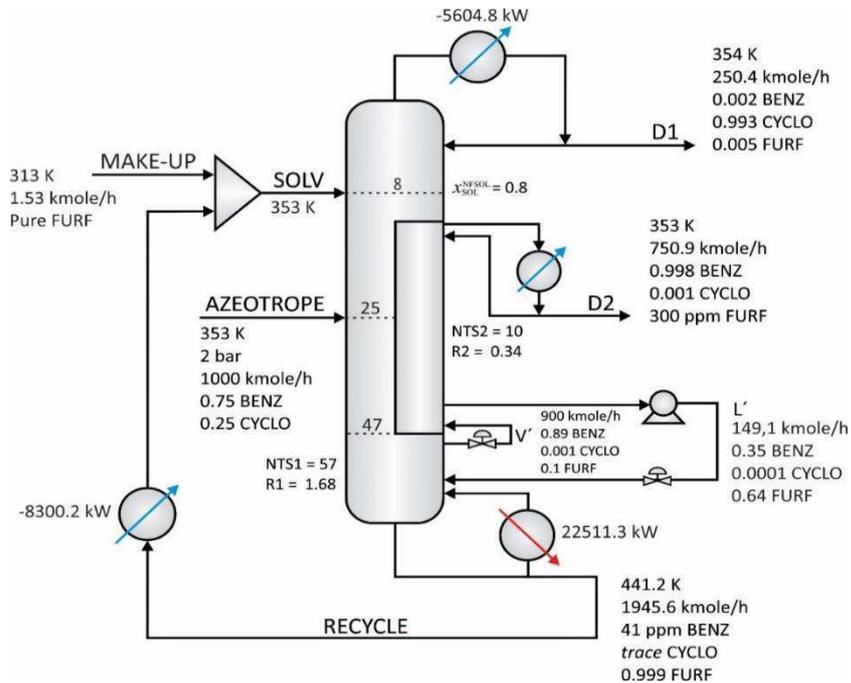
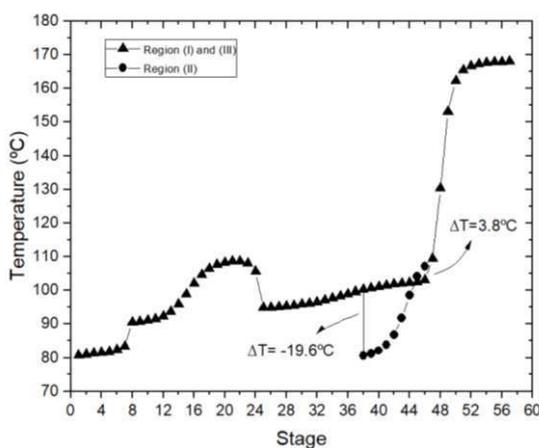
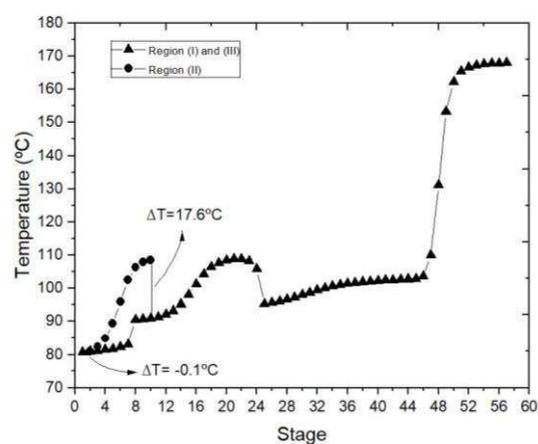


Figure 9 - PFD of the DWC-TI configuration (M2).

By evaluating all the temperature profiles in Figure 10, it is possible to observe that most of the temperatures of the recovery section stages are below the temperature of the stage corresponding to that of the extraction section, except for Case II. Regarding to the heat flow direction, M2 system presented a behavior different from M1. Whereas the M1 best case had a heat flow direction from the recovery area to the extractive area, this same direction was observed at the worst case of M2 system. As a result, it cannot be concluded that there is a best direction for the heat flowing.



