

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

**OTIMIZAÇÃO E CONTROLABILIDADE DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA  
DE ALTA PUREZA**

**Brenda Pontual Guedes**

**Campina Grande – Paraíba**  
**Abril/2012**

**BRENDA PONTUAL GUEDES**

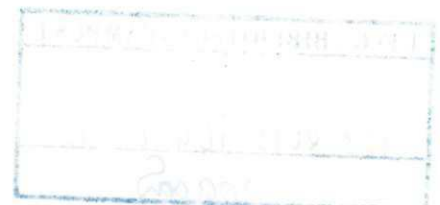
**OTIMIZAÇÃO E CONTROLABILIDADE DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA  
DE ALTA PUREZA**

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

Orientador: Prof. Dr. Romildo Pereira Brito

Campina Grande – Paraíba

Abril /2012





**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG**

G924o Guedes, Brenda Pontual.  
Otimização e controlabilidade do processo de destilação extrativa de alta pureza / Brenda Pontual Guedes. - Campina Grande, 2012.  
91 f.: il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.  
Orientador: Prof. Dr. Romildo Pereira Brito.  
Referências.

1. Destilação Extrativa. 2. Controlabilidade. 3. Etanol Anidro. I.Título.

CDU 66.048.62(043)

**OTIMIZAÇÃO E CONTROLABILIDADE DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA  
DE ALTA PUREZA**

**BRENDA PONTUAL GUEDES**


Tese aprovada em: 26 / 04 / 2012.

Banca Examinadora:



---

**Prof. Dr. Romildo Pereira Brito**  
Orientador



---

**Prof. Dr. Luís Gonzaga Sales Vasconcelos**  
Examinador




---

**Prof. Dr. Michel François Fossy**  
Examinador



---

**Prof. Dr. Luiz Stragevitch**  
Examinador



---

**Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves**  
Examinador

Campina Grande – Paraíba  
Abril/2012

## **AGRADECIMENTO**

Ao professor Romildo, orientador da tese, pela orientação que vem me dando desde a graduação e por fazer parte de mais essa etapa.

À CAPES, pelos auxílios concedidos.

À minha família pela ajuda e apoio.

## RESUMO

A destilação é um dos mais antigos e importantes processos de separação utilizado nas indústrias químicas e petroquímicas. Por outro lado, é um processo cuja eficiência termodinâmica é muito baixa, respondendo pelo maior percentual do consumo global de energia da planta. Neste sentido a destilação é o mais visado dos processos no que se refere ao consumo de energia e foi dessa forma que este trabalho surgiu. No caso de misturas onde se observa a presença de azeótropos a destilação convencional se mostra incapaz de promover a separação desejada. A separação destas misturas não é possível por meio da destilação convencional e normalmente elas são separadas usando destilação azeotrópica: homogênea (extrativa) ou heterogênea (azeotrópica). Em ambos os processos, um terceiro componente é adicionado de modo a possibilitar a separação. O comportamento da coluna em estudo neste trabalho apresenta características de uma coluna de destilação extrativa e a questão que mais chama a atenção neste tipo de destilação é o efeito do solvente sobre a separação, mais especificamente o efeito da quantidade de solvente, e vários artigos avaliam esse efeito através da análise de sensibilidade. Entretanto, pouca atenção é dada sobre a controlabilidade do processo. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a sensibilidade do processo no estado estacionário diante de modificações operacionais, além de avaliar o efeito da concentração do solvente, bem como o número de estágios, sobre a controlabilidade do processo de destilação extrativa. Devido à sua importância industrial, a desidratação de misturas aquosas de etanol usando como solvente o etileno glicol foi o sistema escolhido como estudo de caso. De acordo com os resultados, o aumento da seção extrativa de uma coluna de destilação extrativa é favorável à qualquer separação que ocorrer neste tipo de coluna. Pôde-se comprovar a possibilidade da manutenção do consumo energético deste tipo de coluna, apesar do aumento de seu tamanho, com a manipulação das variáveis: razão de refluxo, vazão de solvente e de destilado, bem como estágio de alimentação de solvente e da mistura azeotrópica. Por fim, determinou-se que a melhor controlabilidade de “pequenas” colunas foi obtido em um baixo nível da concentração do solvente, enquanto que a um alto nível de concentração de solvente é melhor em “grandes” colunas.

Palavras-chave: Destilação Extrativa; Otimização; Controlabilidade; Etanol Anidro.

## ABSTRACT

Distillation is one of the oldest and most important separation processes used in chemical and petrochemical industries. On the other hand, it is a process whose thermodynamic efficiency is very low, responding for the highest percentage the overall energy consumption of the plant. In this sense the distillation is the most targeted distillation processes with regard to energy consumption and that's how this work came. In case of mixtures where one observes the presence of azeotropes the conventional distillation if shows unable to promote the desired separation. The separation of these mixtures is not possible through conventional distillation and usually they are separated using azeotropic distillation: homogeneous (extractive) or heterogeneous (azeotropic). In both processes, a third component is added to enable the separation. The behavior the column in study in this work presents characteristics of a column of extractive distillation and the question that draws the most attention on this type of distillation is the effect of solvent over the separation; more specifically, the effect of amount of solvent and, several articles evaluate this effect by sensitivity analysis. However, little attention is given on the controllability of the process. The present study aims to evaluate the sensitivity of the process at steady state before operational changes and to verify the possibility of multiple steady states in the extractive distillation process, and to evaluate the effect of solvent concentration and the number of stages on the controllability of the extractive distillation process. Due to its industrial importance, dehydration of aqueous mixtures of ethanol using as solvent ethylene glycol was the system chosen as case study.

According to the results, the increase in extraction section of an extractive distillation column is favorable to any separation that occurs in this type of column. It was possible to demonstrate the possibility of maintaining the energy consumption of this type of column, despite the increase in size, with the manipulation of the variables: the ratio of reflux, flow of solvent and distilled, and solvent and azeotropic mixture feed stage. Finally, it was determined that a better controllability of "small" columns was obtained in a low concentration of the solvent, while a high level of solvent concentration is better in the "large" columns.

Key-words: Extractive Distillation; Optimization; Controllability; Anhydrous Ethanol.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	v
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	vii
<b>NOMENCLATURA</b> .....	viii
<b>CAPÍTULO 1:</b> .....	12
<b>INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DA TESE</b> .....	12
1.1. Introdução .....	12
1.2. Objetivos .....	16
1.2.1. Objetivo Geral .....	16
1.2.2. Objetivos Específicos .....	16
1.3. Organização da Tese .....	17
<b>CAPÍTULO 2:</b> .....	18
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
2.1. Introdução .....	18
2.2. Misturas Azeotrópicas .....	18
2.3. Destilação Extrativa .....	21
2.3.1. Comparação da Destilação Extrativa com outros Processos de Separação .....	23
2.4. Procedimentos de Otimização em Colunas de Destilação .....	26
2.5. Controle de Processos .....	30
2.6. Decomposição em Valores Singulares (SVD) .....	33
<b>CAPÍTULO 3:</b> .....	35
<b>MODELAGEM MATEMÁTICA E MÉTODOS NUMÉRICOS</b> .....	35
3.1. Introdução .....	35
3.2. Modelagem Matemática .....	36
3.2.1. Modelo da Coluna no Estado Estacionário .....	37
3.3. Métodos Numéricos .....	40
3.3.1. Resolução do Modelo no Regime Estacionário .....	40
3.3.1.1. Método Inside-Out .....	40
3.3.1.2. As modificações nas equações MESH .....	43
3.3.1.3. Modelo Rigoroso e Complexo para Propriedades Termodinâmicas .....	44
3.3.1.4. Modelo Aproximado para Propriedades Termodinâmicas .....	45
3.3.2. Resolução de Otimização (Programação Quadrática Sequencial - SQP) .....	46
<b>CAPÍTULO 4:</b> .....	49



<b>REGIME ESTACIONÁRIO .....</b>	<b>49</b>
4.1. Introdução .....	49
4.2. Descrição do Processo e Estabelecimento do Procedimento de Simulação .....	50
4.2.1. Descrição do Procedimento de Otimização.....	52
4.2.1.1. Otimização do Processo de Desidratação do Etanol Anidro.....	54
4.2.1.2. Otimização da Coluna de Destilação Extrativa.....	56
4.3. Resultados e Discussão.....	59
4.3.1. Análise de Sensibilidade .....	59
4.3.2. Otimização.....	64
4.3.2.1. Otimização do Processo de Desidratação de Etanol Anidro.....	64
4.3.2.2. Otimização da Coluna de Destilação Extrativa.....	65
4.3.2.3. Otimização da Coluna de Destilação Extrativa – Preparação para SVD .....	66
4.4. Conclusão .....	69
<b>CAPÍTULO 5:.....</b>	<b>71</b>
<b>INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE SOLVENTE NO CONTROLE.....</b>	<b>71</b>
5.1. Introdução .....	71
5.2. Decomposição em Valores Singulares - SVD.....	72
5.3. Estruturas de Controle .....	77
5.3.1. Coluna com 24 Estágios.....	77
5.3.1.1. Emparelhamento das variáveis: razão de refluxo (RR) e carga térmica do refervedor (QR).....	77
5.3.1.2. Emparelhamento das variáveis: razão de refluxo (RR) e vazão de destilado (Dist). 80	
5.3.2. Coluna com 50 Estágios.....	82
5.3.2.1. Emparelhamento das variáveis: vazão de destilado (Dist) e carga térmica do refervedor (QR).....	82
5.4. Conclusão .....	84
<b>CAPÍTULO 6:.....</b>	<b>86</b>
<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>86</b>
6.1. Conclusões do Trabalho .....	86
6.1.1. Tamanho das Seções da Coluna Extrativa .....	86
6.1.2. Tamanho da Coluna Extrativa e Concentração de Solvente na Coluna.....	86
6.1.3. Estrutura de Controle.....	87

6.2. Sugestões Para Trabalhos Futuros.....	87
<b>CAPÍTULO 7:</b> .....	89
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	89

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Curva xy (a) e Txy (b) para o sistema etanol(1)-água(2). .....	20
Figura 2.2 - Curva de equilíbrio do sistema etanol(1)-água(2)-monoetilenoglicol(3) em base livre de solvente à pressão de 1,0 atm. ....	20
Figura 2.3- Fluxograma convencional simplificado de um processo de destilação extrativa para a separação de etanol e água. ....	22
Figura 3.1 - Esquema de um prato utilizado na modelagem matemática da coluna. ....	38
Figura 3.2 - Esquema de uma cascata de separação por estágios.....	39
Figura 3.3 - Incorporação das correlações para o cálculo das propriedades termodinâmicas dentro de loops de iteração: (a) Ponto de bolha e Soma das Taxas. (b) Método inside-out. ....	41
Figura 4.1 - Fluxograma do processo de destilação extrativa. ....	51
Figura 4.2 - Fluxograma da coluna de destilação extrativa.....	56
Figura 4.3 - Efeito da razão de refluxo sobre a carga térmica do refeedor (a) e sobre a pureza no destilado(b).....	60
Figura 4.4 - Efeito da vazão de destilado sobre a carga térmica do refeedor (a) e sobre a pureza no destilado(b).....	61
Figura 4.5 - Efeito da vazão de solvente sobre a carga térmica do refeedor (a) e sobre a pureza no destilado(b).....	61
Figura 4.6 - Efeito do estágio de alimentação do solvente sobre a carga térmica do refeedor (a) e sobre a pureza no destilado (b). ....	62
Figura 4.7 - Efeito do estágio de alimentação da mistura azeotrópica sobre a carga térmica do refeedor (a) e sobre a pureza no destilado (b).....	62
Figura 4.8 - Efeito do tamanho das seções retificação e exaustão sobre a fração molar de etanol no destilado.....	64
Figura 4.9 – Perfis de Temperatura da Coluna de 24 estágios após otimizações.....	67
Figura 4.10 - Perfis de Temperatura da Coluna de 50 estágios após otimizações. ....	67
Figura 4.11 - Perfis de Temperatura da Coluna de 100 estágios após otimizações. ....	68
Figura 5.1 – Decomposição em valores singulares da matriz ganho em estado estacionário para a coluna com perfil 24[3] – Variáveis razão de refluxo (- - -) e carga térmica (___). ....	78
Figura 5.2 - Sensibilidade dos perfis da coluna a distúrbios na vazão de alimentação, com temperatura do estágio 3 mantida constante pela razão de refluxo e do estágio 22 mantida constante pela carga térmica – (...) - 10%, (___) condição normal, (___) + 10%.....	79

Figura 5.3 – Decomposição em valores singulares da matriz ganho em estado estacionário para a coluna com perfil 24[3] – Variáveis razão de refluxo (- - -) e vazão de destilado (\_\_\_). ..... 80

Figura 5.4 - Sensibilidade dos perfis da coluna a distúrbios na vazão de alimentação, com temperatura do estágio 17 mantida constante pela vazão de destilado e temperatura do estágio 22 mantida constante pela razão de refluxo – (...) -10%, (\_\_\_) condição normal, ( \_ \_ ) +10%.81

Figura 5.5 – Decomposição em valores singulares da matriz ganho em estado estacionário para a coluna com perfil 50 [1] – Variáveis carga térmica (- - -) e vazão de destilado (\_\_\_) ..... 82

Figura 5.6 - Sensibilidade dos perfis da coluna a distúrbios na vazão de alimentação, com temperatura dos estágios 41 e 47 mantidas constantes pela carga térmica do refeedor e vazão de destilado, respectivamente– (...) -10%, (\_\_\_) condição normal, ( \_ \_ ) +10%..... 83

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Consumo de energia nos processos de produção de etanol anidro. ....	24
Tabela 4.1 - Especificações das correntes de entrada.....	51
Tabela 4.2 - Especificações das condições de operação das colunas. ....	52
Tabela 4.3 - Valores das variáveis manipuladas contínuas – Otimização do processo.....	54
Tabela 4.4 - Valores das variáveis manipuladas inteiras, estágios de alimentação – Otimização do processo. ....	55
Tabela 4.5 - Valores iniciais das variáveis inteiras. ....	57
Tabela 4.6 - Limites das variáveis manipuladas contínuas – Otimização da Coluna. ....	58
Tabela 4.7 - Valores das variáveis manipuladas inteiras dependendo do número total de estágios – Otimização da Coluna. ....	58
Tabela 4.8 – Variáveis utilizadas na análise de sensibilidade e seus respectivos valores.....	59
Tabela 4.9 – Combinação dos Estágios de Alimentação do Solvente e da Mistura Azeotrópica. 63	
Tabela 4.10 - Valores ótimos das variáveis de projeto e de processo – Otimização do Processo.65	
Tabela 4.11 - Valores ótimos das variáveis de projeto – Coluna. ....	66
Tabela 4.12 – Variáveis manipuladas utilizadas nas otimizações.....	67
Tabela 4.13 – Valores da condição operacional ótima.....	69
Tabela 5.1 – Valores do número condicional em função das variáveis emparelhadas. – Coluna com 24 estágios. ....	74
Tabela 5.2 – Valores do número condicional em função das variáveis emparelhadas. – Coluna com 50 estágios. ....	75
Tabela 5.3 – Valores do número condicional em função das variáveis emparelhadas. – Coluna com 100 estágios. ....	76
Tabela 5.4 – Valores das variáveis de operação – Coluna com 24 estágios e sistema de controle com a razão de refluxo controlando a temperatura do estágio 03 e carga térmica controlando a temperatura do estágio 22.....	79
Tabela 5.5 – Valores das variáveis de operação – Coluna com 24 estágios e sistema de controle com vazão de destilado controlando a temperatura do estágio 17 e a razão de refluxo controlando a temperatura do estágio 22.....	81
Tabela 5.6 – Valores das variáveis de operação – Coluna com 50 estágios e sistema de controle com vazão de destilado controlando a temperatura do estágio 47 e a carga térmica controlando a temperatura do estágio 41.....	84

## NOMENCLATURA

- a - parâmetro da equação do modelo termodinâmico NRTL
- b - parâmetro da equação do modelo termodinâmico NRTL
- C - número de componentes
- D - vazão de destilado
- E - relação de equilíbrio
- F - vazão de alimentação (kg/h)
- fr - fração recuperada do componente
- Gij - parâmetro de interação binária da equação NRTL
- H - balanço de energia (entalpia (kcal/kg))
- K - constante de equilíbrio/volatilidade
- L - vazão de líquido (kg/h)
- M - balanço de massa (kg/h)
- N - número de estágios
- NFA - estágio de alimentação da corrente da mistura azeotrópica
- NFL - estágio de retirada da corrente de retirada lateral
- NFS - estágio de alimentação da corrente de solvente
- Q - carga térmica (kcal/h)
- Qr - carga térmica do refeedor (kcal/h)
- R - constante universal dos gases perfeitos
- R<sub>L</sub> - vazão de retirada lateral
- RR - razão de refluxo
- s - somatório das frações molares
- S - vazão de solvente
- T - temperatura (°C)
- T<sub>b</sub> - temperatura de bolha (°C)
- U - vazão de retirada lateral de líquido (kg/h)
- V - vazão de vapor (kg/h)
- W - vazão de retirada lateral de vapor (kg/h)
- x - fração do componente na fase líquida
- y - fração do componente na fase vapor
- z - fração mássica do componente na alimentação

## **Letras gregas**

$\alpha_{ij}$  - constante não-randômica para interação binária do modelo termodinâmico NRTL

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

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

$\tau_{ij}$  - parâmetro de interação binária da equação NRTL

## **Subscritos**

$i$  - componente  $i$  (1,2,...,C)

$j$  - estágio  $j$  (1,2,...,N)

L - fase líquida

V - fase vapor

## **Siglas e definições**

ANP - Agencia Nacional de Petróleo.

ELV - Equilíbrio Líquido-Vapor

INPM - Instituto Nacional de Pesos e Medidas

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

MEG - Monoetileno glicol / etileno glicol ( $C_2H_5(OH)_2$ )

PPM - Partes por milhão

## **CAPÍTULO 1:**

### **INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DA TESE**

#### **1.1. Introdução**

A destilação é um processo de separação amplamente utilizado nas indústrias químicas e petroquímicas, o qual representa, aproximadamente, um terço do custo total e mais de 60% do consumo da energia total de uma planta, sendo, portanto, uma das principais fontes de custos de capital e de operação, com possibilidades de serem reduzidos.

Certos ajustes devem ser feitos para que a coluna tenha um desempenho máximo e o menor custo operacional, sendo necessário procurar, dentro dos limites de cada uma das variáveis que influenciam o processo de destilação, os pontos que produzem um melhor desempenho da coluna, ditos pontos ótimos, e que minimizem o custo de operação. Com isso, com base na função objetivo a ser alcançada e nas restrições, engenheiros procuram manipular estas variáveis de projeto e/ou de processo, de tal forma que o “ponto ótimo” seja alcançado.

A otimização de uma coluna complexa pode reduzir em até 70% o seu consumo energético (ENGELIEN e SKOGESTAD, 2005). Conseqüentemente, o projeto e a otimização da destilação têm um impacto crítico na economia de todo o processo.

O processo de destilação baseia-se na diferença de volatilidade dos componentes a serem separados. Porém, a ocorrência de azeótropos adiciona algumas dificuldades para a separação, pelo fato das fases, líquida e vapor, apresentarem a mesma composição em um dado momento do processo. A separação destas misturas não é possível por meio da destilação convencional sendo necessário o emprego de técnicas que as modifiquem. As principais técnicas empregadas industrialmente na separação de misturas de componentes com pontos de ebulição próximos e misturas azeotrópicas são a destilação extrativa e destilação azeotrópica, as quais são baseadas na adição de um agente de separação, capaz de alterar a volatilidade relativa do sistema, que favorece a separação.



Ao contrário da destilação azeotrópica, na destilação extrativa é fundamental que a adição do agente de separação não cause a formação de novo azeótropo, e que não haja separação de fases líquidas. Segundo Perry (1999), a ausência de azeótropos, mais o fato da facilidade de recuperação do solvente mediante a destilação fracionada, tornam a destilação extrativa um processo mais simples do que a destilação azeotrópica.

Ao longo do tempo muitos estudos vêm sendo realizados com relação à destilação extrativa como processo de separação de grande importância industrial, em particular para o Brasil, com foco na produção de etanol anidro.

O etanol anidro é o álcool cuja aplicação não tolera a presença significativa de água. É utilizado em aplicações industriais como reativo, solvente, na fabricação de aerossóis (inseticidas, repelente de insetos, desodorantes de ambientes, fungicidas, etc). A aplicação mais generalizada do etanol anidro é como combustível (Motor Fuel Grade Ethanol/MFGE), na forma de aditivo à gasolina, principalmente, melhorando a combustão, pelo aumento da octanagem e pela presença de oxigênio na molécula do álcool, reduzindo a liberação de monóxido de carbono.

Desde julho de 2007, a partir da publicação da Portaria nº 143 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, toda gasolina vendida no Brasil contém de 20 a 25% de etanol combustível anidro.

Vários trabalhos sobre a obtenção de etanol anidro via destilação extrativa têm sido publicados e as conclusões são as mais variadas possíveis. Muitos trabalhos disponíveis na literatura têm abordado aspectos em relação ao projeto, otimização e integração energética, todos eles no sentido de reforçar a destilação extrativa como uma alternativa viável para obtenção do etanol anidro, frente à destilação azeotrópica.

Segundo Lei *et al.* (2003) a destilação extrativa é mais frequentemente usado do que a destilação azeotrópica por causa de baixo consumo de energia e flexibilidade na seleção dos possíveis solventes.

Dada a importância do processo de destilação, o estudo de controle de colunas de destilação tem atraído a atenção de um número significativo de pesquisadores. Para eliminar a dependência total dos analisadores de composição, o uso da temperatura do prato para inferir a composição é muito difundido no controle de colunas de destilação.

Provavelmente, a questão que mais chama a atenção na destilação extrativa é o efeito do solvente sobre a separação; mais especificamente, o efeito da quantidade de solvente e vários artigos avaliam esse efeito através da análise de sensibilidade.