(a)



(b)

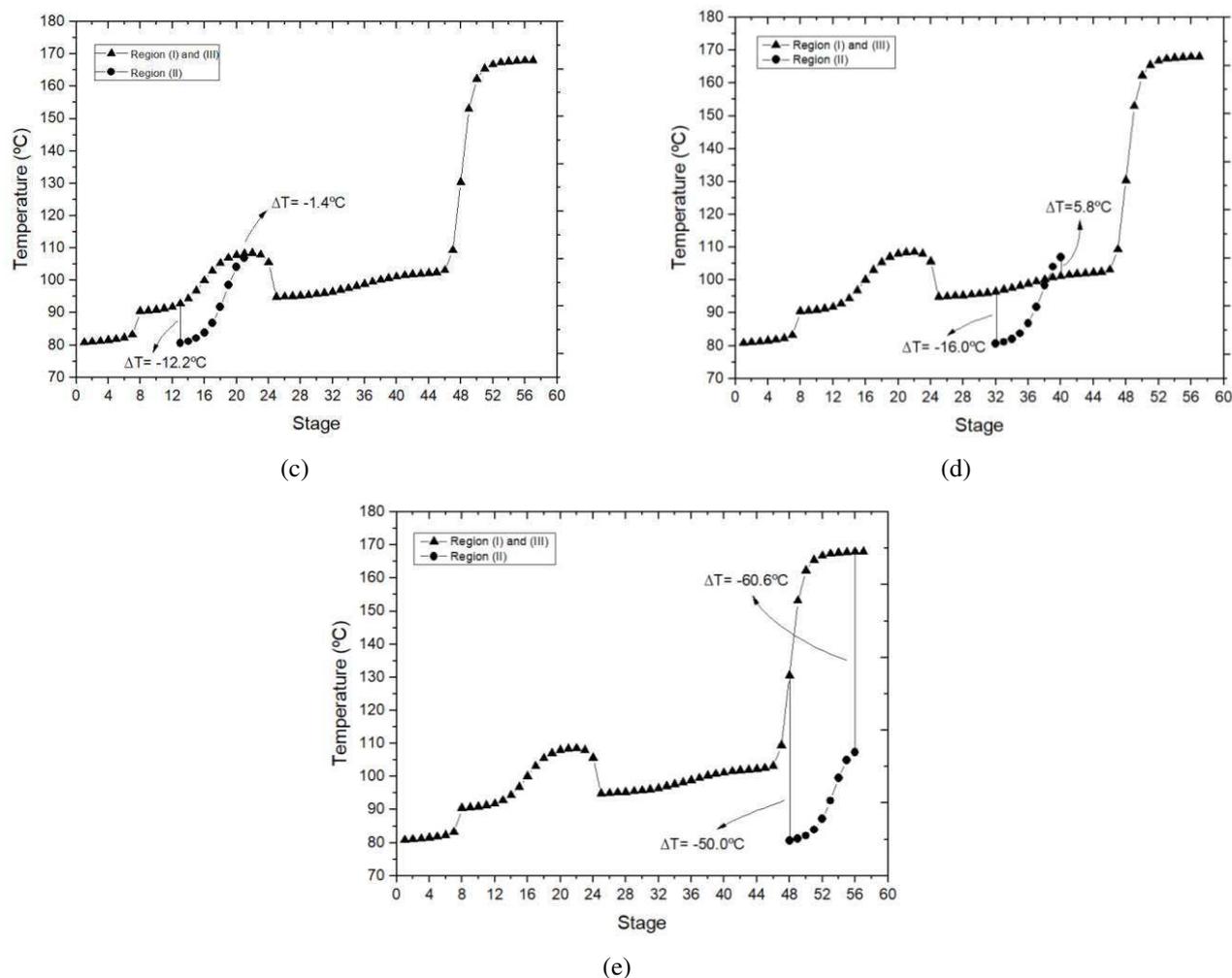


Figure 10: Temperature Profiles for M2. (a) Case I; (b) Case II; (c) Case III; (d) Case IV; (e) Case V

3.3 Acetone/Methanol/DMSO System (M3)

In the mixture acetone/methanol/DMSO (M3), minimum boiling azeotrope formation occurs so that at a pressure of 1 atm and a temperature of 55°C , the azeotrope with a composition of 77.6 mol% acetone (ACET) occurs. The boiling points of the azeotrope components differ by less than 10°C , with acetone at 56°C and methanol (MET) at 64.7°C . Dimethyl sulfoxide (DMSO) has a boiling point of 189°C under the implemented conditions and was used as solvent. The study around this acetone/methanol/DMSO (M3) system was performed with reference to the specifications used in the work of Wu et al. (2013), where optimization was reached from the operational point of view proposed by Figueirêdo et al. (2015), and the configuration is presented in Table 2.

Table 5 shows the main results obtained for M3, where it is observed that the numbers show little significant variations of the SEC and TAC values for the studied configurations when compared to the DWC-TI system. Even with a longer wall, the heat transfer didn't show a greater influence on the reboiler heat duty. For this system, the configuration of Case I presented the lowest value of TAC, and that of Case IV.2 presented the worst value. The TAC value difference between the best and the worst case is only 0.25%.

	CASE DWC-TI	CASE I	CASE II.2	CASE IV.2
TIC (US\$/year)	697,021	696,529	696,893	697,192
TOC (US\$/year)	3,616,252	3,608,648	3,614,959	3,618,958
TAC (US\$/year)	4,313,272	4,305,176	4,311,852	4,316,150
SEC (kW/kmol)	41.819	41.731	41.804	41.850
Q_R (kW)	11,358.43	11,334.55	11,354.37	11,366.92
Q_{C1} (kW)	-5,019.19	-5,020.02	-5,031.80	-5,019.37
Q_{C2} (kW)	-2,847.00	-2,821.22	-2,820.11	-2,855.10
R1	1.2397	1.2401	1.2453	1.2398
R2	0.0518	0.0423	0.0419	0.0548
S (kmol/h)	537.87	538.04	539.52	537.90
$\Sigma Q(+)$ (kW)	-	26.893	28.447	17.820
$\Sigma Q(-)$ (kW)	-	0	0	-25.745
ΣQ_{TOTAL} (kW)	-	26.893	28.447	-7.925

Table 5 - Comparative results between the cases studied for M3.

Figure 11 shows the temperature profile along the column for all cases. Similar to M1, M3 presented positive results when the heat flow occurred towards the recovery column for the

extraction column, and worse results when the heat flow occurred in the opposite direction. Furthermore, it can be observed a slight approximation between the curves when comparing the DWC-TI Case and Case I. It is observed a mean decrease of 5.5% in the temperature variation when comparing them, since the average temperature difference between the sides in the DWC-TI Case was 16.5°C; this average decreased to 15.6°C in Case I. This difference was not observed at the ends of the recovery column, as can be seen in Figure 11 (a) and (b), but the decrease was mainly presented around stage 18 with a decrease of approximately 8% in temperature. Figure 12 shows the variables obtained for Case I which presented the lowest TAC value.