Em um dos artigos mais citados na literatura, Bruggemann e Marquardt (2004), usando análise não linear, propuseram um método aproximado para determinação da quantidade mínima de solvente necessária para realizar a separação. Entretanto, nenhuma menção sobre a controlabilidade do processo é realizada. Por outro lado, Luyben <sup>[2]</sup> (2008) avalia o efeito de diferentes tipos de solventes sobre a controlabilidade do processo de separação do sistema acetona/methanol; mas não aborda o efeito da concentração de solvente sobre o controle do processo.

## **1.2. Objetivos**

### **1.2.1. Objetivo Geral**

O presente trabalho tem como objetivo a otimização e a avaliação da controlabilidade do processo da destilação extrativa. Devido à sua importância industrial, a desidratação de misturas aquosas de etanol usando como solvente o etileno glicol foi o sistema escolhido como estudo de caso.

### **1.2.2. Objetivos Específicos**

1. Realizar uma análise de sensibilidade da carga térmica do refeedor e da pureza de etanol no destilado, visando comparar o comportamento dessas variáveis diante da manipulação de variáveis do processo;
2. Otimização do processo;
3. Avaliação da influência de cada região da coluna sobre a separação;
4. Propor um sistema de controle inferencial para o processo de destilação extrativa.

### **1.3. Organização da Tese**

A tese está organizada como descrito a seguir:

O capítulo 02 apresenta a revisão bibliográfica realizada durante o desenvolvimento do trabalho.

O capítulo 03 apresenta a fundamentação teórica sobre a modelagem matemática de colunas de destilação em regime estacionário, bem como os métodos utilizados para a resolução dos modelos.

O capítulo 04 apresenta as simulações em regime estacionário e os resultados para o processo em estudo. Dentre os resultados se destacam a análise de sensibilidade da coluna extrativa às variáveis do processo, a influência do tamanho das sessões da coluna extrativa, além das otimizações realizadas do processo e da coluna de destilação extrativa.

No capítulo 05 é apresentada uma análise de decomposição em valores singulares a fim de sugerir estruturas de controle inferencial que possam ser utilizadas no controle da coluna extrativa em estudo. Ainda neste capítulo, são realizadas análises de sensibilidade dos perfis de composição, temperatura e fluxo de vapor e líquido da coluna frente perturbações realizadas na vazão de alimentação da coluna com o intuito de verificar qual a influência destas variáveis sobre os perfis da coluna e conseqüentemente no seu balanço material. Posteriormente, com auxílio dos resultados do balanço material das colunas, são determinadas estruturas de controle para a coluna. Também é realizada uma análise da influência da concentração de solvente sobre a controlabilidade do processo e qual relação que esta concentração tem com o tamanho da coluna de destilação extrativa.

O capítulo 06 apresenta as conclusões e as sugestões propostas para trabalhos futuros, obtidas durante o desenvolvimento do trabalho.

O capítulo 07 apresenta as referências bibliográficas consultadas durante o período de desenvolvimento do trabalho.

## CAPÍTULO 2:

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1. Introdução

Este capítulo apresenta a revisão bibliográfica realizada ao longo do desenvolvimento do trabalho. A revisão parte desde uma visão geral sobre misturas azeotrópicas, passando pelo processo de destilação extrativa e uma breve comparação com outros métodos de separação de misturas azeotrópicas. Também é apresentada uma revisão dos procedimentos de otimização e controle de processos, além de um dos principais métodos que auxiliam na escolha da melhor estrutura de controle, a análise de decomposição em valores singulares (SVD).

#### 2.2. Misturas Azeotrópicas

Um azeótropo é uma mistura de dois ou mais componentes voláteis que quando fervida tem as composições da fase líquida e vapor idênticas. A presença de um azeótropo é uma indicação de que a mistura não apresenta um comportamento ideal, ou seja, de que há desvios em relação à lei de Raoult. O desvio positivo implica em ser o coeficiente de atividade maior que 1,0, 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 (temperatura de ebulição menor que a dos componentes puros). O desvio negativo significa que o coeficiente de atividade é menor que 1,0, resultando em baixas pressões parciais e na formação de azeótropos de máximo ponto de ebulição. De acordo com McKetta (1993), azeótropos de mínimo ponto de ebulição são mais frequentes.

O desvio em relação à Lei de Raoult não é suficiente para provocar a ocorrência de um azeótropo. Os pontos de ebulição dos componentes puros devem estar suficientemente próximos

para que haja a possibilidade de ocorrência de uma temperatura de máxima ou de mínima. Os componentes que tem ebulições próximas, com pequenos desvios em relação à idealidade, podem formar azeótropo, enquanto outros compostos, que formam soluções fortemente não ideais, não podem apresentar azeotropismo em virtude da 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).

Um azeótropo, independente de ser de mínimo ou de máximo de temperatura de ebulição, 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. Neste caso, a composição da fase vapor é igual à composição global das duas ou mais fases líquidas (VAN NESS *et al.*, 1996), pois há um equilíbrio entre uma fase vapor e duas fases líquidas.

Em azeótropos heterogêneos, os desvios positivos em relação à lei de Raoult são suficientemente grandes, a imiscibilidade parcial pode ocorrer e a presença de duas fases líquidas pode persistir até a temperatura de ebulição (PERRY, 1999).

O sistema em estudo, etanol(1)/água(2) forma um azeótropo homogêneo, onde há formação de uma única fase líquida em equilíbrio com a fase vapor. A Figura 2.1(a) e a Figura 2.1(b) representam respectivamente os diagramas  $xy$  e  $T_{xy}$ , para este sistema à 1 atm, com dados experimentais apresentados na literatura (DECHEMA, 1982, *apud* DIAS, 2008) e com valores estimados pelo simulador *Aspen Plus* utilizando o modelo NRTL. Nestas figuras é possível verificar a formação do ponto de azeotropia do sistema com teor de etanol igual a 89,0% molar, correspondente a 95,6% mássico, à 78,15°C.

As especificações para o grau de pureza do álcool anidro dependem basicamente da aplicação que será dada a este produto. Por exemplo, a especificação exigida do grau alcoólico do álcool anidro carburante (AEAC) é de no mínimo 99,3° INPM (fixado pela Resolução ANP n.º 36/05), equivalente a 99,3% em peso, para que seja utilizado em mistura com a gasolina. Esta especificação corresponde a 98,4% em mol de etanol, o que seria superior à composição azeotrópica (89,0% molar). Daí existe a necessidade de se utilizar outras técnicas de separação para misturas azeotrópicas, já que através da destilação convencional seria impossível separar os componentes desta mistura.

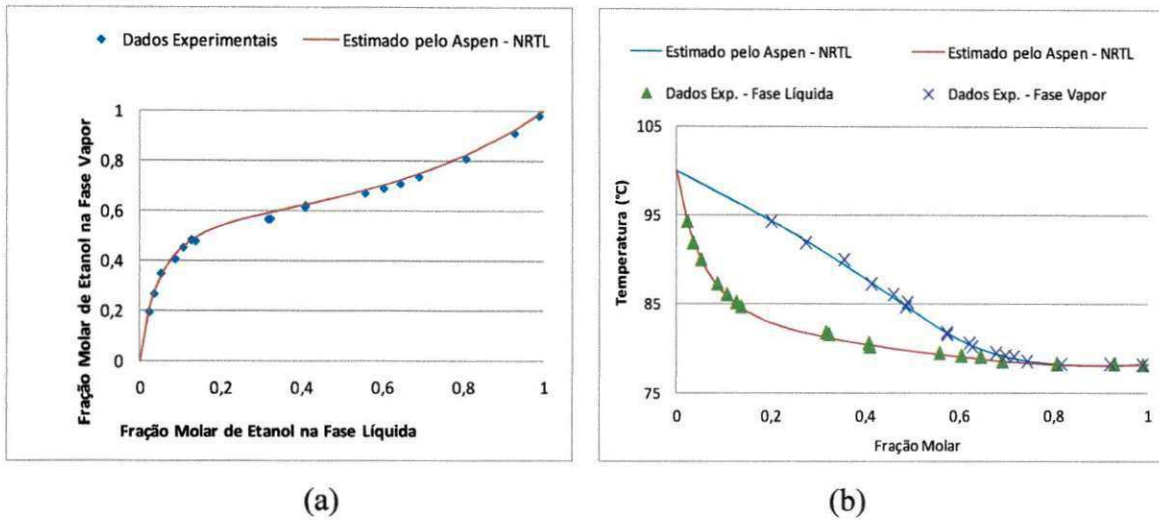


Figura 2.1 - Curva xy (a) e Txy (b) para o sistema etanol(1)-água(2).

Na Figura 2.2 tem-se a curva de equilíbrio do sistema etanol(1)-água(2)-monoetileno glicol(3), em base livre de solvente. Observa-se que a partir de 20,0 % de solvente o azeótropo já não existe. Para concentrações maiores do que 50,0 % de solvente o sistema se aproxima de um binário ideal, entretanto, o deslocamento da curva de equilíbrio torna-se pequeno. Outra observação relevante é o fato da presença do solvente somente “melhorar” a curva de equilíbrio a partir de, aproximadamente, 15 % em etanol.

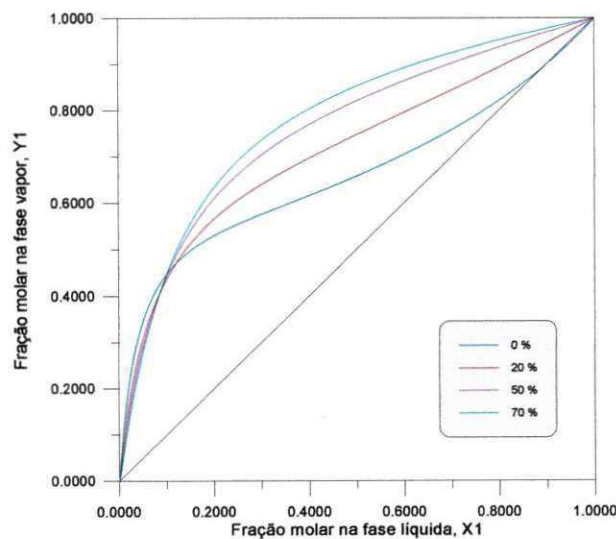


Figura 2.2 - Curva de equilíbrio do sistema etanol(1)-água(2)-monoetilenglicol(3) em base livre de solvente à pressão de 1,0 atm.

### 2.3. Destilação Extrativa

Na destilação extrativa, um agente de separação adicional (solvente) é adicionado para alterar a volatilidade relativa dos componentes a serem separados. Deste modo, é possível obter um componente puro no topo de uma coluna e o outro, junto com o solvente, na base da coluna que pode ser separado facilmente em uma coluna de destilação secundária, devido ao alto ponto de ebulição do solvente. O solvente não precisa ser vaporizado no processo de destilação extrativa, enquanto que na destilação azeotrópica, que também é freqüentemente usada para a separação de misturas com pontos de ebulição próximos ou misturas azeotrópicas, ambos devem ser vaporizados saindo no topo da coluna de destilação azeotrópica. Além disso, a quantidade de solvente na destilação azeotrópica normalmente é grande, o que conduz a um consumo de energia maior quando comparado com a destilação extrativa. Por isto, destilação extrativa é mais atraente que destilação azeotrópica (LEI, 2003).

A coluna extrativa apresenta três seções de separação: a seção de retificação que corresponde aos estágios localizados acima da alimentação do solvente, onde sua função é remover o solvente do produto de topo; a seção extrativa onde estão os estágios situados entre o prato de alimentação do solvente e de alimentação da mistura azeotrópica, na qual ocorre a separação dos componentes da mistura binária inicial, sendo que um deles é arrastado pelo solvente; e a seção de exaustão, que são os estágios situados abaixo da alimentação, onde o componente leve é removido do produto de fundo.

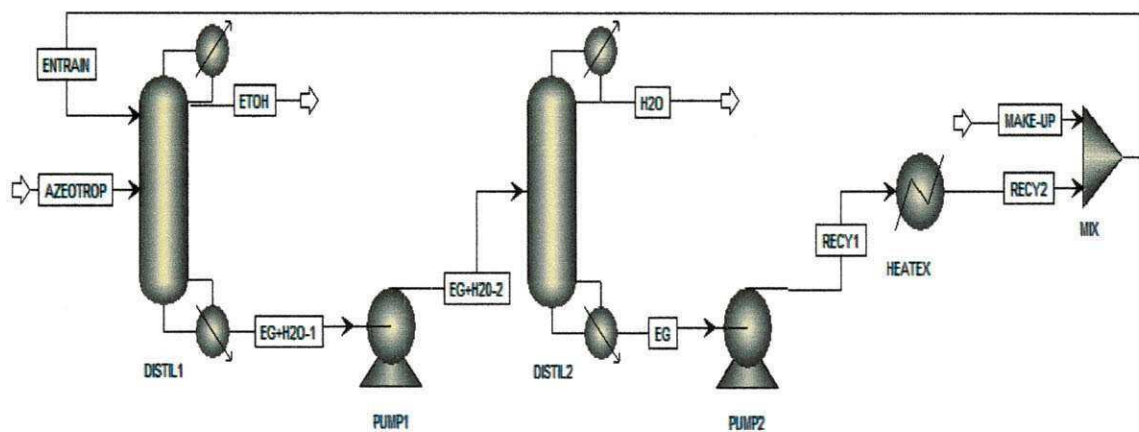
O solvente utilizado na destilação extrativa, também chamada destilação azeotrópica homogênea, tem a volatilidade menor do que os componentes da alimentação a serem separados e não provoca a formação de novo azeótropo. O ponto de entrada do solvente deve ser acima da alimentação e alguns pratos abaixo do topo da coluna, de forma a evitar a contaminação do produto de topo e manter uma concentração apreciável de solvente em todos os pratos da coluna.

Para a escolha de um bom solvente, devem ser considerados aspectos comuns a todos os processos que envolvem a adição de um novo componente: baixo custo, baixa corrosividade, baixa toxicidade e facilidade de ser obtido (ITO, 2002).



Lei *et al.* (2003) cita a volatilidade relativa como o mais importante critério de escolha, pois o solvente com maior volatilidade relativa é considerado o solvente mais promissor para a tarefa de separação e do ponto de vista econômico é o que resultará em menor custo anual do processo de destilação extrativa. Logo a seleção do solvente apropriado é fundamental para assegurar um projeto eficaz e econômico.

Na prática o processo de destilação extrativa ocorre com duas colunas, onde a primeira é a coluna de destilação extrativa e a segunda é uma coluna para recuperação do solvente que é reciclado.



**Figura 2.3- Fluxograma convencional simplificado de um processo de destilação extrativa para a separação de etanol e água.**

A Figura 2.3 mostra o sistema estudado neste trabalho, um fluxograma do processo de destilação extrativa, em que o etanol e a água são as substâncias com pontos de ebulição próximos e que devem ser separados com o auxílio do solvente monoetileno glicol.

A corrente da mistura binária azeotrópica etanol-água (AZEOTROP) é alimentada na região do meio da coluna de destilação extrativa (DISTIL1) enquanto que a corrente de solvente (ENTRAIN) é alimentada no topo. O componente mais volátil, o etanol, é obtido na corrente de topo (ETOH), como destilado relativamente puro, e os componentes menos voláteis, água e solvente saem na corrente da base da coluna (EG+H2O-1) e seguem para a coluna de recuperação de solvente (DISTIL2), onde o solvente é recuperado na corrente da base de coluna de recuperação (EG) e reciclado (RECY1) para a coluna extrativa e o outro componente é retirado na corrente de topo (H2O).

O binário azeotrópico do sistema etanol(1)-água(2)-monoetileno glicol(3) é composto pelo etanol,  $T_b=78,25$  °C, e a água,  $T_b=100,0$  °C. O solvente, o monoetileno glicol, possui ponto de ebulição,  $T_b=197,35$  °C. A temperatura do azeótropo é  $78,17$  °C com  $89,0$  % de etanol em base molar.

A volatilidade do etanol em relação à água é realçada com o solvente. Isto possibilita a separação dos dois componentes em menos estágios e menores razões de refluxo do que os necessários numa destilação fracionada simples, requerendo menos energia e muitas vezes o que se economiza paga o equipamento de recuperação do solvente.

Na destilação extrativa, em algumas situações, o solvente é o componente de menor ponto de ebulição, e sai pelo topo juntamente com o componente intermediário, sendo o componente de maior temperatura de ebulição obtido no fundo da coluna. Outra variação do processo de destilação extrativa ocorre quando o componente intermediário, praticamente puro, é removido no topo da coluna, e os componentes mais ou menos voláteis são recolhidos na base (BRITO, 1997).

### **2.3.1. Comparação da Destilação Extrativa com outros Processos de Separação**

Lynn e Hanson (1986) foram os primeiros a afirmar que a destilação extrativa era competitiva, do ponto de vista energético, com a destilação azeotrópica; utilizando colunas de múltiplo efeito, os autores realizaram a desidratação de misturas aquosas de etanol utilizando monoetileno glicol como solvente.

Knapp e Doherty (1990), afirmaram: "... contrariando a opinião popular, um bem projetado sistema de destilação extrativa, é o modo mais econômico de obtenção de etanol anidro". A questão a ser respondida é: o que significa um bem projetado sistema de destilação extrativa? No entendimento dos autores, "um bem projetado sistema" significa obter o menor consumo energético específico e a menor perda de solvente, considerando as restrições impostas ao processo.

Meirelles *et al.* (1992) avaliou a desidratação de etanol utilizando monoetileno glicol como solvente, obtendo perfis de concentração em diferentes vazões de alimentação e razão de

refluxo. Solventes como monoetileno glicol e glicerina são viáveis para o caso onde a alimentação é concentrada em etanol. Para soluções diluídas seriam necessárias pesquisas com um solvente que apresentasse afinidade com o etanol, e não com a água. O monoetileno glicol apresenta um maior desvio do comportamento ideal com o etanol do que com a água.

Uma combinação de destilação extrativa e destilação azeotrópica é proposto (LEI *et al.*, 1999), esta elimina as desvantagens da destilação extrativa e da destilação azeotrópica, e mantém as vantagens de ambos os métodos. Este método vem sendo utilizado para a separação de 2-propanol e água enquanto é requerida uma alta pureza do 2-propanol. Este processo é especialmente apropriado para separações que exigem elevada pureza do produto. Por exemplo, no caso de separar ácido acético e água, onde a concentração de 20ppm de ácido acético na água é exigida pela indústria.

**Tabela 2.1- Consumo de energia nos processos de produção de etanol anidro.**

Processo de destilação	Consumo energético (kJ/kg etanol)	Faixa de concentração (% massa etanol)	Referência bibliográfica
Extrativa com cloreto de cálcio	5.020	7,5-99,00	Barba <i>et al.</i> (1985)
Extrativa com monoetileno glicol otimizado	8.920	10-99,92	Knight & Doherty (1989)
Extrativa com monetileno glicol otimizado	7.670	10-99,92	Knapp & Doherty (1990)
Extrativa com monoetileno glicol otimizado e integrado termicamente	2.700	10-99,92	Knapp & Doherty (1990)
Azeotrópica com benzeno otimizado	8.200	10-99,92	Kyan & Doherty (1989)
Mudança de pressão e adição de acetona integrada termicamente	7.500	10-99,92	Knapp & Doherty (1992)

O processo de produção de etanol anidro também foi utilizado para demonstrar o procedimento de integração térmica de sequências de destilação para a separação de misturas azeotrópicas homogêneas proposto por Knapp e Doherty (1990). A integração térmica deste sistema reduziu o consumo de energia em 65% sobre a sequência otimizada não-integrada termicamente, conforme mostra a Tabela 2.1.

Ravagnani *et al.* (2010) estudou o processo de destilação extrativa com a obtenção de etanol puro utilizando etileno-glicol e tetraetileno-glicol, como solventes. Mapas de curvas residuais são utilizadas para analisar o comportamento da mistura e a viabilidade do processo de destilação proposto. O processo industrial é simulado no estado estacionário para a análise dos mapas de curvas residuais. Os resultados da simulação para a mistura de etanol-água usando etileno-glicol, o solvente convencional, e tetraetileno-glicol, um solvente alternativo, são apresentados. Estes resultados mostraram que o processo usando tetraetileno-glicol é confiável, embora seja necessário mais energia do que o processo com etileno glicol. No entanto, o etileno glicol tem um nível de toxicidade considerável, enquanto a tetraetileno-glicol é não-tóxico.

A implantação industrial no Brasil do processo de destilação extrativa com monoetileno glicol foi iniciada na safra de 2001. Apesar de ser um processo de industrialização bem recente, ele foi sendo implantado com integrações energéticas e malhas de controle que já permitiram a diminuição do consumo de vapor. Desta forma, não parece existir no horizonte próximo alternativas de configuração deste processo que permitam redução ainda substancial do consumo de vapor (MEIRELLES, 2006).

A Destilaria Melhoramentos S.A. (Jussara – PR), em 2002, converteu sua planta que empregava a destilação azeotrópica para destilação extrativa com MEG, para a produção de etanol anidro. "Tínhamos necessidade de aumentar a usina, mas tínhamos deficiência de vapor", conta o gerente de produção, João Teodorinho Luis Coelho, ao explicar que a eficiência energética comandou a decisão. Nos cálculos dele, o vapor de que a usina precisava para produzir 35 milhões de litros de álcool anidro por destilação azeotrópica em uma safra é suficiente para produzir, no mesmo período, até 75 milhões de litros por destilação extrativa. Além dessa vantagem, ele elogia a facilidade de operação da planta e a conservação do MEG ao longo do processo. "O ciclohexano é muito volátil, qualquer coisa evapora", compara.

A principal desvantagem do processo de desidratação com monoetileno glicol é a necessidade de empregar parte da energia requerida na forma de vapor de alta pressão.

Alternativas de configuração que empreguem vácuo moderado na coluna desidratadora podem minimizar esta desvantagem, mas esbarram nas dificuldades associadas à temperatura de condensação do destilado e à redução da densidade da fase vapor no interior do equipamento.