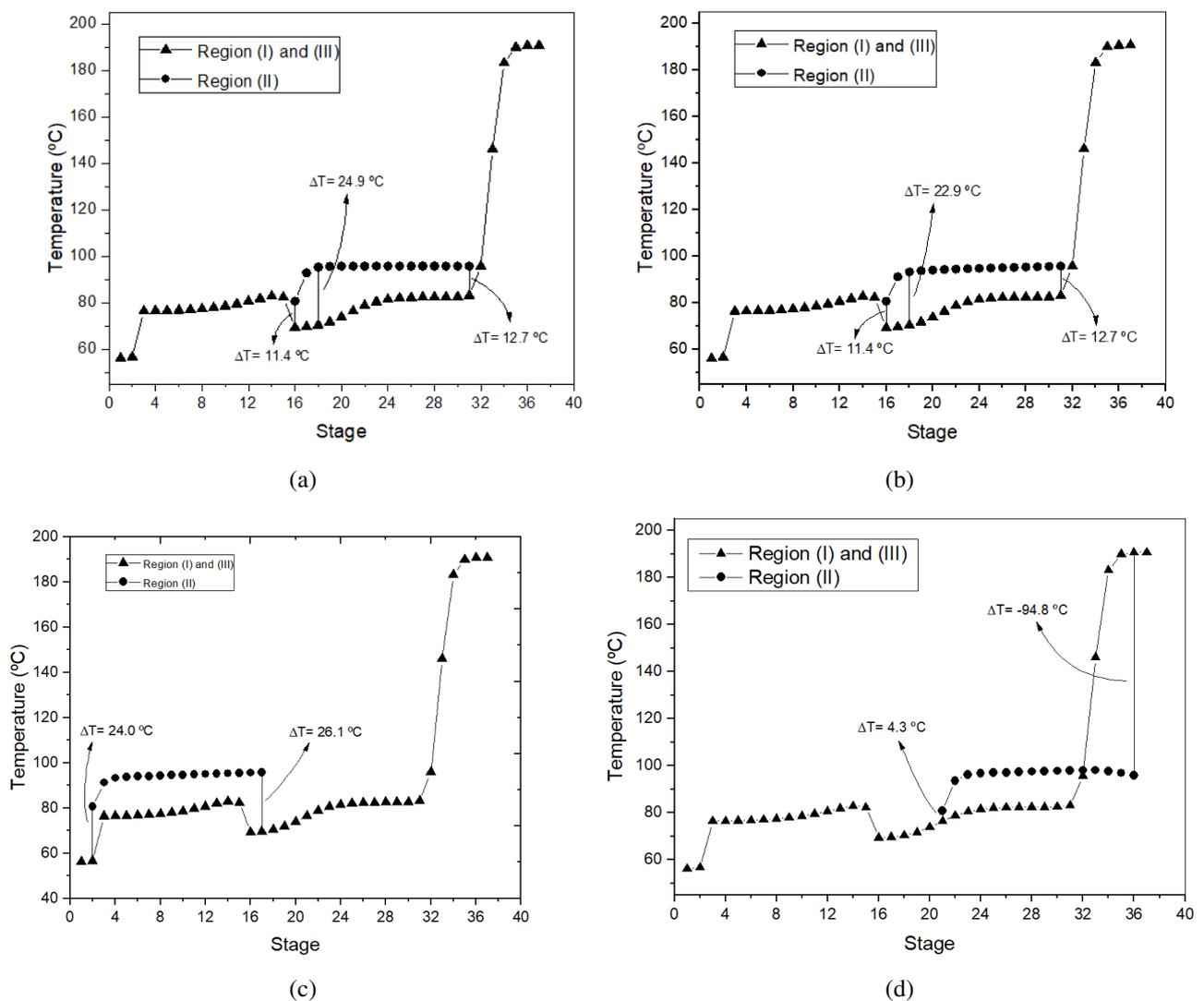


Figure 11 - DWC temperature profile for the separation of M3 (a) DWC-TI (b) Case I (c) Case II.2 (d) Case IV.2

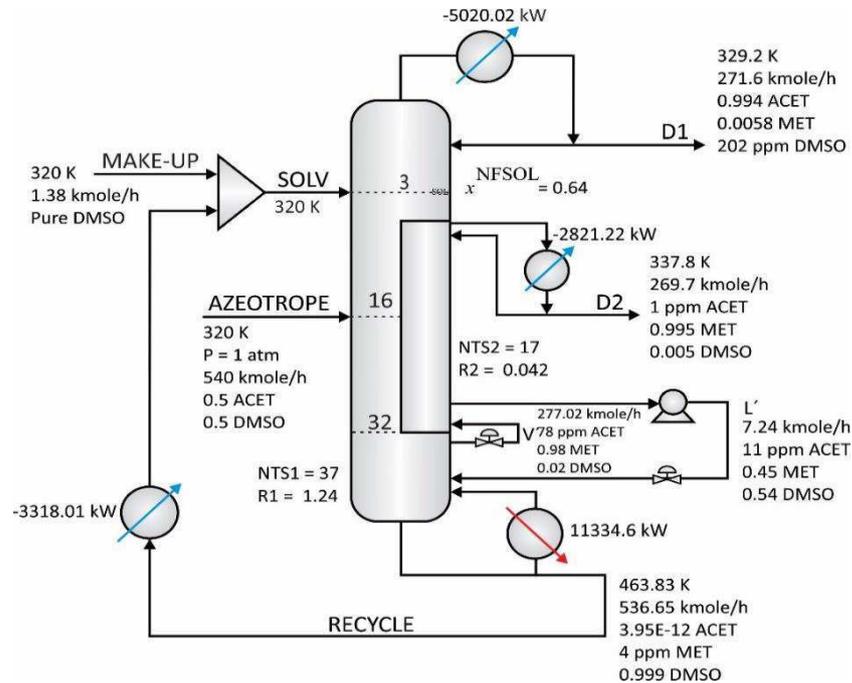


Figure 12 - Configuration PFD of Case I (M3).

4. Concluding Remarks

In this paper, the influence of the heat transfer across the DWC partition wall applied to the extractive distillation process on the SEC and the TAC was evaluated. For the studied chemical systems where the solvent has a high boiling point, which is the most common case of extractive distillation, insignificant variations in the reboiler heat duty were observed when considering the heat transfer across the partition wall. Consequently, SEC and TAC values presented slightly changes among cases. This is an explicit indication that the phenomenon of heat transfer along the partition wall of the DWC is negligible regardless of the wall position, the exchanged heat flux direction, the amount of heat exchanged and the wall sizing. In this way, the heat transfer across the partition wall as well as its location are not decisive factors in the DWC extraction project, which represents freedom in terms of investment and operational conditions.

Acknowledgements

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

References

Aurangzeb, M.; Jana, A.K. Dividing Wall Column: Improving Thermal Efficiency, Energy Savings and Economic Performance. *Applied Thermal Engineering* (2016), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.06.079>.

B.K. Dutta, *Heat transfer: Principles and applications*, 1st ed., New Delhi: PHI Learning, 2009.

Cordeiro, G.M.; Figueirêdo, M.F.; Ramos, W.B.; Sales, F.A.; Brito, K.D.; Brito, R.P. Systematic Strategy for Obtaining a Dividing-Wall Column Applied to an Extractive Distillation Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2017), doi: [10.1021/acs.iecr.6b05047](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b05047).

Ehlers, C.; Schroder, M.; Fieg, G. Influence of Heat Transfer Across the Wall Of Dividing Wall Columns On Energy Demand. *AIChE Journal*, 61, pp. 1648–1662, 2015.

Fang, J.; Zhao, H.; Qi, J.; Li, C.; Qi, J.; Guo, J. Energy Conserving Effects of Dividing Wall Column. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23, 934-940, 2015.

Figueirêdo, M. F.; Brito, K. D.; Ramos, W. B.; Vasconcelos, L. G. S.; Brito, R. P. Optimization of the Design and Operation of Extractive Distillation Process. *Separation Science and Technology*, 50, 2238-2247, 2015.

Jing, F.; Yuqi, H.; Chunli, L. Energy-Saving Mechanism in Heat Transfer Optimization of Dividing Wall Column. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 18345-18355, 2013.

Kaibel, G.; Stroezel, M.; Rheude, U. Dividing Wall Column for Continuous Fractionation of Multicomponent Mixtures By Distillation. US Pat. 5.914.012, 22 jun. 1999.

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

Lestak, F.; Smith, R.; Dhole, V.R. Heat transfer across the wall of dividing wall columns. *Chemical Engineering Research and Design*, 72, 639-644, 1994.

Luyben, W.L. Control of An Azeotropic DWC With Vapor Recompression. *Chemical Engineering and Processing* (2016), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2016.08.013>.

Niggemann, G.; Hiller, C.; Fieg, G. Experimental and Theoretical Studies of a Dividing-Wall Column Used for the Recovery of High-Purity Products. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 6566-6577, 2010.

Sun, L.; Wang, Q.; Li, L.; Zhai, J. Liu, Y. Design and Control of Extractive Dividing Wall Column for Separating Benzene/Cyclohexane Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 8120-8131, 2014.

Suphanit, B.; Bischert, A.; Narataruksa, P. Exergy Loss Analysis of Heat Transfer Across the Wall of The Dividing-Wall Distillation Column, 32, 2121-2134, 2007.

Tututi-Avila, S.; Gutiérrez, A.J.; Hahn, J. Control analysis of an extractive dividing-wall column used for ethanol dehydration. *Chemical Engineering Processing*, 82, 88-100. 2014.

Wu, Y.C.; Hsu; P.H.C.; Chien, I.L. Critical Assessment of the Energy-Saving Potential of an Extractive Dividing-Wall Column. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52, 5384-5399, 2013.