## 2.4. Procedimentos de Otimização em Colunas de Destilação

A otimização de um sistema pode ser definido como a busca da melhor solução possível segundo um critério estabelecido previamente. A solução a ser encontrada deve minimizar ou maximizar o objetivo (função objetivo) e atender simultaneamente às restrições exigidas.

Para que as condições ótimas sejam alcançadas, o sistema deve ter liberdade para manipulação das variáveis de decisão, também denominadas variáveis independentes ou variáveis manipuladas.

Para a resolução de um problema de otimização, deve-se subdividir o problema em três etapas: (1) representação, em linguagem matemática, do problema a ser otimizado, isto é, identificação das variáveis de decisão e das auxiliares, identificação da função objetivo e identificação das restrições; (2) resolução das equações e obtenção do(s) ponto(s) ótimo(s), e (3) interpretação dos resultados.

Dessas três etapas, sem dúvida nenhuma, a primeira, ou seja, a formulação matemática do problema é a mais difícil e crítica. Difícil, pois requer um profundo conhecimento do sistema a ser otimizado e o levantamento de informações nem sempre estão disponíveis ou quantificáveis de maneira precisa, e crítica, porque as demais etapas dependem dela.

O desenvolvimento da função objetivo e de suas restrições requer que sejam arbitradas hipóteses simplificadoras que preservem as principais características do sistema e que possibilitem a resolução do problema. Ou seja, deve-se estabelecer um modelo matemático simultaneamente simples e fiel aos fenômenos do sistema, que represente adequadamente o sistema. Não existe um procedimento padronizado para desenvolver um modelo matemático de um sistema. Na verdade essa tarefa é uma arte que deve ser aprendida a partir da resolução de vários problemas.

Para a resolução do problema de otimização, a aplicação de algoritmos de otimização é uma etapa simples, desde que se tenha disponível programas de computador já desenvolvidos e testados, porém, se for necessário, o desenvolvimento e implementação de novos algoritmos não é.

A interpretação dos resultados obtidos é outra etapa que requer muita atenção e conhecimento a respeito do processo otimizado. Por exemplo, quando existe a multiplicidade de pontos extremos a escolha do melhor pode recair sobre um extremo local diferente do global, mas que apresente características mais apropriadas para o sistema.

A expressão matemática de um problema de otimização tem duas partes: função objetivo, ou seja, o critério de desempenho a ser atingido, cuja especificação é obrigatória, e as restrições ou funções de restrição, que estão quase sempre presentes. De maneira geral as restrições podem ser escritas sob a forma de equações (algébricas ou diferenciais) e/ou inequações (algébricas ou diferenciais).

Portanto para que o problema de otimização tenha uma solução correta tais restrições devem ser explícita e matematicamente escritas. A formulação do problema de otimização só estará completa se estabelecido a função objetivo e as suas funções de restrição.

Nos trabalhos abordando a otimização do processo de destilação extrativa, uma vez definido o solvente a ser usado na separação, obter respostas para as questões abaixo, no mínimo, se faz necessário para alcançar a condição de um “bem projetado sistema de destilação extrativa”:

1. Qual o número ótimo de pratos?
2. Qual a localização ótima dos pratos de alimentação do binário azeotrópico, e do solvente?
3. Qual o valor ótimo da razão de refluxo?
4. Qual o valor ótimo da vazão de solvente?

As respostas para as questões colocadas acima, normalmente, são obtidas usando um simulador de processo, cuja grande vantagem está no pacote termodinâmico, além da modelagem rigorosa. Entretanto, as respostas somente são obtidas após várias simulações (HILAL *et al.*, 2001; LANGSTON *et al.*, 2005; GIL *et al.*, 2009). De fato, a otimização é realizada sem o uso de uma função objetivo e através apenas de uma análise de sensibilidade e,

muitas vezes, não consideram nenhuma restrição na base da coluna. Também é fato, o não uso da vazão de destilado como variável de otimização.

Hilal *et al.* (2001) estudaram a redução do agente extrativo na destilação extrativa e na destilação auto-extrativa, a fim de reduzir o consumo de energia do processo da separação. O aumento da distância entre a alimentação da mistura e a alimentação do solvente ao longo da coluna de separação conduziu a uma redução 35-40% no consumo específico deste solvente.

Langston *et al.* (2005) simularam a destilação extrativa dos sistemas binários acetona-metanol, acetato-metanol metílico e metanol-clorofórmio no simulador HYSYS. A água foi usada em todas as simulações como o solvente. Uma simulação rigorosa do sistema acetona-metanol incluindo uma segunda coluna e o reciclo foi simulado para representar um processo industrialmente relevante. Ao manter um fluxo do solvente constante, a distância entre os estágios da entrada não teve nenhum efeito no potencial econômico do sistema.

Muñoz *et al.* (2006) simulou e avaliou economicamente duas alternativas de separação da mistura álcool isobutílico e acetato de isobutila, a destilação extrativa e a destilação por variação de pressão. O autor cita que a síntese e o projeto do processo de destilação extrativa foram realizados os dois passos: primeiro, a escolha do solvente e depois o projeto do processo envolvendo a determinação dos parâmetros de processo ótimos. O sucesso do segundo passo depende da escolha do primeiro passo, pois a eficiência da destilação extrativa é largamente determinada pela escolha de um solvente adequado.

Kossack *et al.* (2008) apresentou uma breve análise da geração e avaliação de diferentes solventes para a destilação extrativa. O autor diz que a combinação de ferramentas para a escolha do melhor solvente, como CAMD (*Computer-Aided Molecular Design*), RBM (*Rectification Body Method*), e otimização por programação inteira-mista não linear (MINLP) é adequada para o projeto sistemático de um processo de destilação extrativa ótimo. Candidatos a possíveis solventes podem ser obtidos da heurística, dos estudos da literatura ou dos métodos mais elaborados disponíveis através CAMD. O RBM permite uma comparação de diferentes estruturas de fluxograma, bem como uma comparação de diferentes alternativas de solvente e que ainda pode ser usado para uma inicialização de uma excelente otimização com o uso de MINLP rigorosa.

Lek-utaiwan *et al.* (2011) Uma metodologia prática para o projeto e otimização de destilação extrativa é proposto neste trabalho. A destilação extrativa é geralmente aplicado à separação de misturas com pontos de ebulição próximos, que por meio de destilação convencional é difícil de separar. O projeto e otimização de destilação extrativa é mais complexa do que a da destilação convencional quando considerada a seleção de solvente adequado para promover a separação. Atualmente, a seleção solvente pode ser efetivamente tratada com a ajuda da abordagem molecular computer-aided design (CAMD). O resultado de seleção pode, no entanto, ser inconclusivos devido à falta de parâmetros precisos ou ausência no modelo de propriedades. Neste trabalho, a verificação experimental e a determinação do parâmetro de propriedade foram provadas serem necessárias, como um passo adicional para alcançar uma concepção bem sucedida e confiável. A metodologia de projeto global foi ilustrada através de uma separação industrial de aromáticos C8-mistura.

Gil *et al.* (2009) simulou no *Aspen Plus* a destilação extrativa do sistema acetona-metanol utilizando a água como um solvente. Segundo o autor, a água foi um solvente praticável, mas o uso de um solvente com um ponto de ebulição mais elevado poderia ser mais apropriado para esta separação azeotrópica.

Bruggemann e Marquardt (2004) apresentaram um método para determinação aproximada da taxa de fluxo mínimo de solvente e razão de refluxo mínimo, baseado em uma análise não-linear que utiliza as equações de equilíbrio termodinâmico e balanço de massa e energia.

Figueirêdo *et al.* (2011) simulou e otimizou o processo de obtenção de álcool anidro através da destilação extrativa a partir do uso do monoetileno glicol. A otimização foi realizada com um procedimento de otimização sugerido pelo autor, utilizando o *Aspen Plus* que avaliou simultaneamente todas as variáveis de decisão em busca do ponto ótimo. Isto é, a otimização alcançada com o procedimento sistemático utilizado para obtenção da condição ótima (projeto e processo) em colunas de destilação extrativa, é caracterizada pelo fato de não ser necessária a realização de diversas simulações, além de levar em consideração uma função objetivo e as restrições impostas ao processo.



## **2.5. Controle de Processos**

Os sistemas de controle são largamente empregados na indústria química nas áreas de segurança, especificação de produto, regulamentação ambiental, restrições operacionais e otimização econômica.

Por definição, o termo controle de processos representa a manipulação de uma ou mais variável relevante para alcançar as metas produtivas. Assim a teoria de controle visa determinar as ações sobre as variáveis disponíveis de forma a ser obtido o que se deseja.

Medição, decisão e ação são três operações que estão sempre presentes em qualquer tipo de sistema de controle e são realizadas por três instrumentos básicos de controle: sensor/transmissor, controlador e elemento final de controle (válvulas, bombas de velocidade, etc). O conjunto destes elementos que realizam essas operações é chamado de malha de controle. A ação tomada deve necessariamente afetar a variável que se deve controlar, caso contrário, o objetivo do controle não será alcançado.

A filosofia básica de controle é chamada de estratégia de controle, e é ela que rege como será feita a interligação entre os instrumentos de controle e os equipamentos do processo. Existem inúmeras estratégias de controle para coluna de destilação, não existe uma estratégia única de controle que sirva para todos os tipos de coluna.

A definição de uma boa estratégia de controle é de grande importância. A especificação da definição da estratégia de controle pode ser subdividida nas seguintes partes:

1. Definição dos objetivos operacionais do processo;
2. Escolha das variáveis de processo ou controlada (PV);
3. Escolha das variáveis de projeto ou manipuladas (MV);
4. Identificação dos principais distúrbios e restrições operacionais;
5. Emparelhamento entre as variáveis controladas e as variáveis manipuladas;
6. Sintonia dos controladores;
7. Validação da estrutura de controle proposta.

As etapas (6) e (7) obrigatoriamente dependem de simulações, testes em planta piloto e/ou testes na planta industrial. As demais etapas também devem ser validadas quantitativamente, embora muitas informações qualitativas podem e devem ser obtidas e utilizadas.

As diversas estruturas possíveis costumam ser representadas por siglas onde a primeira letra representa a variável que será manipulada para o controle da concentração do destilado e a segunda representa a variável que será manipulada para o controle da concentração da base.

Dada a importância do processo de destilação, o estudo de controle de colunas de destilação tem atraído a atenção de um número significativo de pesquisadores.

Choo *et al.* (1987) desenvolveu um esquema de controle da composição do topo, para uma torre de destilação extrativa, a fim de melhorar a recuperação e consistência do produto. Para eliminar a dependência total da nova estratégia de controle em analisadores de composição, foi desenvolvida uma técnica de controle inferencial de composição. O autor estimou a composição do topo da torre a partir de medição de temperaturas de múltiplas bandejas, da pressão da torre, e da composição da alimentação. Um esquema de controle de balanço material foi aplicado com sucesso utilizando as composições calculadas.

O uso da temperatura do prato para inferir a composições é muito difundido no controle de destilação. Uma série de critérios têm sido propostas para selecionar quais pratos mantêm a temperatura constante. Os mais usados são: (1) a escolha do prato onde existem grandes mudanças de temperatura de prato para prato (derivada da temperatura); (2) a procura do prato onde existe a maior variação de temperatura para uma dada mudança na variável manipulada (análise de sensibilidade); (3) usando a análise de decomposição em valores singulares (SVD); (4) seleção do prato onde a temperatura não muda com as mudanças de composição da alimentação durante a produção do destilado e pureza de base desejados e (5) a escolha do prato que produz as menores alterações na pureza do produto quando ele é mantido constante diante dos distúrbios da composição de alimentação. Luyben<sup>[3]</sup> (2006) comparou quantitativamente a eficácia desses cinco critérios. Vários sistemas foram testados, desde misturas binárias ideais à misturas multicomponentes azeotrópicas. O autor mostra que a análise de SVD fornece um simples e eficaz método de seleção de prato para o controle de temperatura.

Luyben<sup>[1]</sup> (2005) estudou o exemplo clássico de produção de etanol anidro a partir de uma mistura etanol-água, utilizando o benzeno como agente de arraste. O autor desenvolveu um sistema de controle para o processo que apresenta duas colunas. O sistema de controle foi desenvolvido frente a perturbações realizadas na concentração e no fluxo da corrente de alimentação da coluna azeotrópica. O autor enfatizou a dificuldade de convergência nas simulações do sistema em estudo.

Kossack *et al.* (2008) discutiu em detalhes questões do projeto econômico do estado de equilíbrio e apresentou vários exemplos que utilizam uma variedade de solventes para a separação de acetona e metanol. Alguns solventes encaminharam a acetona para o topo da coluna de extração, enquanto que outros encaminharam o metanol. Luyben<sup>[2]</sup> (2008) complementou este trabalho para comparar o desempenho dinâmico do sistema acetona/metanol com diferentes solventes. Três solventes foram explorados: a água, o dimetilsulfóxido (DMSO) e clorobenzeno. O primeiro e segundo solventes encaminharam a acetona para o topo da coluna, enquanto que o último solvente encaminhou o metanol. Estruturas de controle foram desenvolvidas para cada sistema. Resultados da simulação dinâmica mostraram que todos os sistemas são controláveis, mas a variabilidade da qualidade do produto é maior quando o metanol é impulsionado para o topo da coluna de extração. Uma explicação para esta diferença é que o metanol tem maior ponto de bolha do que a acetona e, preferencialmente, quer sair na base da coluna.

Luyben<sup>[2]</sup> (2008) sugere que a controlabilidade do processo deve ser um dos fatores de seleção do solvente utilizado na destilação extrativa, pois o autor conjectura que as propriedades de equilíbrio líquido-vapor mais favoráveis à separação são responsáveis por uma controlabilidade dinâmica superior.

Ghaee *et al.* (2008) desenvolveu um modelo matemático para descrever o comportamento dinâmico da coluna de destilação extrativa e a correspondente coluna de recuperação de solvente em uma planta de extração de benzeno. A fim de melhorar o controle do processo e seleção da estratégia de controle ótima, o modelo foi usado para encontrar os valores ótimos das constantes dos controladores com o algoritmo Nelder-Mead durante a operação do estado de transição minimizando o desvio das condições de estado estacionário.

Arifin *et al.* (2008) investigou a concepção e o controle da produção de álcool isopropílico (IPA processo de desidratação), através de destilação extrativa. O solvente de alto ponto de ebulição utilizado para auxiliar na separação foi o dimetilsulfóxido (DMSO). O

fluxograma de projeto ótimo do processo completo mostrou que o custo total anual e o custo do vapor necessário para este projeto de fluxograma é significativamente menor do que um fluxograma de projeto concorrente através de destilação azeotrópica heterogênea. Uma estratégia simples de controle global foi proposta e com apenas um controle de temperatura em uma bandeja, para cada coluna, para manter as especificações de alto grau de pureza dos dois produtos. Simulações dinâmicas revelaram que a fixação da razão de refluxo não é uma estratégia de controle adequada. Entretanto, a estratégia para fixar as duas taxas de fluxo de refluxo deve ser utilizada para rejeitar os distúrbios de alimentação.

Gil *et al.* (2012) fizeram uma investigação do projeto e controle de um processo de destilação extrativa para produzir etanol anidro utilizando glicerol como solvente. O processo de destilação extrativa recebe uma mistura azeotrópica de etanol-água que é alimentada a uma coluna de desidratação em um estágio intermediário enquanto que o glicerol é alimentado em um dos estágios de topo. Como produto de topo, é retirado um etanol de alta pureza e na corrente de base é enviada para uma coluna de recuperação uma mistura de água – glicerol. Os efeitos da razão molar de solvente e alimentação, a razão de refluxo, estágio de alimentação, estágio de alimentação de solvente e temperatura da alimentação do solvente foram estudados para se obter o melhor projeto com exigências mínimas de energia. Um esquema de controle é desenvolvido, a fim de manter o funcionamento estável para grandes perturbações na alimentação. Simulações dinâmicas mostraram que é possível utilizar apenas um controle de temperatura para manter as especificações de pureza.

## 2.6. Decomposição em Valores Singulares (SVD)

Uma das ferramentas mais básicas e importantes de análise numérica moderna é a Decomposição em Valores Singulares (SVD), que se baseia na análise dos valores singulares. A SVD é utilizada para encontrar variáveis controladas a partir de um grande número de escolhas e o par de variáveis controladas e manipuladas, para a determinação da melhor configuração da malha de controle, além de medir a robustez da estratégia de controle proposta. No caso em que a SVD é utilizado para o estudo das propriedades de controle teóricas, dois parâmetros são de

interesse: o mínimo valor singular ( $\sigma_1$ ) e o máximo valor singular ( $\sigma_2$ ). A relação entre estes dois valores é conhecida como número condicional (CN).

A SVD expressa a matriz do ganho no estado estacionário da função transferência do processo em função do produto de três matrizes: uma matriz  $U$ , uma matriz diagonal  $\Sigma$  dos valores singulares e a matriz  $V^T$ .

$$K_p = U\Sigma V^T \quad (2.1)$$

Os elementos da matriz  $U$  refletem a sensibilidade das variáveis de saída (variável controlada) à variações nas variáveis de entrada (variável manipulada). As colunas desta matriz representam as variáveis de entrada enquanto as linhas representam as variáveis de saída. Os maiores elementos de cada coluna da matriz  $U$  indicam quais as saídas do processo são mais sensíveis às variáveis de entrada correspondentes a coluna, e que podem ser mais eficientemente controladas.

Um grande número condicional (ou pequeno mínimo valor singular) indica que o sistema é de difícil controle.

No processo de destilação, a SVD seleciona a melhor bandeja para tomada de temperatura, isto é, a SVD pode ser usada para ajudar na escolha do(s) prato(s) em que a temperatura deve ser controlada, em uma estrutura de controle inferencial de uma coluna de destilação.

## **CAPÍTULO 3:**

### **MODELAGEM MATEMÁTICA E MÉTODOS NUMÉRICOS**

#### **3.1. Introdução**

Como citado anteriormente, o procedimento para resolução de um problema de engenharia é representá-lo de forma adequada, de modo a conseguir a representação do sistema real (processo, equipamentos, etc) por um sistema mais adequado para o tratamento formal. Obviamente, dada a infinita complexidade dos fenômenos físico-químicos, estas construções abstratas, conhecido genericamente como modelos, são apenas aproximações da realidade.

Um sistema real pode ter um número muito grande de modelos associados a ele. De fato, para que um modelo possa ser resolvido, é necessário adotar um conjunto de hipóteses. Em suma, dado um sistema real e os objetivos, haverá um conjunto de hipóteses adequadas que determinam as características do modelo ou sistema de equações para resolver.

É claro que nem todo sistema de equações pode ser resolvido facilmente, pelo menos do ponto de vista analítico. Isso impõe limitações importante para os modelos, pela necessidade de suposições impróprias ou restritivas ("super-simplificação") para pelo menos ser capaz de lidar com o problema.

Como o desenvolvimento de vários ramos da matemática e com o advento da informática, ferramenta poderosa para complementar a análise numérica, se abriram caminhos revolucionários. Dispor de instrumentos mais poderosos para resolver sistemas de equações, e reavaliar a necessidade de fazer suposições inadequadas para criar modelos para resolver problemas complexos, foi um grande passo à frente.

Na resolução de um problema a modelagem e a aplicação de métodos/algoritmos numéricos adequados a cada classe de problemas é necessária. Assim a correta classificação destes problemas para que o método mais adequado seja escolhido, entre inúmeros métodos numéricos existentes, é essencial.

Dentro deste contexto, o objetivo destes capítulos é mostrar a modelagem para o problema em estudo e os modelos para resolução dos problemas do ponto de vista computacional.

### **3.2. Modelagem Matemática**

A solução de problemas de separação de vários componentes, fases e estágios é encontrada em soluções simultâneas ou iterativas de, literalmente, centenas de equações. Isto implica que um número suficiente de variáveis de projeto é especificado de modo que o número de variáveis desconhecidas (saídas) seja exatamente igual ao número de equações. Quando isto é feito, um processo de separação está determinado. Se um número incorreto de variáveis de projeto é escolhido, soluções múltiplas ou inconsistentes ou nenhuma solução será encontrada.

A presente dificuldade computacional na solução de grandes conjuntos de equações freqüentemente não lineares é tal que uma escolha criteriosa das variáveis de projeto freqüentemente melhora obstáculos computacionais. Na prática, porém, o projeto não é livre para escolher a variável de decisão com base na conveniência computacional. Mais comumente, ele é confrontado com uma situação em que a composição de alimentação, o número de estágios, e/ou especificações de produtos são fixos e ele deve organizar convenientemente as equações para que elas possam ser resolvidas.

Um método intuitivamente simples, mas operacionalmente complexo, de encontrar a variância no processo, quantidade de variáveis de decisão, ou ainda, graus de liberdade ( $N_d$ ), é enumerar todas as variáveis pertinentes ao processo ( $N_v$ ) e subtrair dessas o número total de equações independentes ( $N_E$ ) relacionadas às variáveis

$$N_d = N_v - N_E \quad (3.1)$$

Tipicamente, as variáveis em um processo de separação podem ser variáveis intensivas tais como composição, temperatura ou pressão; variáveis extensivas tais como taxa de fluxo ou calor transferido; ou parâmetros de equipamentos tais como o número de estágios de equilíbrio. Propriedades físicas como entalpia ou constante de equilíbrio não são contadas. As variáveis são

relativamente fáceis de enumerar, mas para alcançar uma contagem inequívoca de equações ( $N_E$ ) é preciso procurar com cuidado todas as relações independentes de acordo com a conservação de matéria e energia, as restrições de equilíbrio de fases, as especificações de processo, e configurações de equipamentos.

Se o número de variáveis do processo for igual ao número de equações independentes, isto é, se o grau de liberdade do processo for igual a zero, para sistemas lineares, a solução é única e pode não ser ótima, para sistemas não lineares nada se pode afirmar.

Se o grau de liberdade do processo for positivo, isto é, se o número de variáveis do processo for maior do que o número de equações independentes deve ser atribuído valores de  $N_d$  variáveis de decisão para que o problema seja solucionado.

Se o grau de liberdade do processo for negativo, isto é, se o número de variáveis do processo for menor do que o número de equações independentes, o sistema está sobre-determinado e equações devem ser eliminadas para que o problema seja solucionado.

### **3.2.1. Modelo da Coluna no Estado Estacionário**

O cálculo preciso de uma coluna de destilação multicomponente requer a determinação rigorosa da temperatura, das vazões e composições das correntes e da taxa de transferência de calor em cada estágio. Esta determinação é alcançada através da resolução do balanço material, do balanço de energia e das relações de equilíbrio para cada estágio.

O desenvolvimento do modelo matemático para uma coluna de destilação é baseado no conceito de estágio de equilíbrio e as expressões que o descrevem formam um conjunto de equações básicas: balanços de massa (M), as relações de equilíbrio (E), o somatório das frações molares (s) e balanços de energia (H), normalmente designadas de equações MESH.

Considerando uma coluna de destilação com N estágios, numerados de cima para baixo, a representação esquemática de um prato j é mostrada na Figura 3.1. A alimentação entrando no estágio j pode ser um líquido, um vapor ou uma mistura de líquido e vapor. O sinal da carga térmica Q será negativo se o calor estiver sendo retirado do prato e positivo caso contrário.



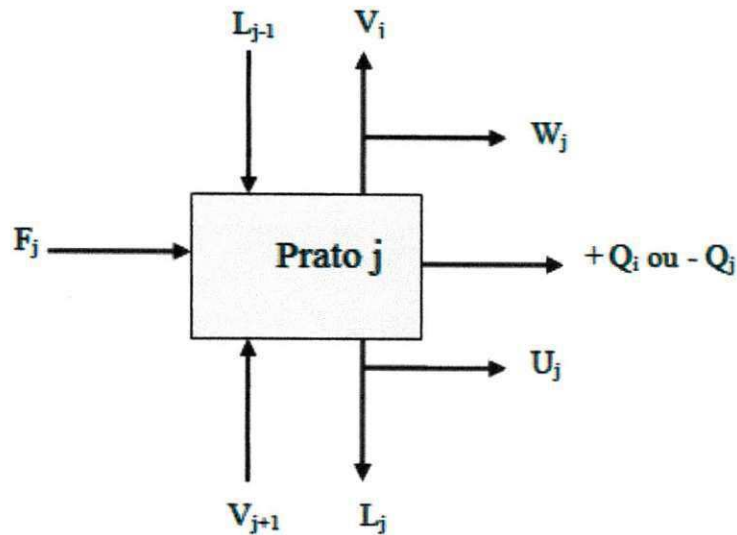


Figura 3.1 - Esquema de um prato utilizado na modelagem matemática da coluna.

Com base na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Figura 3.1 os balanços são realizados e as equações MESH obtidas são:

**Equação M** - Balanço de massa para o componente  $i$  no prato  $j$  ( $C$  equações para cada estágio):

$$M_{i,j} = L_{j-i} \cdot x_{i,j-1} + V_{j+1} \cdot y_{i,j+1} + F_j z_{i,j} - (L_j + U_j) x_{i,j} - (V_j + W_j) y_{i,j} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, C \quad (3.2)$$

$$j = 1, 2, \dots, N$$

**Equação E** - Relações de equilíbrio de fases ( $C$  equações para cada estágio):

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j} \cdot x_{i,j} = 0 \quad (3.3)$$

**Equação s** - Somatório das frações molares (uma equação para cada estágio):

$$(s_y)_j = \sum_{i=1}^C y_{i,j} - 1,0 = 0 \quad (3.4)$$

$$(s_x)_j = \sum_{i=1}^C x_{i,j} - 1,0 = 0 \quad (3.5)$$

**Equação H** - Balanço de Energia no prato  $j$  (Uma equação para cada estágio):

$$H_j = L_{j-1} \cdot H_{L,j-1} + V_{j+1} \cdot H_{V,j+1} + F_j \cdot H_{F,j} - (L_j + U_j) \cdot H_{L,j} - (V_j + W_j) \cdot H_{V,j} = 0 \quad (3.6)$$

A determinação do número de graus de liberdade de uma coluna de destilação é realizada considerando-se o esquema apresentado na Figura 3.2. Nessa figura, a vazão de destilado é representada pela retirada lateral do estágio 1 ( $U(1)$ ), enquanto a vazão de refluxo pela variável ( $L(1)$ ). A vazão de refluxo é dada pela vazão ( $L(1)/ U(1)$ ). A vazão de vapor ( $V(1)$ ) indicará se o condensador é total ( $V(1)=0,0$ ). A carga térmica do condensador é  $Q(1)$  e  $Q(N)$  representa a carga térmica do refeedor. A vazão do produto de base é dada pela corrente  $L(N)$ .

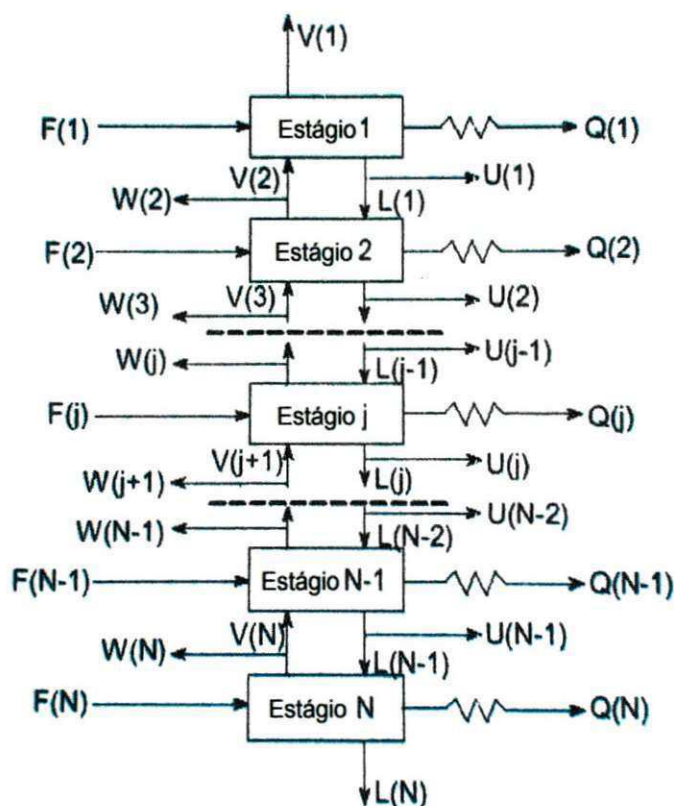


Figura 3.2 - Esquema de uma cascata de separação por estágios.

A partir das equações MESH pode-se obter  $N(2C+3)$  equações. Analisando a cascata apresentada na Figura 3.2 temos as seguintes variáveis:  $x_{i,j}$ ,  $y_{i,j}$ ,  $L_j$ ,  $V_j$  e  $T_j$ , além das cargas térmicas do refeedor e condensador. Temos assim,  $N(2C+3)+2$  variáveis e o sistema, dessa forma, está indeterminado. O número de graus de liberdade do sistema é, portanto, igual a dois, de modo que têm-se que especificar duas variáveis ou arranjar duas equações para tornar o sistema determinado. Vale salientar que no procedimento acima se admite que as cargas térmicas nos demais pratos sejam conhecidas, bem como as vazões de retirada lateral (HENLEY e SEADER, 1981).

### **3.3. Métodos Numéricos**

#### **3.3.1 Resolução do Modelo no Regime Estacionário**

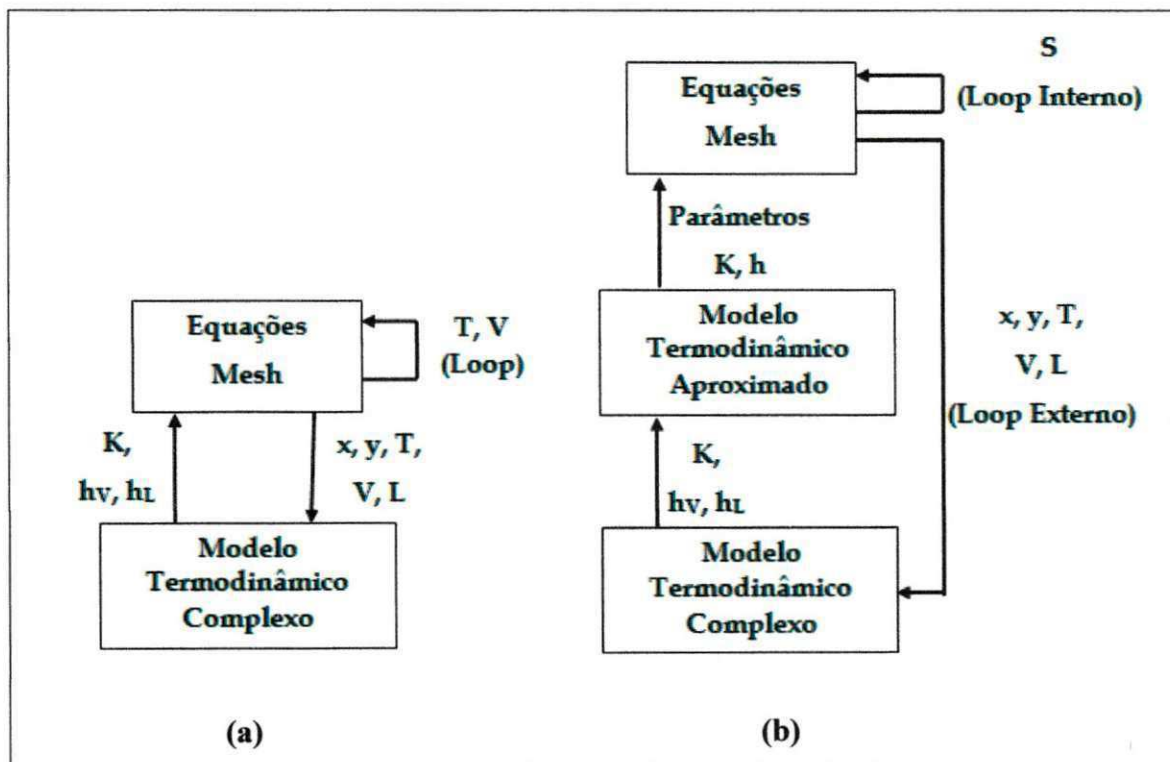
Os simuladores, em geral, necessitam de uma técnica iterativa para encontrar o valor da variável desejada com o objetivo de satisfazer o valor desejado para a variável especificada. O simulador *Aspen Plus* utilizado durante o desenvolvimento deste trabalho utiliza o método “inside-out” para promover essa convergência. O item a seguir apresenta uma breve descrição do método.

##### **3.3.1.1. Método Inside-Out**

Nos métodos tradicionais de resolução do modelo estacionário de uma coluna de destilação, ponto de bolha e soma das taxas (SR, do inglês Sum-Rates), a maior porcentagem do esforço computacional é empregado no cálculo dos valores das constantes de equilíbrio e entalpias das fases, líquida e vapor, particularmente quando modelos rigorosos para o cálculo das propriedades termodinâmicas (Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Wilson, NRTL, UNIQUAC) são utilizados.

Em 1974, Boston e Sullivan apresentaram um algoritmo desenvolvido para reduzir de forma significativa o tempo despendido nos cálculos das propriedades termodinâmicas.

Na Figura 3.3 (b), dois modelos para o cálculo das propriedades termodinâmicas são aplicados: (1) um simples, consistindo em um grupo aproximado de equações empíricas, utilizado freqüentemente para convergir o loop interno e (2) um rigoroso e complexo grupo de equações utilizado ao menos uma vez no loop externo.



**Figura 3.3 - Incorporação das correlações para o cálculo das propriedades termodinâmicas dentro de loops de iteração: (a) Ponto de bolha e Soma das Taxas. (b) Método inside-out.**

As equações MESH são sempre resolvidas no loop interno com o modelo aproximado. Os parâmetros das equações empíricas do modelo simples são atualizados no loop externo a partir do modelo rigoroso. A presença dos loops internos e externos é o que diferencia o método de Boston-Sullivan dos demais e confere a esta classe de métodos a denominação de métodos inside-out.

Outra diferença que distingue o método inside-out dos demais é a escolha das variáveis de iteração. Para os métodos do ponto de bolha e soma das taxas as variáveis são as composições das fases líquida e vapor ( $x_{i,j}$ ,  $y_{i,j}$ ), a temperatura e as vazões de líquido e vapor de cada estágio ( $T_j$ ,  $L_j$  e  $V_j$ ).

No método inside-out as variáveis de iteração para o loop externo são os parâmetros das equações do modelo aproximado para o cálculo das propriedades termodinâmicas. As variáveis de iteração para o loop interno estão relacionadas com os fatores de stripping ( $S_{i,j} = (K_{i,j} \cdot V_j) / L_j$ ). Este loop utiliza a volatilidade relativa, energia e fatores de stripping para prover estabilidade e reduzir o tempo de computação.

A extensa implementação do método inside-out pelo simulador *Aspen Plus*, em módulos chamados de RADFRAC e MULTFRAC, inclui:

1. Absorção, stripping, absorção com reboiler, stripping com reboiler, destilação extrativa e destilação azeotrópica;
2. Sistemas trifásicos;
3. Sistemas com reação;
4. Sistemas altamente não-ideais que requerem modelos de coeficiente de atividade;
5. Sistemas interligados de unidades de separação;
6. Presença de água livre;
7. Uso da eficiência de Murphree para os estágios;

O método inside-out apresenta como vantagem as seguintes características apresentadas durante os cálculos iterativos:

1. As volatilidades dos componentes variam bem menos do que as constantes de equilíbrio dos componentes;
2. A entalpia de vaporização varia bem menos do que as entalpias das fases;
3. Os fatores de stripping dos componentes combinam os efeitos da temperatura e dos fluxos de líquido e vapor em cada estágio.

### 3.3.1.2. As modificações nas equações MESH

Assim como nos métodos do ponto de bolha e soma das taxas, o modelo de estágio de equilíbrio é novamente utilizado. De forma adicional as seguintes equações para o loop interno são definidas:

$$\alpha_{i,j} = \frac{K_{i,j}}{K_{b,j}} \quad (3.7)$$

$$S_{b,j} = K_{b,j} \cdot \frac{V_j}{L_j} \quad (3.8)$$

$$R_{Lj} = 1 + \frac{U_j}{L_j} \quad (3.9),$$

$$R_{Vj} = 1 + \frac{W_j}{V_j} \quad (3.10)$$

Onde  $K_b$  é a constante de equilíbrio para um componente hipotético de referência ou componente base,  $S_{b,j}$  é o fator de stripping para o componente base,  $R_{L,j}$  é o fator de retirada lateral na fase líquida e  $R_{V,j}$  é o fator de retirada lateral na fase vapor. Para os estágios sem retirada lateral  $R_{L,j}$  e  $R_{V,j}$  se reduzem a 1. As vazões de vapor e líquido em cada estágio são definidas por:

$$V_j = \sum_{i=1}^C v_{i,j} \quad (3.11)$$

$$L_j = \sum_{i=1}^C l_{i,j} \quad (3.12)$$

onde  $v_{i,j}$  e  $l_{i,j}$  são as vazões de vapor e líquido de cada componente em cada estágio. As frações molares nas fases vapor e líquida são definidas por:

$$y_{i,j} = \frac{v_{i,j}}{V_j} \quad (3.13)$$

$$x_{i,j} = \frac{l_{i,j}}{L_j} \quad (3.14)$$

Utilizando estas equações juntamente com as equações MESH, obtemos as seguintes equações:

**Equilíbrio de fases:**

$$v_{i,j} = \alpha_{i,j} \cdot S_{b,j} \cdot l_{i,j}, \quad i=1 \text{ a } C, \quad j=1 \text{ a } N \quad (3.15)$$

**Balço Material por Componente:**

$$l_{i,j-1} - (R_{L,j} + \alpha_{i,j} \cdot S_{b,j} \cdot R_{V,j})l_{i,j} + (\alpha_{i,j+1} \cdot S_{b,j+1})l_{i,j+1} = -f_{i,j}, \quad i=1 \text{ a } C, \quad j=1 \text{ a } N \quad (3.16)$$

**Balço de energia:**

$$H_j = h_{L,j} \cdot R_{L,j} \cdot L_j + h_{V,j} \cdot R_{V,j} \cdot V_j - h_{L,j-1} \cdot L_{j-1} - h_{V,j+1} \cdot V_{j+1} - h_{F,j} \cdot F_j - Q_j = 0, \quad j=1 \text{ a } N \quad (3.17)$$

onde  $S_{i,j} = \alpha_{i,j} \cdot S_{b,j}$

### 3.3.1.3. Modelo Rigoroso e Complexo para Propriedades Termodinâmicas

O complexo modelo termodinâmico pode incluir qualquer tipo de modelo inclusive os baseados nas equações de estado (Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson) e os baseados na energia livre de Gibbs para predição do coeficiente de atividade da fase líquida (Wilson, NRTL, UNIQUAC). Estes modelos são utilizados para gerar os parâmetros do modelo termodinâmico aproximado. Em geral, os modelos termodinâmicos rigorosos possuem as seguintes formas:

$$K_{i,j} = K_{i,j} \{P_j, T_j, x_j, y_j\} \quad (3.18)$$

$$h_{v_j} = h_{v_j} \{P_j, T_j, y_j\} \quad (3.19)$$

$$h_{l_j} = h_{l_j} \{P_j, T_j, x_j\} \quad (3.20)$$

### 3.3.1.4. Modelo Aproximado para Propriedades Termodinâmicas

Os modelos aproximados foram desenvolvidos para facilitar o cálculo das temperaturas dos estágios e dos fatores de stripping. Para o componente base a constante de equilíbrio pode ser calculada a partir da equação:

$$K_{b,j} = \exp\left(A_j - \frac{B_j}{T_j}\right) \quad (3.21)$$

A equação (3.21) pode ser combinada com a equação (3.7). Qualquer componente da alimentação pode ser selecionado como um componente base b, ou de referência. O componente base pode também ser determinado a partir da composição ponderada do vapor usando as seguintes relações para a constante de equilíbrio:

$$K_{b,j} = \exp\left(\sum_i w_{i,j} \cdot \ln K_{i,j}\right) \quad (3.22)$$

Onde  $w_{i,j}$  são as funções ponderadas dadas por:

$$w_{i,j} = \frac{y_{i,j} \left[ \partial \ln K_{i,j} / \partial (1/T) \right]}{\sum y_{i,j} \left[ \partial \ln K_{i,j} / \partial (1/T) \right]} \quad (3.23)$$

Um único modelo para  $K_b$  e os valores para  $\alpha_{i,j}$  são obtidos para cada estágio j a partir dos valores de  $K_{i,j}$  que por sua vez são obtidos a partir do modelo rigoroso. No estágio de topo, o componente base será o componente mais leve, enquanto no estágio da base, o componente base será o componente mais pesado. As derivadas da equação (3.23) são obtidas numericamente ou analiticamente a partir do modelo rigoroso. Para determinar os valores de  $A_j$  e  $B_j$  da equação (3.21), duas temperaturas devem ser escolhidas para cada estágio. Por exemplo, as temperaturas



dos dois estágios adjacentes,  $j - 1$  e  $j + 1$  devem ser escolhidas para este propósito. Chamando estas temperaturas de  $T_1$  e  $T_2$  e utilizando a equação (3.21) em cada estágio, temos:

$$B = \frac{\ln(K_{bT_1} / K_{bT_2})}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \quad (3.24)$$

$$A = \ln K_{bT_1} + B / T_1 \quad (3.25)$$

Na presença de soluções líquidas altamente não-ideais, o modelo rigoroso para o cálculo dos valores de  $K$  é dividido em duas partes. Para os componentes individuais, temos:

$$K_i = \gamma_{iL} (\phi_{iL} / \bar{\phi}_{iV}) \quad (3.26)$$

Então,  $(\phi_{iL} / \bar{\phi}_{iV})$  é utilizado para determinar  $K_b$  e os valores de  $\gamma_{iL}$  em cada estágio são ajustadas em uma temperatura de referência  $T^*$  para a fração molar da fase líquida por uma função linear:

$$\gamma_{iL}^* = a_i + b_i x_i \quad (3.27)$$

A equação (3.17) é então modificada, substituindo  $\alpha_{i,j}$  por  $(\alpha_{i,j} \cdot \gamma_{i,j}^*)$ , onde:

$$\alpha_{i,j} = \frac{(\phi_{iL} / \bar{\phi}_{iV})_j}{K_{b,j}} \quad (3.28)$$

Esta modificação torna o cálculo mais rápido do que quando o mesmo é realizado utilizando  $\alpha_{i,j}$  dado pela equação (3.2).

### 3.3.2. Resolução de Otimização (Programação Quadrática Sequencial - SQP)

O grande objetivo de qualquer engenheiro ou gestor é minimizar o esforço requerido ou maximizar o benefício desejado. Desde que o esforço requerido ou benefício pretendido seja

traduzido numa equação em função de determinadas variáveis de decisão, a otimização pode ser definida como um processo de encontrar as condições que determinam o máximo ou mínimo valor da função objetivo.

A aplicação de métodos numéricos na resolução de problemas físicos de grandes dimensões torna mais fácil e rápido a obtenção da solução, considerando à partida, que a solução não é exata, mas aproxima com um determinado erro máximo conhecido. Existem, diversas técnicas de otimização que podem ser aplicadas na resolução destes problemas, dependendo do tipo de problema a resolver.

Uma abordagem possível para resolução de problemas não lineares com restrições consiste em aproximá-lo por um problema mais simples, cujas propriedades são bem conhecidas.

O método de programação quadrática é um método de otimização que envolve uma função objetivo quadrática e funções de restrições lineares. Quando um problema de otimização é não linear, seja na função objetivo, seja nas funções de restrições, uma possibilidade para encontrar o ponto ótimo é através da aproximação da função objetivo e as funções de restrições por funções que transformem o problema de programação não-linear original em um subproblema de programação quadrática. A solução encontrada para este, serve como estimativa para a próxima aproximação, assim o problema inicial é aproximado a um problema simples de programação quadrática.

O algoritmo de uma programação quadrática sucessiva pode ser assim resumido:

1. Dado o problema de programação não-linear,

$$\min f(x)$$

$$h_j(x) = 0 \quad j = 1, 2, \dots, J \quad (3.29)$$

$$g_k(x) = 0 \quad k = 1, 2, \dots, K \quad (3.30)$$

definir a estimativa inicial  $x_0$ ;

2. Aproximar o problema de programação não-linear por um problema de programação quadrática;

$$\min [\nabla f(x_i)]^T d + \frac{1}{2} d^T \nabla^2 f(x_i) d \quad (3.31)$$

$$h_j(x_i) + [\nabla h_j(x_i)]^T d = 0 \quad j = 1, 2, \dots, J \quad (3.32)$$

$$g_j(x_i) + [\nabla g_j(x_i)]^T d \geq 0 \quad k = 1, 2, \dots, K \quad (3.33)$$

onde  $d$  é o vetor de busca, dado por  $(x_{i+1} - x_i)$

3. Resolver o problema de programação quadrática. Verificar se a tolerância foi alcançada, se não, voltar ao passo 2.

## CAPÍTULO 4:

### REGIME ESTACIONÁRIO

#### 4.1. Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos a partir de simulações no estado estacionário da coluna de destilação extrativa em estudo.

De acordo com Skogestad (1997), a base para entender a dinâmica e controlar as especificações de uma coluna de destilação é ter conhecimento detalhado do seu comportamento no estado estacionário. Além disso, para iniciar o estudo do comportamento dinâmico de qualquer equipamento, é necessário dispor das condições iniciais, as quais são obtidas de simulações no estado estacionário.

Para o conhecimento detalhado do comportamento no estado estacionário da coluna de destilação extrativa, análises de sensibilidade da carga térmica e da pureza do etanol no destilado da coluna extrativa foram realizadas com relação à razão de refluxo, vazão de destilado, vazão de alimentação de solvente e estágios de alimentação das correntes de solvente e de alimentação da mistura binária. Durante as simulações, apenas uma das variáveis foi modificada, enquanto as demais permaneceram constantes.

Uma coluna de destilação extrativa é composta de três seções: seção de retificação, extração e exaustão. Para verificar a influência que essas seções têm sobre o processo de separação, uma análise de sensibilidade foi realizada, da carga térmica e da pureza do destilado, com relação ao tamanho destas seções.

Diferentes otimizações foram realizadas neste trabalho, todas baseadas no procedimento de otimização utilizado por Figueirêdo et al. (2011), o qual apresenta um procedimento sistemático para obtenção da condição ótima para colunas de destilação extrativa, usando um simulador de processos (*Aspen Plus*). A otimização alcançada com o procedimento proposto é

caracterizada pelo fato de não ser necessária a realização de diversas simulações, além de levar em consideração uma função objetivo e as restrições impostas ao processo.

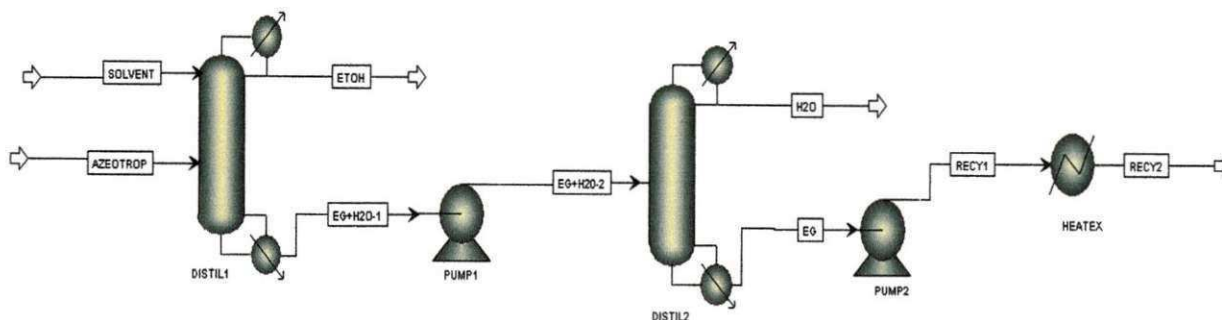
## 4.2. Descrição do Processo e Estabelecimento do Procedimento de Simulação

Para as simulações do processo de destilação extrativa do sistema etanol-água, com monoetileno glicol como solvente, utilizou-se na montagem do fluxograma do processo (Figura 4.1) os seguintes equipamentos, modelos do *Aspen Plus* e especificações:

1. Colunas (*Columns*): na rotina RadFrac, o modelo *strip2* para definir as colunas de destilação, cujas especificações encontram-se na Tabela 4.2;
2. Trocadores de Calor (*Heat Exchangers*): optou-se pela rotina *Heater*. A temperatura e a queda de pressão foram fornecidas com um valor de 80° C e -0,1 atm, respectivamente.
3. Variadores de Pressão (*Pressure Changers*): o modelo *Pump*, para ambas as bombas. A condição de operação das bombas foi definida como sendo 3,00 atm de pressão de descarga.

A rotina RadFrac, foi utilizada para a modelagem da coluna, pois esta rotina assume que em cada estágio o equilíbrio entre as fases é estabelecido e utiliza valores especificados para eficiências de pratos. Durante as simulações foi usada uma eficiência de Murphree igual a 100 % para todos os pratos, assim como, no refeedor e condensador, que apresentam maior tempo de residência. A pressão em cada prato da coluna, bem como nos outros equipamentos, é mantida constante.

Embora o sistema apresente características de um sistema ideal, para representação do equilíbrio entre as fases líquido-vapor utilizou-se uma abordagem do tipo  $\gamma$ - $\phi$ . O coeficiente de atividade da fase líquida ( $\gamma$ ) foi determinado a partir do modelo NRTL.



**Figura 4.1 - Fluxograma do processo de destilação extrativa.**

A coluna de destilação extrativa (*Distil1*) tem a finalidade de produzir o etanol anidro como produto de topo (*ETOH*) a partir da mistura original de etanol hidratado (*AZEOTROP*). Na coluna de recuperação (*Distil2*) há a separação do solvente da água, onde a água sai pelo topo (*H2O*) da coluna e o solvente é recuperado pela base (*EG*).

**Tabela 4.1 - Especificações das correntes de entrada.**

Correntes	Variável	Especificações		
<i>AZEOTROP</i> (corrente da mistura azeotrópica)	Temperatura (°C)	40,00		
	Pressão (atm)	3,00		
	Composição molar	etanol	0,85	
		água	0,15	
	Vazão molar (kmol/h)	100,00		
<i>SOLVENT</i> (entrada do solvente MEG)	Temperatura (°C)	40,00		
	Pressão (atm)	3,00		
	Composição molar	água	0,0001	
		MEG	0,9999	
	Vazão molar (kmol/h)	90,00		

Na prática, no processo de desidratação do etanol, o solvente é recuperado na corrente da base de coluna de recuperação (*EG*) e reciclado (*RECY1*) para a coluna extrativa, porém, as simulações do estado estacionário foram realizadas considerando um fluxograma aberto, Figura

4.1, pois na prática a corrente de fundo da coluna de recuperação é armazenada em um tanque antes de alimentar a coluna extrativa, de modo que a corrente de solvente possa ser manipulada ao invés de ser alimentada diretamente.

Para a simulação do processo estudado, as especificações das correntes de entrada e as condições operacionais das colunas foram pré-fixadas baseadas em Figueirêdo et al. (2011), conforme mostram as Tabela 4.1 e Tabela 4.2, respectivamente.

**Tabela 4.2 - Especificações das condições de operação das colunas.**

Especificações		<i>Distil 1</i> ( <i>Col. Extrativa</i> )	<i>Distil 2</i> ( <i>Col. Recuperação</i> )
Número de estágios		24	15
Razão de refluxo		0,5	0,75
Pressão no topo (atm)		1,00	0,6
Variação de pressão na coluna (atm)		0,2	0,1
Estágios da alimentação	Solvente ( <i>SOLVENT</i> )	3	Mist.Binária
	Azeótropo ( <i>AZEOTROP</i> )	12	(EG+H2O-2)
Vazão		85,00	15,5
Destilado (kmol/hr)	Composição		
	Etanol	0,998	0,009
	Água	929 PPM	0,963
	MEG	778 PPM	0,027
Vazão		105,00	89,5
Bottom (kmol/hr)	Composição		
	Etanol	0,001	-
	Água	0,142	138 PPB
	MEG	0,856	1,000
Carga Térmica (MWatt)		2,0500	0,4083

#### 4.2.1. Descrição do Procedimento de Otimização

Como dito anteriormente, utilizou-se o procedimento de otimização sugerido no trabalho de Figueirêdo et al. (2011). Neste procedimento são utilizadas a ferramenta de otimização do *Aspen Plus*, a *Model Analysis Tools/Optimization*, e a ferramenta de análise de sensibilidade, a

*Model Analysis Tools/Sensitivity*, de forma que o ponto ótimo viável fosse alcançado a partir da manipulação das variáveis de decisão, contínuas e inteiras, simultaneamente. As variáveis contínuas são implementadas na ferramenta *Model Analysis/Optimization*, enquanto que as variáveis inteiras são implementadas na ferramenta *Model Analysis/Sensitivity*.

O procedimento de otimização pode ser implementado de acordo com os seguintes passos:

1. *Model Analysis Tools/Optimization/Define*: Definir a(s) variável(s) do fluxograma proposto a ser usada(s) na função objetivo da otimização;
2. *Model Analysis Tools/Optimization /Objective & Constraints*: Determinar a função objetivo e se esta deve ser minimizada ou maximizada, além de adicionar as restrições impostas ao processo estabelecidas na ferramenta *Model Analysis Tools/Constraint*;
3. *Model Analysis Tools/Optimization/Vary*: Especificar os limites de variações para cada variável manipulada;
4. *Model Analysis Tools/Constraint/Define*: Definir as variáveis do fluxograma proposto a serem restrições da otimização;
5. *Model Analysis Tools/Constraint/Spec*: Definir as especificações e tolerâncias para cada restrição do processo.
6. Inserir, através da ferramenta *Model Analysis/Sensitivity*, as variáveis inteiras a serem analisadas, bem como a variação de valores permitida.

Ao incluir as posições das alimentações, que são variáveis inteiras, como variáveis a serem manipuladas na ferramenta *Model Analysis Tools/Optimization*, a convergência da simulação é impossibilitada. Por isso, faz-se o uso simultâneo da ferramenta *Model Analysis Tools/Sensitivity* com a *Model Analysis Tools/Optimization*, a fim de realizar uma análise de sensibilidade, determinando assim o valor da função objetivo e os valores ótimos das variáveis contínuas manipuladas do processo para cada combinação de posições dos pratos de alimentação do solvente e da mistura azeotrópica, e posteriormente selecionando qual combinação de pratos apresenta o melhor resultado.

Realizou-se dois tipos de otimização, inicialmente a otimização do processo de desidratação de etanol anidro, considerando uma função objetivo de custo e posteriormente a otimização apenas na coluna extrativa com um trocador de calor adicional, considerando uma função objetivo de taxa de carga térmica, com o intuito de estudar com mais detalhe este tipo de coluna.



#### 4.2.1.1. Otimização do Processo de Desidratação do Etanol Anidro

Para otimizar o fluxograma do processo de destilação estudado, identificaram-se como variáveis manipuladas as listadas abaixo, sendo:

1. 05 (cinco) variáveis devido à primeira coluna
  1. Razões de refluxo (RR1);
  2. Vazões molares de destilado (D1);
  3. Vazão molar de solvente (S);
  4. Posição da alimentação da mistura azeotrópica (NFA);
  5. Posição da alimentação do solvente (NFS);
2. 03 (três) variáveis devido à segunda coluna
  1. Razões de refluxo (RR2);
  2. Vazões molares de destilado (D2);
  3. Posição da alimentação da coluna de recuperação (NF).

Na definição das variáveis manipuláveis é necessária a definição da faixa de manipulação destas variáveis, isto é, dos limites inferiores e superiores, além do incremento. Para as variáveis aqui identificadas, os limites considerados foram conforme mostram as Tabela 4.3 e Tabela 4.4.

**Tabela 4.3 - Valores das variáveis manipuladas contínuas – Otimização do processo.**

Variáveis manipuladas	Limite		Incremento Máximo
	Inferior	Superior	
Razão de Refluxo da Coluna Extrativa	0,05	10	0,1
Razão de Refluxo da Coluna de Recuperação	0,35	10	0,05
Vazão de Destilado da Coluna Extrativa	1	150	1
Vazão de Destilado da Coluna de Recuperação	5	20	0,1
Vazão de Solvente	10	150	0,1

**Tabela 4.4 - Valores das variáveis manipuladas inteiras, estágios de alimentação – Otimização do processo.**

Variáveis manipuladas	Limite		Incremento Máximo
	Inferior	Superior	
Estágio de Alimentação de Solvente	4	7	1
Estágio de Alimentação do Azeótropo	10	20	1
Estágio de Alimentação da Coluna de Recuperação	3	7	1

Sabe-se que para a otimização de um problema, é necessário a formalização deste problema em linguagem matemática, isto é, identificação das variáveis de decisão (variáveis independentes), função objetivo e restrições. Realizou-se uma otimização do processo de desidratação do etanol anidro, considerando uma função objetivo de custo que levou em consideração o custo do vapor das duas colunas mais as perdas do solvente pelas correntes de destilado das colunas. Matematicamente, o problema foi formulado da seguinte forma:

Função objetivo:

$$\text{Min } \$ = \$\text{Vapor}^{\text{total}} + \$\text{Perda}_{\text{Dist1}}^{\text{MEG}} + \$\text{Perda}_{\text{Dist2}}^{\text{MEG}} \quad (4.1)$$

Foram definidas como restrições do fluxograma completo as seguintes variáveis seguidas de suas respectivas formulações matemáticas:

1. Para a primeira coluna, coluna de destilação extrativa:

- Fração molar do etanol no topo ( $x_D^{\text{etoh}}$ ):

$$x_D^{\text{etoh}} \geq 0,995 \quad (4.2)$$

- Fração molar do etanol na base ( $x_B^{\text{etoh}}$ ):

$$x_B^{\text{etoh}} \leq 0,0001 \quad (4.3)$$

- Fração recuperada de etanol ( $fr^{etoh}$ ):

$$fr^{etoh} \geq 0,995 \quad (4.4)$$

2. Para a segunda coluna, coluna de recuperação de solvente:

- Fração molar de monoetileno glicol na base ( $x_B^{MEG}$ ):

$$x_B^{MEG} \geq 0,9999 \quad (4.5)$$

- Fração recuperada de água ( $fr^{H2O}$ ):

$$fr^{H2O} \geq 0,9998 \quad (4.6)$$

#### 4.2.1.2. Otimização da Coluna de Destilação Extrativa

Para a otimização da coluna extrativa foi sugerido um fluxograma da coluna com um trocador de calor para aproveitar o calor da corrente de base, a fim de pré aquecer a corrente de alimentação da mistura azeotrópica (Figura 4.2).

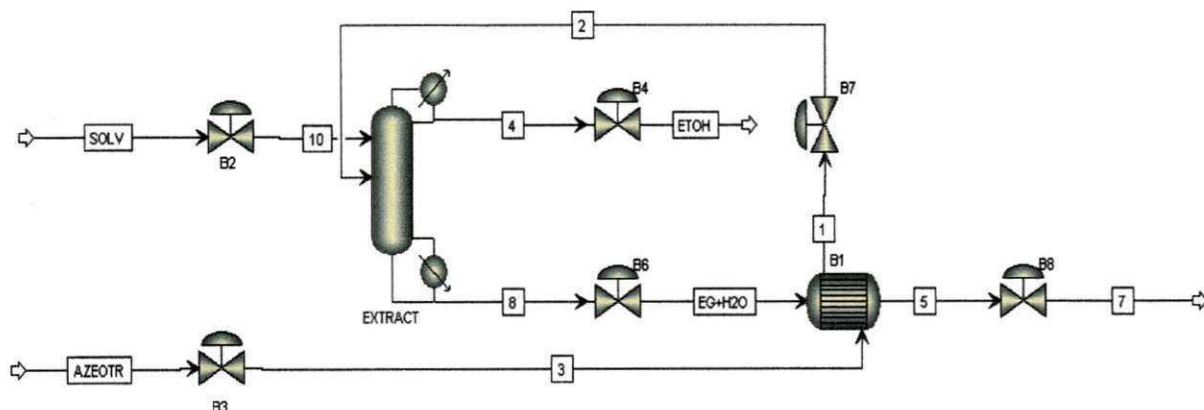


Figura 4.2 - Fluxograma da coluna de destilação extrativa.

Para o trocador de calor foi especificado o tipo casco e tubo com temperatura da corrente de saída quente (corrente 5) igual a 80°C.

Para o fluxograma estudado nessa parte do trabalho, determinaram-se como variáveis manipuláveis as listadas abaixo, sendo 3 variáveis contínuas e 3 variáveis inteiras:

1. Razões de refluxo (RR1);
2. Vazões molares de destilado (D1);
3. Vazão molar de solvente (S);
4. Posição da alimentação da mistura azeotrópica (NFA);
5. Posição da alimentação do solvente (NFS);
6. Número total de estágio (Nt).

Apesar do número total de estágios ser uma das variáveis manipuladas inteiras, esta variável não foi incluída no procedimento de otimização junto com as variáveis inteiras. Diferentes arquivos foram criados, pois a mudança no número total de pratos também modifica a numeração dos estágios de alimentação das correntes. A distribuição dos pratos de alimentação foi feita de forma a manter a mesma estética para os três tamanhos de coluna, conforme Tabela 4.5.

**Tabela 4.5 - Valores iniciais das variáveis inteiras.**

Número Total de Estágios	24	50	100
Estágio de Alimentação do Solvente	4	4	4
Estágio de Alimentação do Azeótropo	12	25	<b>50</b>

Na definição das variáveis manipuladas, as faixas de manipulação destas variáveis, isto é, os limites inferiores e superiores, foram conforme as Tabela 4.6 e Tabela 4.7.

**Tabela 4.6 - Limites das variáveis manipuladas contínuas – Otimização da Coluna.**

Variáveis manipuladas	Limite	
	Inferior	Superior
Razão de Refluxo	0,1	2,0
Vazão de Destilado	50,0	100,0
Vazão do Solvente	10,0	250,0

**Tabela 4.7 - Valores das variáveis manipuladas inteiras dependendo do número total de estágios – Otimização da Coluna.**

Variáveis manipuladas	Número Total de Estágios			Incremento
	24	50	100	
Estágio de Alimentação de Solvente	1 à 5	1 à 6	1 à 8	1
Estágio de Alimentação do Azeótropo	8 à 16	21 à 29	42 à 58	2

Matematicamente, o problema foi formulado da seguinte forma:

Função objetivo:

$$\text{Min}\left(\frac{Q_r}{\text{Dist}}\right) \quad (4.7)$$

Foram definidas como restrições para a coluna de destilação extrativa as seguintes variáveis com suas respectivas formulações matemáticas:

- Fração molar do etanol no topo ( $x_D^{\text{etoh}}$ ):

$$x_D^{\text{etoh}} \geq 0,995 \quad (4.8)$$

- Fração molar do etanol na base ( $x_B^{\text{etoh}}$ ):

$$x_B^{\text{etoh}} \leq 0,0001 \quad (4.9)$$

### 4.3. Resultados e Discussão

#### 4.3.1. Análise de Sensibilidade

A análise de sensibilidade no estado estacionário, realizada com o simulador de processos *Aspen Plus*, tem como finalidade permitir a avaliação do efeito de perturbações em variáveis sobre o processo.

Segundo Ross *et al.* (2001), se um determinado grau de liberdade é variado durante a análise de sensibilidade, admite-se que todos os outros são mantidos constantes nos seus respectivos valores originais ou de estado estacionário. A Tabela 4.8 apresenta os valores das variáveis utilizadas durante a análise de sensibilidade na condição normal de operação.

No estudo do estado estacionário as análises de sensibilidade da carga térmica e da pureza do destilado, com relação às variáveis manipuladas contínuas e seus respectivos valores, estão apresentadas nos gráficos a seguir.

**Tabela 4.8 – Variáveis utilizadas na análise de sensibilidade e seus respectivos valores.**

Variável	Valor	Limites	
		Inferior	Superior
Contínuas			
Vazão de destilado (kmol/hr)	85,00	50,00	150,00
Vazão de solvente (kmol/hr)	90,00	10,00	150,00
Razão de refluxo	0,50	0,10	2,20
Inteiras			
Estágio de Alim. do Solvente	4	3	6
Estágio de Alim. da Mist. Azeotrópica	12	7	19

A carga térmica aumenta com o aumento das variáveis manipuladas razão de refluxo, vazão de destilado e vazão de solvente segundo Figura 4.3(a), Figura 4.4(a) e Figura 4.5(a), respectivamente.

A pureza do etanol no destilado aumenta com a razão de refluxo até certo ponto, após este ponto o aumento da recirculação aumenta a diluição do solvente prejudicando a separação da mistura azeotrópica, conforme mostra a Figura 4.3(b);

A pureza do destilado aumenta até o ponto em que a vazão retirada de destilado é igual a vazão de entrada de etanol, após este ponto há o aumento da retirada de outras espécies diminuindo a pureza de etanol no destilado (Figura 4.4(b)).

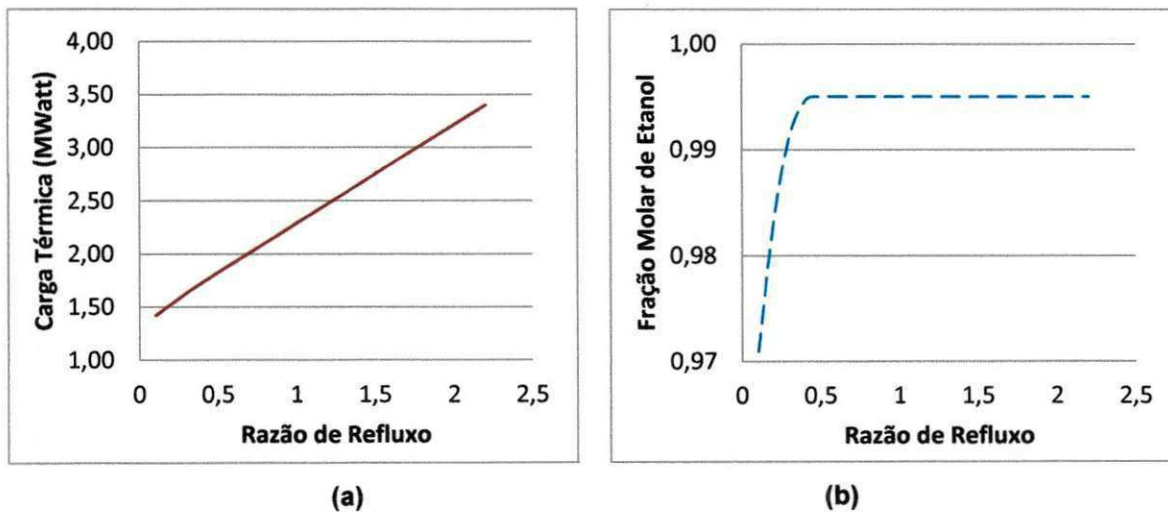
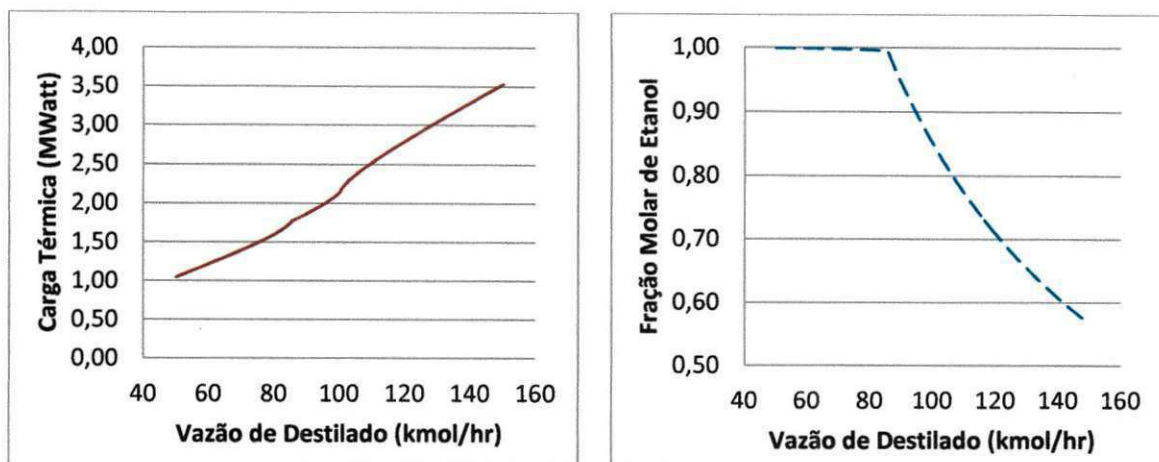


Figura 4.3 - Efeito da razão de refluxo sobre a carga térmica do refervedor (a) e sobre a pureza no destilado(b).

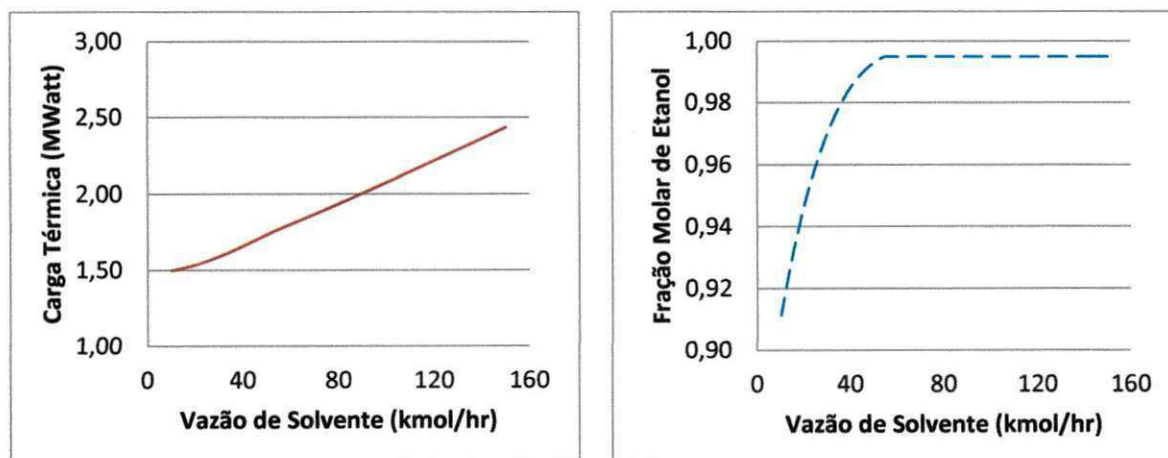


(a)

(b)

**Figura 4.4 - Efeito da vazão de destilado sobre a carga térmica do refeedor (a) e sobre a pureza no destilado(b).**

De acordo com a Figura 4.5(b), o aumento da vazão de alimentação do solvente aumenta a pureza do destilado, pois há o aumento da concentração de solvente nos pratos da coluna. Porém o favorecimento do aumento desta concentração só é percebido até certo ponto.



(a)

(b)

**Figura 4.5 - Efeito da vazão de solvente sobre a carga térmica do refeedor (a) e sobre a pureza no destilado(b).**



As análises de sensibilidade da carga térmica e da pureza do destilado com relação às variáveis manipuladas inteiras estão apresentadas nos gráficos a seguir.

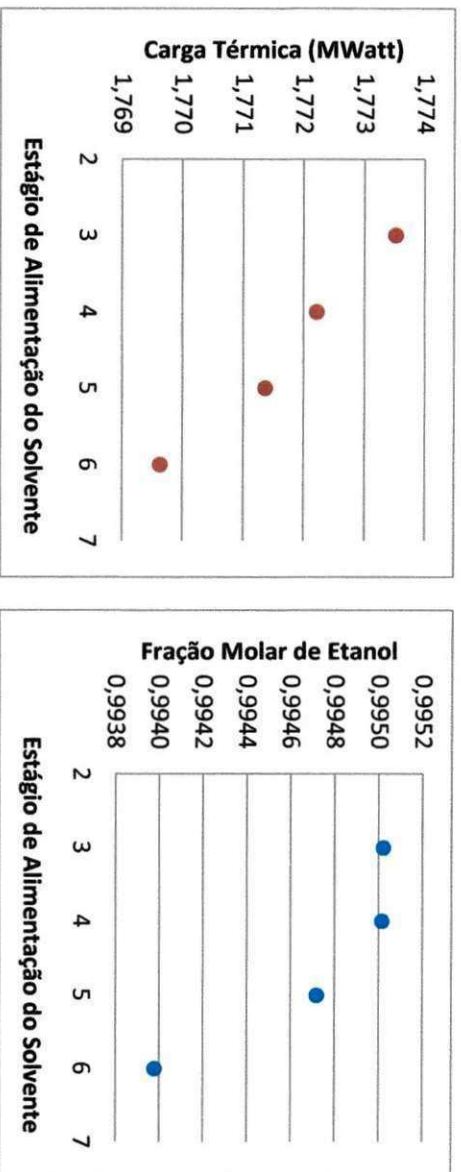


Figura 4.6 - Efeito do estágio de alimentação do solvente sobre a carga térmica do refervedor (a) e sobre a pureza no destilado (b).

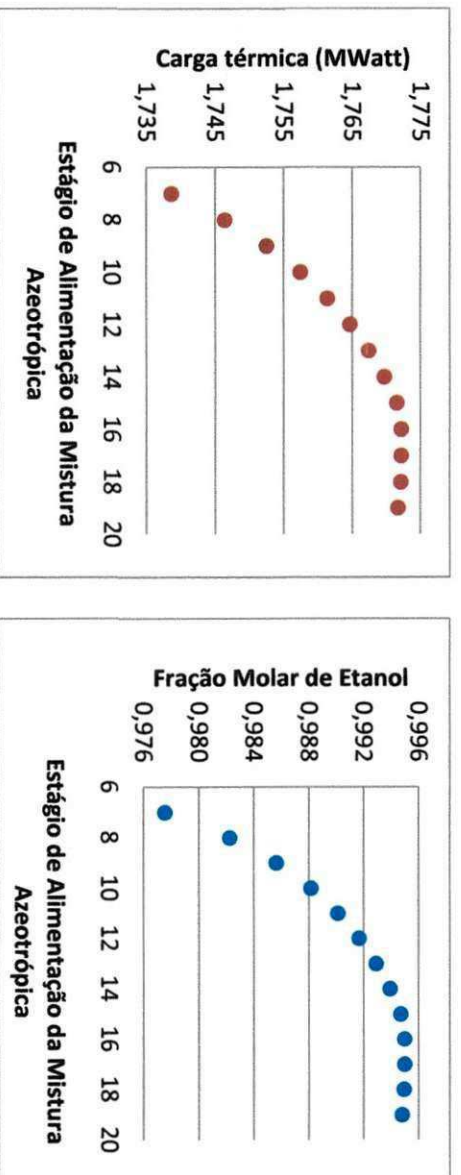


Figura 4.7 - Efeito do estágio de alimentação da mistura azeotrópica sobre a carga térmica do refervedor (a) e sobre a pureza no destilado (b).

Na coluna de destilação extrativa, o abaixamento do prato de alimentação do solvente diminui o consumo da carga, Figura 4.6(a), devido à diminuição da distância que o líquido

percorre para chegar até base da coluna. Por outro lado, o abaixamento do prato de alimentação da mistura azeotrópica provocou o aumento do consumo da carga térmica, Figura 4.7(a), devido ao aumento da distância que o vapor percorre para chegar ao topo.

As análises de sensibilidades realizadas com os pratos de alimentação também podem ser interpretadas de uma segunda forma, onde se pode avaliar a influência do tamanho das três seções existentes na coluna de destilação extrativa na separação da mistura azeotrópica etanol-água alimentada a coluna.

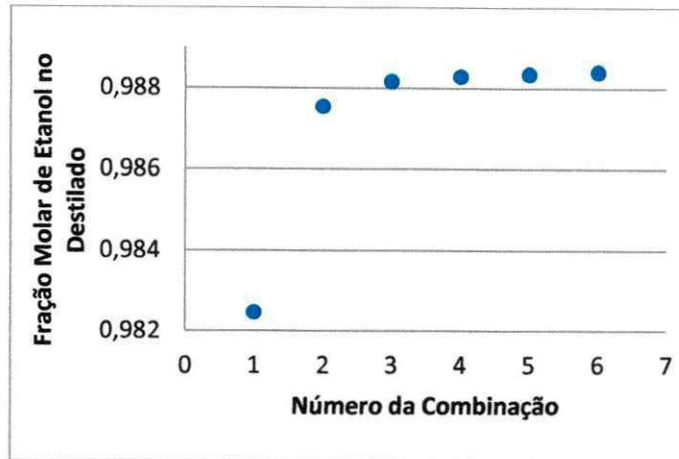
A variação no tamanho das seções de retificação e de extração ocorre com a manipulação do estágio de alimentação da corrente de solvente, Figura 4.6, enquanto que a variação no tamanho das seções de extração e exaustão ocorre com a manipulação do estágio de alimentação da corrente da mistura azeotrópica, Figura 4.7.

A segunda interpretação para estas duas figuras leva a verificação de que o aumento da seção de extração, em detrimento das outras duas seções, é mais favorável ao processo de separação.

Para complementar essa segunda interpretação, realizou-se mais uma análise de sensibilidade onde os dois estágios, estágio de alimentação de solvente e do azeótropo, são manipulados de forma a se manter a distância entre eles constante e avaliar a influência das seções de retificação e exaustão. A definição das combinações das posições dos estágios das correntes alimentadas a coluna segue na Tabela 4.9. Quanto maior o número da combinação, mais baixa a seção de extração (de tamanho constante) se localiza e maior é a seção de retificação e menor a de exaustão.

**Tabela 4.9 – Combinação dos Estágios de Alimentação do Solvente e da Mistura Azeotrópica.**

Estágio	Número da Combinação				
	1	2	3	4	5
Estágio de Alimentação de Solvente	2	3	4	5	6
Estágio de Alimentação do Azeótropo	8	9	10	11	12



**Figura 4.8 - Efeito do tamanho das seções retificação e exaustão sobre a fração molar de etanol no destilado.**

A partir da Figura 4.8 pode-se observar que o aumento da seção de retificação é mais favorável ao processo de destilação extrativa em estudo que o aumento da seção de exaustão

## 4.3.2. Otimização

### 4.3.2.1. Otimização do Processo de Desidratação de Etanol Anidro.

Como dito anteriormente, a otimização incluindo as posições das alimentações das correntes, que são variáveis inteiras, com o uso simultâneo das ferramentas *Model Analysis Tools/Optimization* e *Model Analysis Tools/Sensitivity* do *Aspen Plus* apresenta a condição ótima para cada combinação de posições das alimentações. É importante salientar que todos os resultados ótimos são calculados em uma única simulação realizada.

Após a aplicação do procedimento sistemático de otimização encontrou-se os valores ótimos para as variáveis de projeto do fluxograma estudado (Figura 4.1), conforme Tabela 4.10.

De acordo com a Tabela 4.10 a carga térmica utilizada pela coluna de destilação extrativa representa cerca de 85% do consumo total do fluxograma completo.

**Tabela 4.10 - Valores ótimos das variáveis de projeto e de processo – Otimização do Processo.**

Variáveis	Unidade	Conf. Convencional	
		Primeira Coluna	Segunda Coluna
Estágio de Alimentação do Solvente	-	04	-
Estágio de Alimentação do Azeótropo	-	16	03
Razão de refluxo	-	0,4367	0,35
Vazão de Alimentação do Solvente	kmol/hr	55,3235	-
Vazão da Corrente de Destilado	kmol/hr	85,4237	15,2358
Carga Térmica	MWatt	1,7722	0,3192
Carga Térmica Total	MWatt	2.0914	
Função Custo	\$	5.997.763,48	

#### 4.3.2.2. Otimização da Coluna de Destilação Extrativa

Na otimização da coluna de destilação, apesar do número total de estágios (três possibilidades) ter sido incluído no processo, ele não foi incluído entre as variáveis inteiras do procedimento de Figueirêdo et al. (2011), sendo assim foram gerados três resultados ótimos, uma para cada possibilidade.

Após a aplicação do procedimento sistemático de otimização encontrou-se os três valores ótimos para as variáveis de projeto do fluxograma estudado (Figura 4.2), conforme Tabela 4.11.

Analisando os resultados obtidos, pode-se concluir que os três resultados obtidos, isto é, as três condições de operações ótimas, do ponto de vista da função objetivo e da carga térmica da coluna, são consideradas semelhantes. Apesar do aumento do número de pratos, as três condições ótimas tiveram consumo energético de aproximadamente 1,16 MWatt. Mas qual das três condições é a melhor para se operar?

Tabela 4.11 - Valores ótimos das variáveis de projeto – Coluna.

Variáveis de Projeto		Número Total de Estágios		
		24	50	100
Estágio de Alimentação. do Solvente		5	4	6
Estágio de Alimentação do Azeótropo		16	21	<b>58</b>
Razão de Refluxo		0,1	0,1	<b>0,1</b>
Vazão de Destilado	kmol/hr	85,3830	85,3914	85,4258
Vazão de Solvente	kmol/hr	250,00	218,70	191,98
Função Objetivo (Qr/D)	MWatt/kmol	0,011694	0,011702	0,011690
Carga Térmica da Coluna (Qr)	MWatt	1,1582	1,1591	1,1584

Em termos econômicos, a menor coluna teria a vantagem de ter menor custo para sua confecção e manutenção, mas será ela a melhor condição de operação? Qual a influência que o número total de estágios da coluna tem sobre a escolha da melhor condição operacional?

Para tentar responder estas perguntas, foi realizada uma análise de decomposição em valores singulares para verificar a controlabilidade e os possíveis emparelhamentos das variáveis controladas e manipuladas em estruturas de controle inferencial, das diferentes situações, coluna com 24, 50 e 100 pratos.

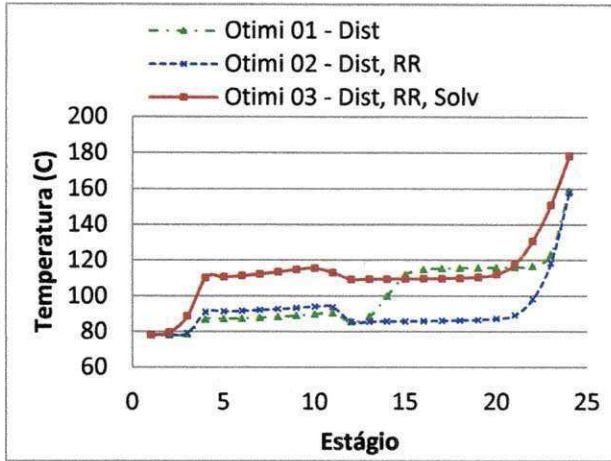
#### 4.3.2.3. Otimização da Coluna de Destilação Extrativa – Preparação para SVD

Foram realizados três tipos de otimizações das colunas extrativas com a mesma função objetivo e restrições, mas com variáveis manipuladas contínuas distintas, conforme Tabela 4.12. Vale ressaltar que as variáveis inteiras, número total de estágios e estágios de alimentação, foram mantidas constantes nos seus respectivos valores iniciais.

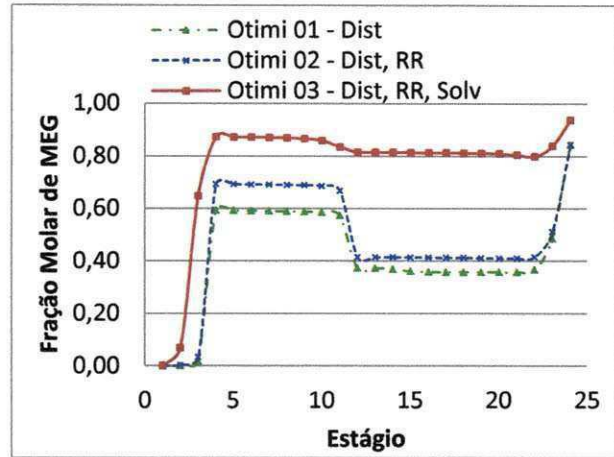
Apesar do produto final da coluna de destilado ter sido o mesmo para as três otimizações, os perfis de temperatura da coluna apresentados após cada otimização diferenciam-se um do outro, conforme mostrado nas Figura 4.9(a), Figura 4.10(a) e Figura 4.11(a), para 24, 50 e 100 pratos, respectivamente.

**Tabela 4.12 – Variáveis manipuladas utilizadas nas otimizações.**

Otimização	Variáveis Manipuladas		
Otimização 01	Destilado		
Otimização 02	Destilado	Razão de Refluxo	
Otimização 03	Destilado	Razão de Refluxo	Vazão de Solvente

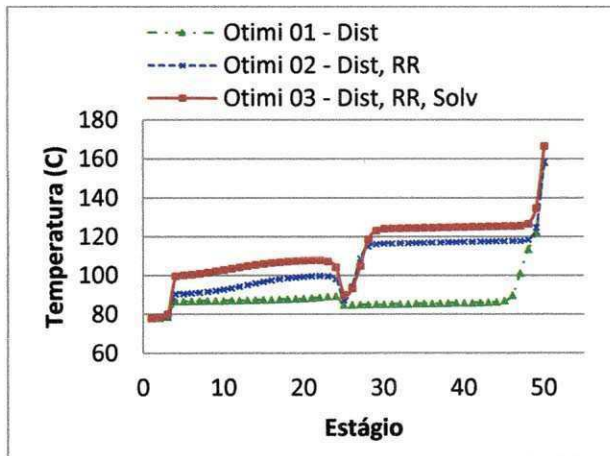


(a)

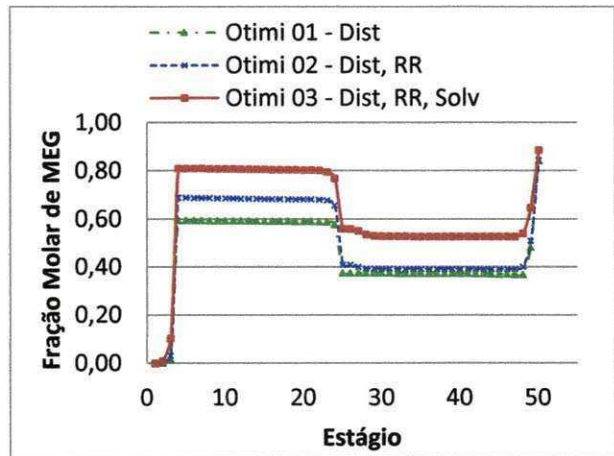


(b)

**Figura 4.9 – Perfis de Temperatura da Coluna de 24 estágios após otimizações.**

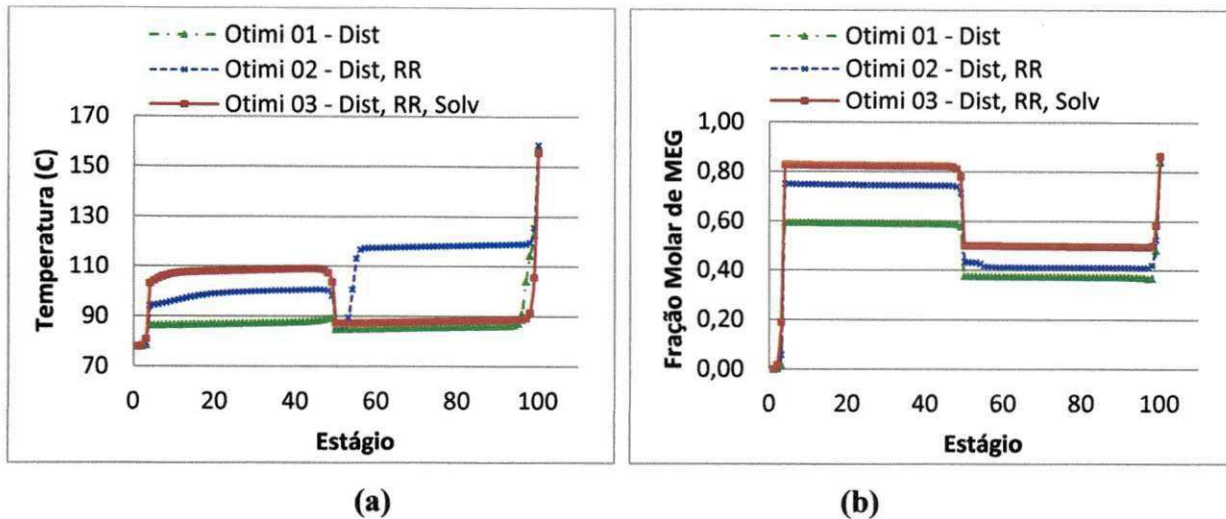


(a)



(b)

**Figura 4.10 - Perfis de Temperatura da Coluna de 50 estágios após otimizações.**



**Figura 4.11 - Perfis de Temperatura da Coluna de 100 estágios após otimizações.**

Os diferentes perfis de temperatura obtidos nas otimizações são em decorrência das modificações das condições de operação que as colunas sofrem para que o objetivo desejado seja alcançado. Devido a estas variações, houve também nos perfis de concentração do solvente MEG ao longo da coluna, conforme mostrado nas Figura 4.9(b), Figura 4.10(b) e Figura 4.11(b), para 24, 50 e 100 pratos, respectivamente.

Os valores das condições operacionais ótimas encontrados nas otimizações 01, 02 e 03, dependendo do número de pratos podem ser observadas na Tabela 4.13

Várias são as opções de condições operacionais ótimas, em termos de carga térmica (função objetivo) mostradas na Tabela 4.13, mas qual a melhor condição operacional em termos de controlabilidade? Qual opção é realmente viável por na prática? Um ponto importante a ser observado nas diferentes otimizações é as diferentes concentrações de solvente, pois esta é uma variável de grande importância em colunas de destilação extrativa, mas qual o melhor nível de concentração para se trabalhar? O que escolher entre colunas pequenas ou grandes, com baixa ou alta concentração de solvente?

Tabela 4.13 – Valores da condição operacional ótima.

Condição Operacional	Número de Pratos			
	24	50	100	
Otimização 01	Vazão de Destilado (kmol/hr)*	85,3757	85,00	85,00
	Razão de Refluxo	0,70	0,70	0,70
	Vazão de Solvente (kmol/hr)	80,00	80,00	80,00
	Carga Térmica (MWatt)	1,7053	1,6977	1,6976
Otimização 02	Vazão de Destilado (kmol/hr)*	85,3320	85,3796	85,4212
	Razão de Refluxo*	0,4296	0,4406	0,3092
	Vazão de Solvente (kmol/hr)	80,00	80,00	80,00
	Carga Térmica (MWatt)	1,4549	1,4655	1,3449
Otimização 03	Vazão de Destilado (kmol/hr)*	85,1798	85,3646	85,5033
	Razão de Refluxo*	0,1267	0,2654	0,1956
	Vazão de Solvente (kmol/hr)*	228,40	114,1321	93,4590
	Carga Térmica (MWatt)	1,1756	1,3037	1,2413

\* Condição(s) operacional(s) manipulada(s) na otimização

No capítulo seis serão realizadas análises, com auxílio da análise de decomposição em valores singulares (SVD), que ajudarão a responder tais perguntas.

#### 4.4. Conclusão

Neste capítulo foram apresentadas informações necessárias para a realização das simulações no estado estacionário, bem como os seus resultados.

Para o processo estudado, segundo as análises de sensibilidade, o aumento do tamanho da seção extrativa em detrimento das demais seções é favorável à separação da mistura etanol/água, e ainda o aumento da seção de retificação em detrimento da seção de exaustão é mais favorável à esta separação que o inverso.

A otimização da taxa de carga térmica de uma coluna de destilação extrativa a partir da manipulação das variáveis contínuas, razão de refluxo, vazão de destilado e vazão de solvente, e



também das variáveis inteiras, estágios de alimentação da corrente de solvente e da mistura binária, possibilita a manutenção do consumo de carga térmica do refulvedor apesar do aumento do tamanho da coluna extrativa.

O processo de otimização com uma (otimização 01), duas (otimização 02) e três (otimização 03) variáveis contínuas apresentaram diferentes perfis de temperatura para colunas de mesmo tamanho, trabalhando com as mesmas restrições e objetivo, mas com diferentes condições de operação. Ou seja, uma coluna pode operar em diferentes condições operacionais e obter produtos com mesmas especificações.

Os diferentes perfis de temperatura da coluna são fruto dos diferentes perfis de concentrações de solvente da coluna. Apesar do procedimento de otimização indicar tais condições e perfis como sendo ótimos, o procedimento não fornece nenhuma indicação de qual condição operacional ou perfil é mais favorável em termos de controlabilidade da coluna.

## CAPÍTULO 5:

### INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE SOLVENTE NO CONTROLE

#### 5.1. Introdução

A maioria das colunas de destilação é projetada para fornecer uma especificada separação entre dois componentes. Os dois graus de liberdade especificados podem ser a impureza do componente pesado no destilado e a impureza do componente leve na base. Logo, na operação e controle de uma coluna de destilação, a estrutura de controle ideal deve medir a composição dos dois produtos e manipular duas variáveis (ex. vazão de refluxo e carga térmica) para manter as especificações. Na prática poucas colunas de destilação utilizam esta estrutura ideal. Existem inúmeras razões práticas para isso. Analisadores de composição são caros e requerem um alto custo de manutenção, além de em alguns casos serem inadequados para o controle contínuo online, pois se métodos cromatográficos são usados, os analisadores introduzem um atraso na malha de controle. É válido salientar que muitas vezes é possível obter um controle satisfatório sem a utilização de medidas diretas de composição.

A temperatura é comumente usada para controlar composição por inferência. Sensores de temperatura são baratos e introduzem pequenos atrasos na malhas de controle. Em um sistema binário com pressão constante, a temperatura está unicamente relacionada com a composição. Em sistemas multicomponentes isto não é verdade, mas a temperatura em locais apropriados da coluna fornece de forma rápida e precisa informações sobre as concentrações dos componentes de interesse. Se a temperatura é usada, existe a necessidade de escolher o melhor prato ou os melhores pratos, nos quais a temperatura deve ser mantida constante. Segundo Luyben<sup>[3]</sup> (2006), o problema vem sendo discutido na literatura da destilação a quase meio século e inúmeros métodos foram propostos para esta finalidade. O mais importante é que todos os métodos propostos utilizam apenas informações do estado estacionário, logo simuladores de processo, como o *Aspen Plus* podem facilmente serem utilizados para realizar os cálculos necessários.

Para finalizar o estudo no estado estacionário, a decomposição em valores singulares da matriz dos ganhos estacionários dos sistemas estudados foi utilizada para auxiliar na escolha da condição operacional e dos pratos da tomada de temperatura, além de possíveis estruturas de controle inferencial do processo estudado.

## **5.2. Decomposição em Valores Singulares - SVD**

Para as colunas de destilação estudadas neste trabalho quatro variáveis manipuladas foram consideradas: razão de refluxo (RR), vazão de destilado (Dist), vazão de solvente (S) e carga térmica do refeedor (Qr). Considerando que as composições da corrente de destilado e de fundo devem ser controladas, duas variáveis manipuladas devem ser determinadas para o controle destas composições. Assim sendo, são possíveis seis combinações, duas a duas, entre as quatro variáveis manipuladas consideradas: vazão de solvente e razão de refluxo (1), vazão de solvente e carga térmica (2), vazão de solvente e vazão de destilado (3), razão de refluxo e carga térmica (4), razão de refluxo e vazão de destilado (5) e carga térmica e vazão de destilado (6). Deve-se enfatizar que a ordem das variáveis não altera os resultados.

Definido qual par de variáveis manipuladas será utilizada, uma variação é feita em uma das variáveis manipuladas e as variações nas temperaturas dos pratos ao longo da coluna são observadas. O mesmo procedimento é repetido para a outra variável manipulada. Dividindo a mudança na temperatura do prato pela mudança na variável manipulada obtemos os ganhos em malha aberta no estado estacionário entre a temperatura dos pratos e cada variável manipulada.

A matriz de ganhos  $K$  é formada e possui um número de linhas que corresponde ao número de estágios e duas colunas, correspondente a cada par de variáveis manipuladas. A matriz  $K$  é decomposta em três matrizes:  $K = U\Sigma V^T$ . As duas colunas da matriz  $U$  são plotadas contra o número de estágios. O prato ou os pratos com as maiores magnitudes de  $U$  indicam as regiões da coluna que podem mais facilmente ser controladas. A matriz  $\Sigma$  é uma matriz diagonal  $2 \times 2$  na qual os elementos são os valores singulares. A razão entre o maior e o menor valor singular é o número condicional ou de condicionamento, que pode ser utilizado para analisar a possibilidade da utilização de um controle dual de temperatura. Um alto valor do número condicional é uma indicação que o sistema é difícil de ser controlado.

As análises de decomposição em valores singulares foram realizadas nas diferentes otimizações realizadas no capítulo anterior (otimização 01, 02 e 03) das colunas com 24, 50 e 100 estágios a fim de verificar a influência que as diferentes concentrações de solvente ao longo da coluna têm sobre o controle da coluna extrativa.

A partir de variações de mais e menos 10% em torno do ponto de operação ótimo, foram obtidas respostas em malhas abertas. Os ganhos para cada caso foram calculados e estes foram submetidos à decomposição em valores singulares. O número condicional para cada emparelhamento de variáveis pode ser observado nas Tabela 5.1, Tabela 5.2 e Tabela 5.3, respectivamente para as colunas com 24, 50 e 100 estágios.

As tabelas mostram que, quando a variável vazão de solvente é incluída entre as variáveis manipuladas na análise SVD, o número condicional apresenta um elevado valor para a maioria dos perfis e pares de variáveis emparelhadas (pares marcados de cinza nas tabelas). Ainda pode-se observar que colunas com o mesmo número de estágios e mesmas variáveis manipuladas apresentam número condicional e local de tomada de temperatura distintos dependendo do perfil de temperatura da coluna, isto é, dependendo da concentração de solvente.

Bons valores do número condicional (valores menores que 30) foram encontrados para os três tamanhos de coluna estudados, assim de acordo com os resultados obtidos pelo SVD várias são as estruturas possíveis para o controle das colunas.

Algumas combinações apresentam um número condicional elevado e isto indica que as duas temperaturas indicadas pela decomposição em valores singulares não são independentes, logo o controle dual de temperatura pode apresentar um baixo desempenho. Vários foram os emparelhamentos das variáveis, das diferentes otimizações das colunas, que apresentaram um baixo valor de número condicional, no entanto apenas três foram as estruturas de controle inferencial sugeridas pelo SVD capazes de realizar o controle desejado. Aqui serão apresentados os gráficos da análise SVD para a escolha do prato para tomada de temperatura de tais casos.

É essencial manter o balanço material da coluna para obter um bom desempenho da estratégia de controle que venha a ser utilizada. Manter o balanço material da coluna é torná-la insensível aos distúrbios aplicados na vazão de alimentação. Assim foram realizadas análises de sensibilidade dos perfis de temperatura, concentrações na fase líquida e fluxo de vapor e líquido

da coluna para distúrbios na vazão de alimentação a fim de verificar a robustez da estrutura de controle sugerida pelo SVD.

**Tabela 5.1 – Valores do número condicional em função das variáveis emparelhadas. – Coluna com 24 estágios.**

Perfil	Emparelhamento		CN
	Variáveis	Prato	
Otimização 01	S	19	2.078,13
	RR	14	
	S	13	423,29
	Qr	14	
	S	13	31,89
	Dist	14	
	RR	19	4,45
	Qr	13	
	RR	14	2,20
	Dist	13	
QR	13	2,80	
Dist	14		
Otimização 02	S	22	2.118,09
	RR	22	
	S	17	1.568,29
	Qr	22	
	S	18	49,73
	Dist	22	
	RR	22	1,51
	Qr	17	
	RR	22	2,71
	Dist	17	
QR	14	20,91	
Dist	18		
Otimização 03	S	3	3.221,00
	RR	22	
	S	17	3.308,36
	Qr	22	
	S	17	350,00
	Dist	22	
	RR	3	2,08
	Qr	22	
	RR	22	3,56
	Dist	17	
QR	3	23,11	
Dist	18		

**Tabela 5.3 – Valores do número condicional em função das variáveis emparelhadas. – Coluna com 100 estágios.**

Perfil	Emparelhamento		CN
	Variável	Prato	
Otimização 01	S	48	122,63
	RR	97	
	S	48	144,30
	Qr	97	
	S	100	9,75
	Dist	100	
	RR	88	9,02
	Qr	13	
	RR	48	4,56
	Dist	90	
QR	48	4,01	
Dist	90		
Otimização 02	S	53	495,43
	RR	99	
	S	53	178,13
	Qr	54	
	S	53	19,55
	Dist	54	
	RR	89	12,62
	Qr	53	
	RR	52	52,99
	Dist	53	
QR	53	23,22	
Dist	54		
Otimização 03	S	99	499,13
	RR	99	
	S	93	4.145,27
	Qr	99	
	S	93	142,94
	Dist	99	
	RR	88	5,70
	Qr	99	
	RR	96	4,36
	Dist	93	
QR	7	103,37	
Dist	93		

### **5.3. Estruturas de Controle**

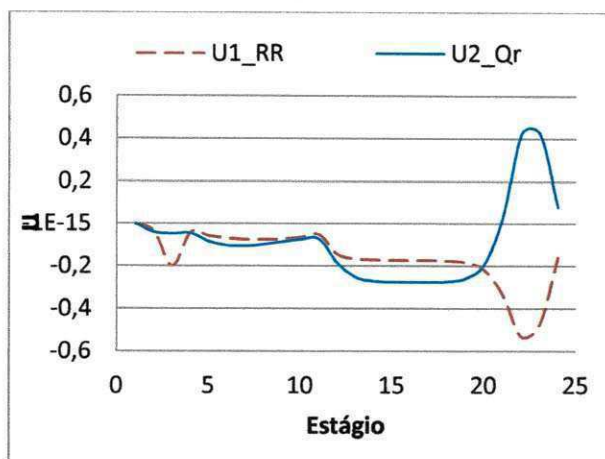
Apesar das inúmeras possibilidades de estruturas de controle inferencial sugeridas pela análise de decomposição em valores singulares, apenas três das estruturas circuladas de vermelho nas Tabela 5.1 e Tabela 5.2 mostraram ser capazes de realizar o controle de composição desejado. Apenas os resultados destas três situações serão mostrados a seguir.

#### **5.3.1. Coluna com 24 Estágios**

Os resultados da decomposição em valores singulares apresentados nesta seção são referentes a coluna de 24 estágios com a otimização de três variáveis manipuladas, vazão de destilado, razão de refluxo e carga térmica do refeedor, otimização que resultou em uma maior concentração de solvente ao longo da coluna.

##### **5.3.1.1. Emparelhamento das variáveis: razão de refluxo (RR) e carga térmica do refeedor (QR).**

A Figura 5.1 apresenta o resultado da decomposição em valores singulares para quando a razão de refluxo e a carga térmica do refeedor foram admitidas como sendo as possíveis variáveis manipuladas para o controle inferencial da composição de etanol no destilado e na base. A partir da Figura 5.1 é possível perceber que a decomposição em valores singulares indica que a temperatura do estágio 22 deve ser controlada por ambas as variáveis carga térmica do refeedor e razão de refluxo, porém não é aconselhável, por causa da ação de dois controladores na mesma variável. Sendo assim é possível controlar a temperatura do estágio 03 a partir da razão de refluxo, que é um dos próximos pontos a apresentar os maiores valores de  $U$ , ou seja, maior sensibilidade a variações na razão de refluxo.

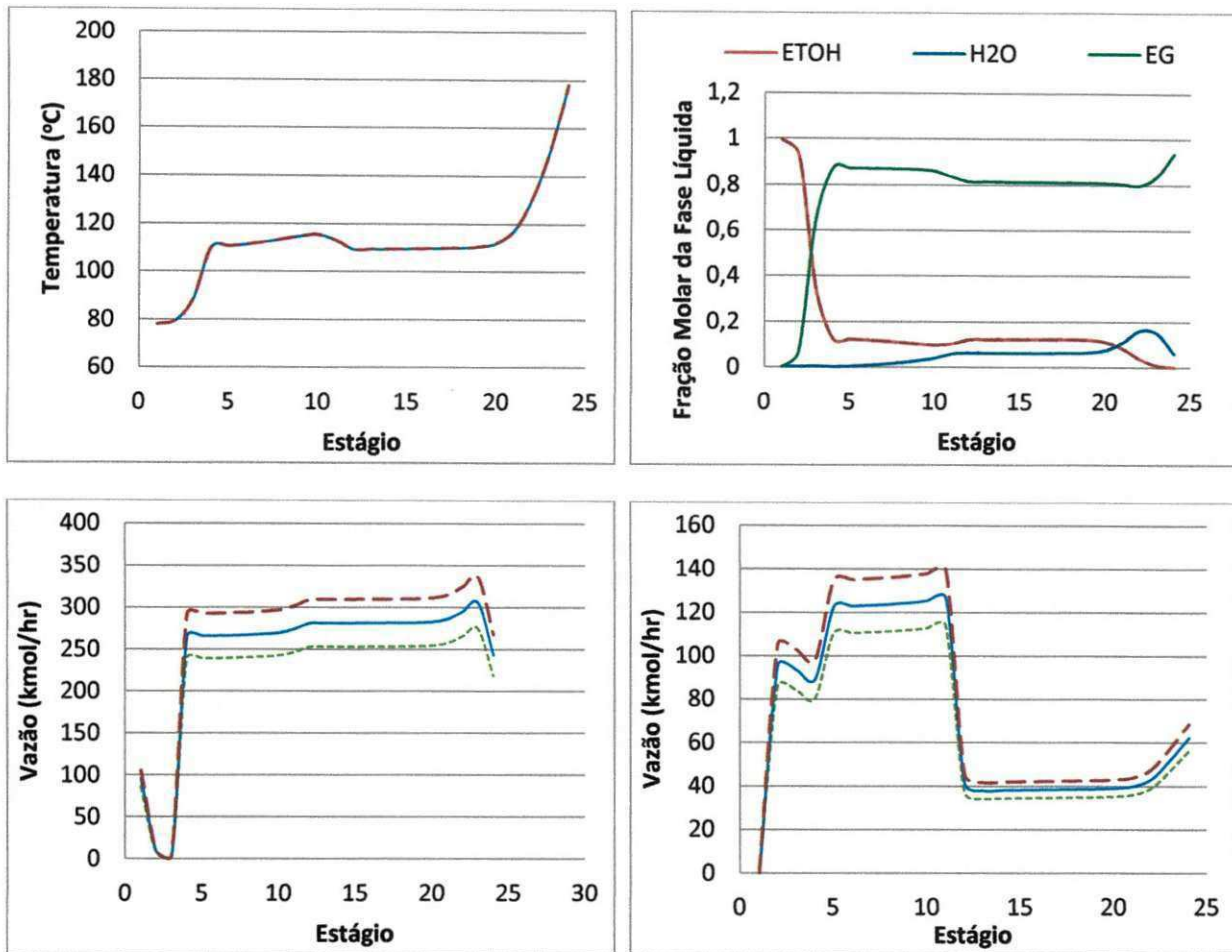


**Figura 5.1 – Decomposição em valores singulares da matriz ganho em estado estacionário para a coluna com perfil 24[3] – Variáveis razão de refluxo (---) e carga térmica (—).**

Para o controle das temperaturas indicadas pela SVD foram utilizadas ferramentas disponíveis para a coluna de destilação (*Distil*) no simulador *Aspen Plus*. As ferramentas utilizadas para que o controle desejado fosse alcançado foram *Design Spec* e *Vary*, onde são definidas as variáveis a serem controladas e as variáveis a serem manipuladas, respectivamente.

A Figura 5.2 apresenta resultados dos perfis de temperatura, composição na fase líquida, e fluxo de vapor e líquido, para quando foi admitida a razão de refluxo e carga térmica do refeedor como as variáveis manipuladas para o controle inferencial das concentrações do destilado e da base na estrutura de controle dual de temperatura sugerida pelo SVD. Após a variação de dez por cento (10%), para mais e para menos, na vazão de alimentação da mistura azeotrópica e simultaneamente da vazão de alimentação de solvente, para manter a razão entre o fluxo da mistura azeotrópica e do solvente constante, é possível perceber que a estrutura sugerida foi capaz de manter constantes as temperaturas dos pratos sugeridos e a ainda manter constantes os perfis de temperatura e composição, realizando assim o controle desejado das composições.





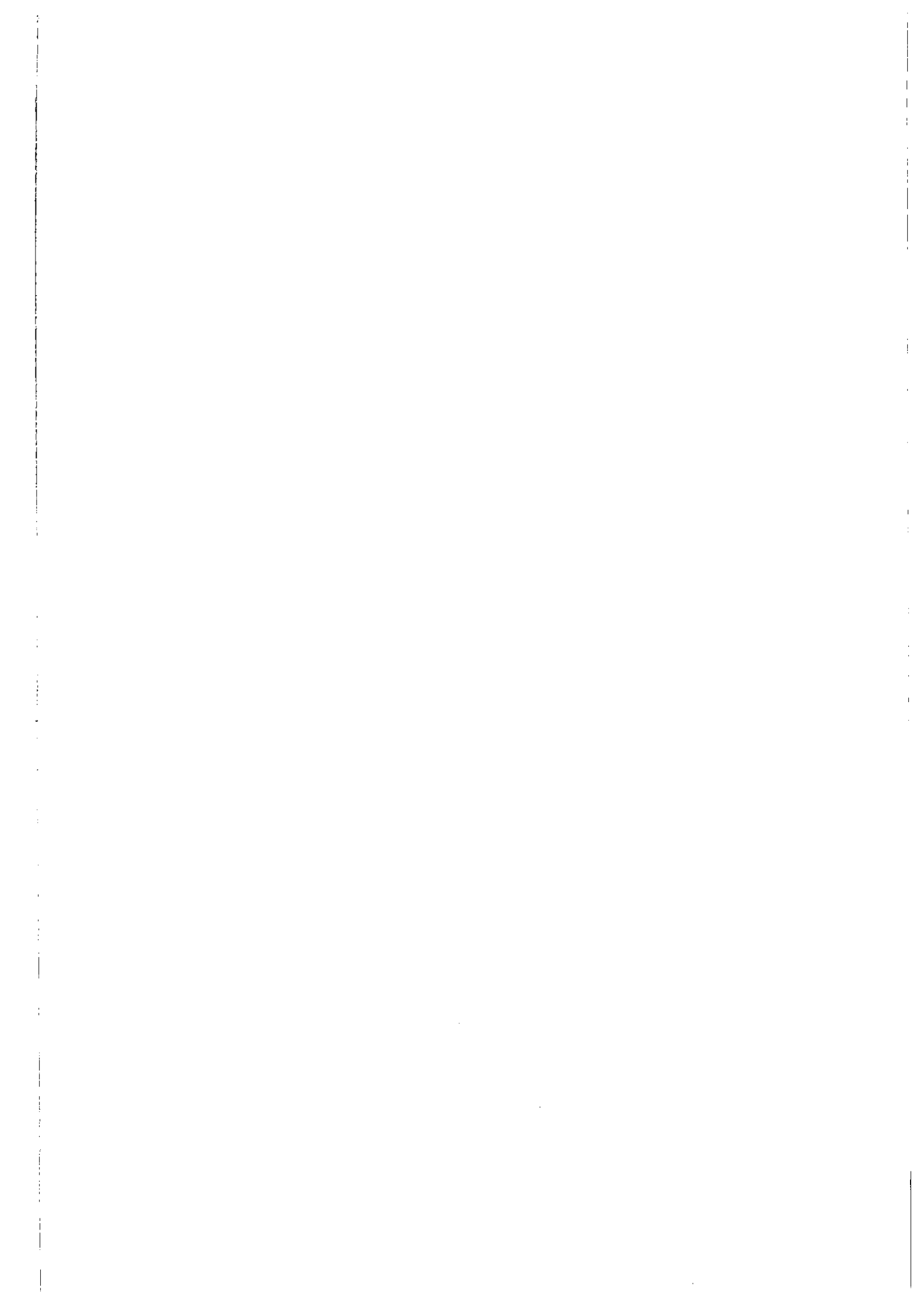
**Figura 5.2 - Sensibilidade dos perfis da coluna a distúrbios na vazão de alimentação, com temperatura do estágio 3 mantida constante pela razão de refluxo e do estágio 22 mantida constante pela carga térmica – (...) - 10%, (\_\_\_) condição normal, (\_\_\_\_) + 10%.**

A Tabela 5.4 mostra os novos valores das variáveis de operação após as perturbações realizadas nas vazões de alimentações.

**Tabela 5.4 – Valores das variáveis de operação – Coluna com 24 estágios e sistema de controle com a razão de refluxo controlando a temperatura do estágio 03 e carga térmica controlando a temperatura do estágio 22.**

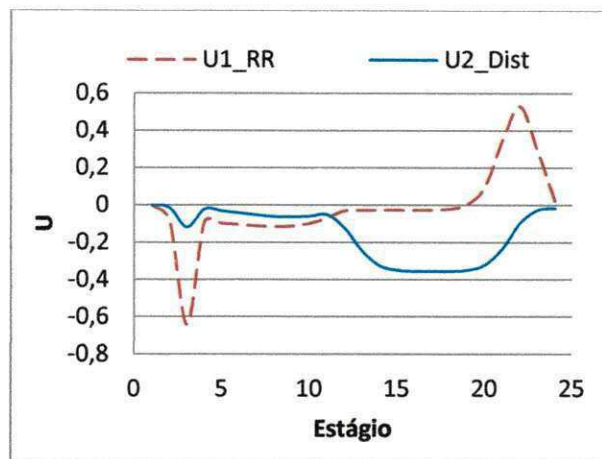
Variável	Valores para variação de -10%	Valores Original	Valores para variação de +10%
Vazão de Destilado (kmol/hr)	76,6619	85,1798	93,6980
Razão de Refluxo*	0,1257	0,1257	0,1257
Carga Térmica (MWatt)*	1,0578	1,1756	1,2928

\*Variáveis Manipuladas



### 5.3.1.2. Emparelhamento das variáveis: razão de refluxo (RR) e vazão de destilado (Dist).

A Figura 5.3 apresenta o resultado da decomposição em valores singulares para quando a razão de refluxo e a vazão de destilado foram admitidas como sendo as possíveis variáveis manipuladas para o controle inferencial da composição de etanol no destilado e na base. A partir da Figura 5.3 é possível perceber que a decomposição em valores singulares indica que a temperatura do estágio 22 deve ser controlada pela razão de refluxo e que a temperatura do estágio 17 deve ser controlada vazão de destilado.



**Figura 5.3 – Decomposição em valores singulares da matriz ganho em estado estacionário para a coluna com perfil 24[3] – Variáveis razão de refluxo (---) e vazão de destilado (—).**

A Figura 5.4 apresenta resultados dos perfis de temperatura, composição na fase líquida, e fluxo de vapor e líquido, para quando foi admitida a vazão de destilado e razão de refluxo como as variáveis manipuladas para o controle inferencial das concentrações do destilado e da base na estrutura de controle dual de temperatura sugerida pelo SVD. Após a variação de dez por cento (10%), para mais e para menos, na vazão de alimentação da mistura azeotrópica e simultaneamente da vazão de alimentação de solvente, para manter a razão entre o fluxo da mistura azeotrópica e do solvente constante, é possível perceber que a estrutura sugerida foi capaz de manter constante a temperaturas dos pratos sugeridos e a ainda manter constantes os perfis de temperatura e composição, realizando assim o controle desejado das composições.

A Tabela 5.5 mostra os novos valores das variáveis de operação após as perturbações realizadas nas vazões de alimentações.

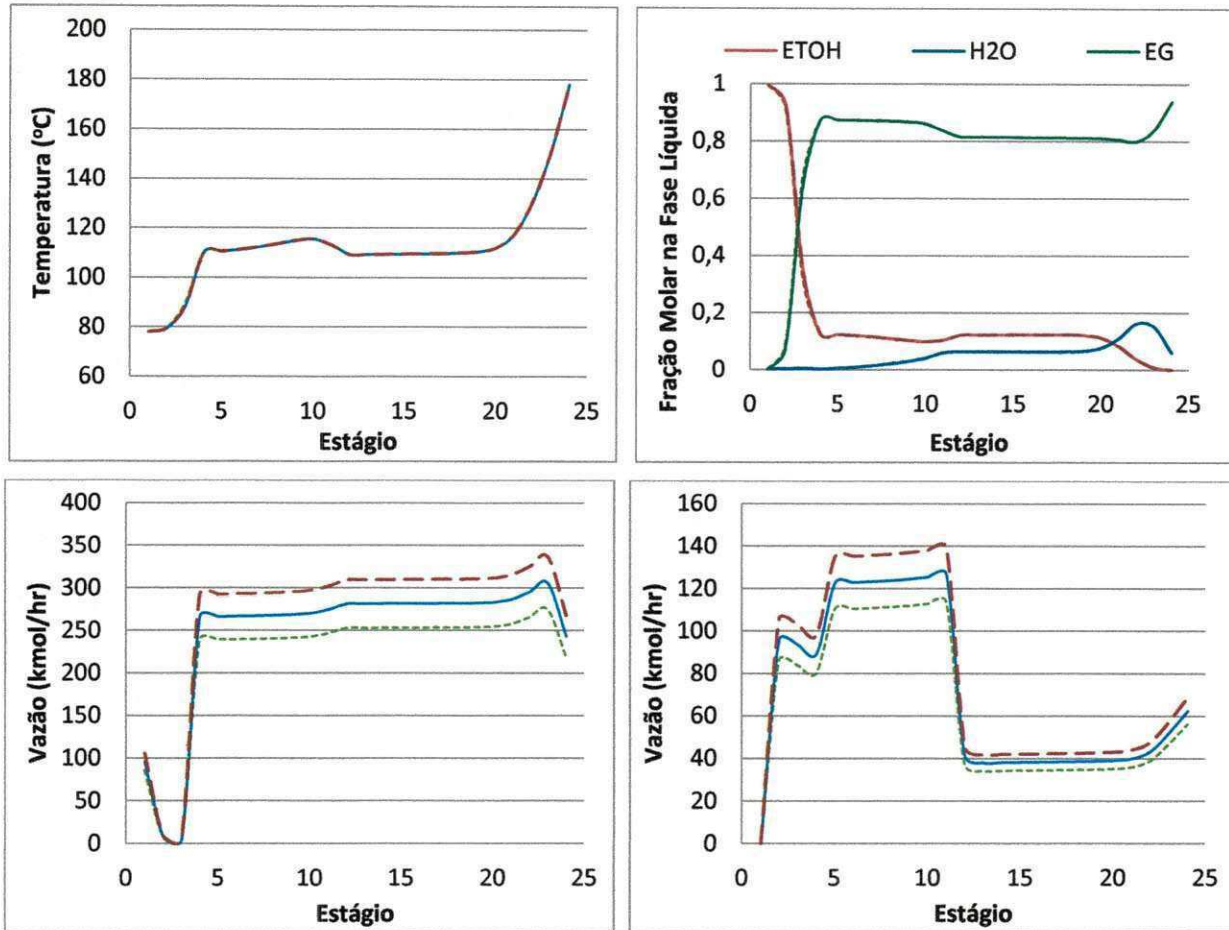


Figura 5.4 - Sensibilidade dos perfis da coluna a distúrbios na vazão de alimentação, com temperatura do estágio 17 mantida constante pela vazão de destilado e temperatura do estágio 22 mantida constante pela razão de refluxo – (...) -10%, (—) condição normal, (\_\_\_) +10%.

Tabela 5.5 – Valores das variáveis de operação – Coluna com 24 estágios e sistema de controle com vazão de destilado controlando a temperatura do estágio 17 e a razão de refluxo controlando a temperatura do estágio 22.

Variável	Valores para variação de -10%	Valores Original	Valores para variação de +10%
Vazão de Destilado (kmol/hr)*	76,6617	85,1798	93,6973
Razão de Refluxo*	0,1257	0,1257	0,1257
Carga Térmica (MWatt)	1,0579	1,1756	1,2930

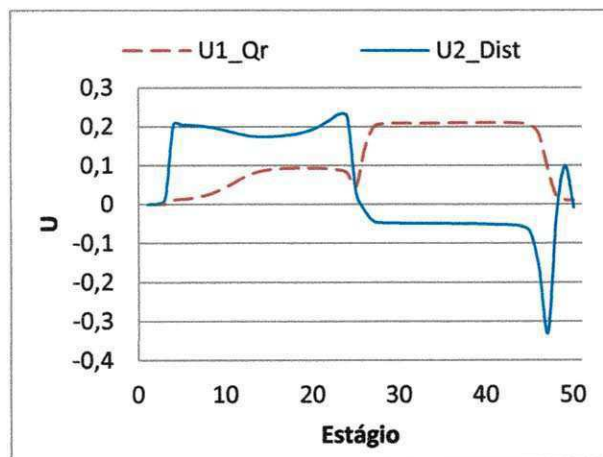
\*Variáveis Manipuladas

### 5.3.2. Coluna com 50 Estágios

Os resultados da decomposição em valores singulares apresentados nesta seção são referentes a coluna de 50 estágios com a otimização de apenas uma variável manipulada, otimização que resultou uma menor concentração de solvente ao longo da coluna.

#### 5.3.2.1. Emparelhamento das variáveis: vazão de destilado (Dist) e carga térmica do refeedor (QR).

A Figura 5.5 apresenta o resultado da decomposição em valores singulares quando a vazão de destilado e a carga térmica do refeedor foram admitidas como sendo as possíveis variáveis manipuladas para o controle inferencial da composição. A partir da Figura 5.5 é possível perceber que a decomposição em valores singulares indica que a temperatura do estágio 47 deve ser controlada a partir da vazão de destilado enquanto que a temperatura do estágio 41 deve ser controlada a partir carga térmica do refeedor.

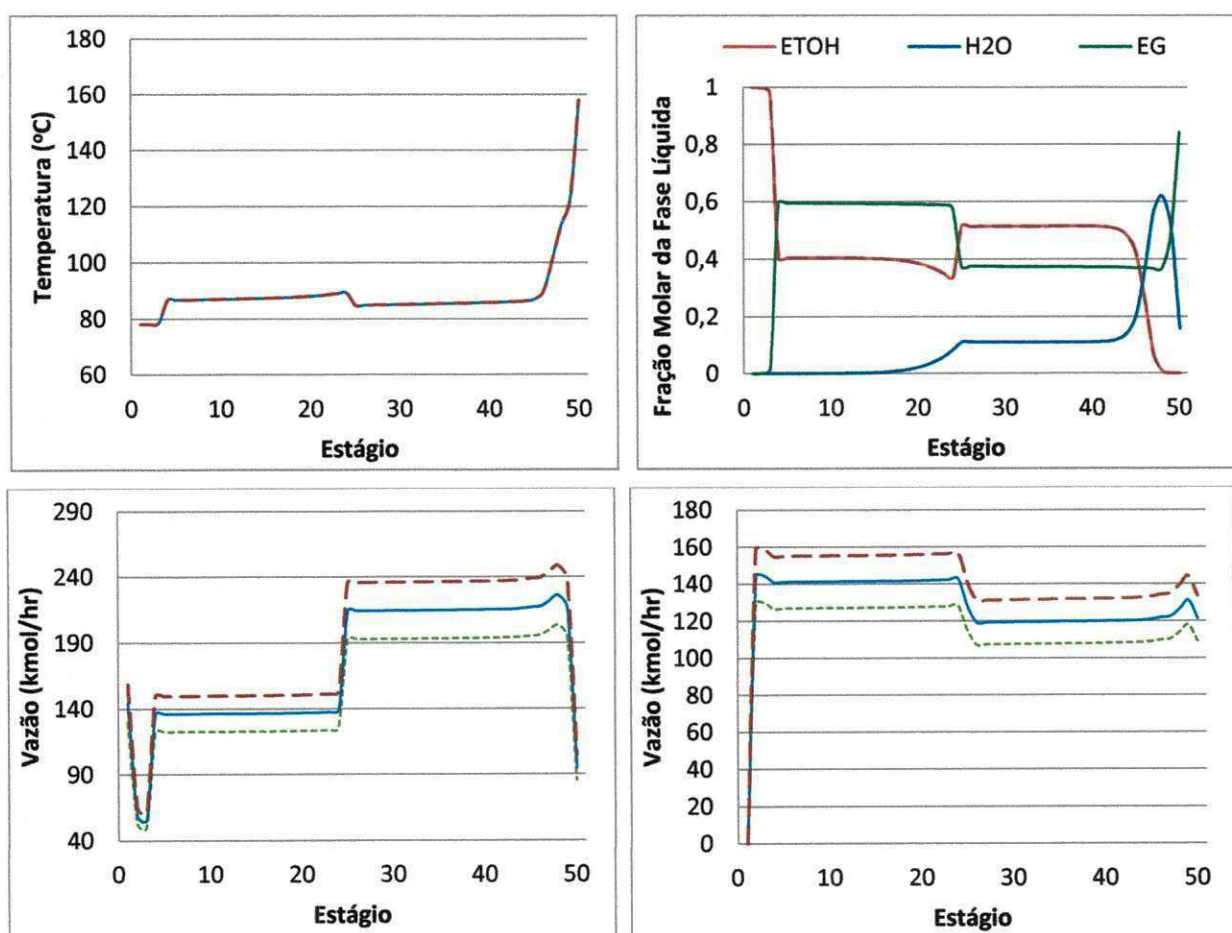


**Figura 5.5 – Decomposição em valores singulares da matriz ganho em estado estacionário para a coluna com perfil 50 [1] – Variáveis carga térmica (- - -) e vazão de destilado (—)**

A Figura 5.6 apresenta os resultados da análise de sensibilidade da coluna com os graus de liberdade vazão de destilado e carga térmica do refeedor, para distúrbios na vazão de

alimentação e temperatura dos estágios 41 e 47 controladas pela carga térmica do refeedor e vazão de destilado e, respectivamente.

A Figura 5.6 apresenta resultados de quando foi admitida a vazão de destilado e carga térmica do refeedor como variáveis manipuladas para o controle inferencial é possível perceber que a estrutura de controle dual de temperatura sugerida pelo SVD foi capaz de manter constante a temperatura dos pratos sugeridos e a ainda manter constante os perfis de temperatura e composição.



**Figura 5.6 - Sensibilidade dos perfis da coluna a distúrbios na vazão de alimentação, com temperatura dos estágios 41 e 47 mantidas constantes pela carga térmica do refeedor e vazão de destilado, respectivamente— (...) -10%, (—) condição normal, (---) +10%.**

A Tabela 5.6 mostra os novos valores das variáveis de operação após as perturbações realizadas nas vazões de alimentações.

**Tabela 5.6 – Valores das variáveis de operação – Coluna com 50 estágios e sistema de controle com vazão de destilado controlando a temperatura do estágio 47 e a carga térmica controlando a temperatura do estágio 41.**

Variável	Valores para variação de -10%	Valores Original	Valores para variação de +10%
Vazão de Destilado (kmol/hr)*	76,50	85,00	93,6973
Razão de Refluxo	0,7009	0,70	0,6999
Carga Térmica (MWatt)*	1,5285	1,6977	1,8672

\*Variáveis Manipuladas

#### 5.4. Conclusão

Apesar da indicação da estrutura pelo SVD, várias destas estruturas de controle inferencial não se mostraram capazes de realizar o objetivo de controlar a temperatura do prato e manter o balanço de massa da coluna diante de distúrbios nas vazões de alimentação da coluna.

Nenhuma estrutura de controle dual de temperatura foi capaz de realizar o controle das colunas com 24 estágios e perfis de temperatura obtidos a partir da otimização de uma e duas variáveis.

Para a coluna com 24 estágios e perfil de temperatura com maior concentração de solvente ao longo da coluna, as duas estruturas de controle dual de temperatura: temperatura do estágio 3 controlada pela razão de refluxo e a temperatura do estágio 22 controlada pela carga térmica do refeedor (1) e temperatura do estágio 17 controlada pela vazão de destilado e a temperatura do estágio 22 controlada pela razão de refluxo (2), foram capazes de controlar as temperaturas especificadas e manter os perfil de temperatura e composição nos seus respectivos valores de estado estacionário.

Para a coluna com 50 estágios com perfil de temperatura com menor concentração de solvente ao longo da coluna, a estrutura de controle dual de temperatura, onde a temperatura do estágio 41 é controlada pela carga térmica do refeedor e a temperatura do estágio 47 é

controlada pela vazão de destilado, foi capaz de controlar as temperaturas especificadas e manter os perfil de temperatura e composição nos seus respectivos valores de estado estacionário.

Nenhuma estrutura de controle dual de temperatura foi capaz de realizar o controle das colunas com 50 estágios e perfis de temperatura obtidos a partir da otimização de duas e três variáveis.

Nenhuma estrutura de controle dual de temperatura foi capaz de realizar o controle das colunas com 100 estágios independente da concentração de solvente ao longo da coluna.

O estudo da controlabilidade das colunas em estudo mostrou que para a menor coluna de destilação extrativa (coluna com 24 estágios) é necessário uma maior concentração de solvente ao longo da coluna, enquanto que para a coluna de tamanho intermediário (coluna com 50 estágios) é necessário uma menor concentração de solvente ao longo da coluna. Para a maior coluna (coluna com 100 estágios), independente da concentração do solvente, não foi possível realizar o controle.

A análise de decomposição em valores singulares (SVD) indicou estruturas de controle (emparelhamento das variáveis controladas e manipuladas) distintas para colunas de mesmo tamanho e produzindo o mesmo produto (mesmas restrições), mas operando em condições operacionais distintas, isto é, devido aos diferentes perfis de temperatura as variáveis manipuladas e pratos de tomadas de temperatura diferentes.

Ainda em relação aos resultados do SVD, a vazão de solvente parece não ser uma boa variável para ser utilizada no controle de composição das correntes de produto de uma coluna de destilação extrativa, pois na maioria dos casos em que o solvente está presente o número condicional mostrou-se elevado, indicando pouca robustez da estrutura.



## **CAPÍTULO 6:**

### **CONCLUSÕES E SUGESTÕES**

#### **6.1. Conclusões do Trabalho**

##### **6.1.1. Tamanho das Seções da Coluna Extrativa**

Para o processo estudado, o aumento do tamanho da seção extrativa da coluna favorece a separação da mistura azeotrópica alimentada à coluna. Isto ocorre devido ao aumento da quantidade de pratos em que se realiza o processo de extração propriamente dito, sendo assim o aumento da seção extrativa de qualquer coluna de destilação extrativa favorece a separação de mistura azeotrópica alimentada a coluna.

Ainda com relação ao tamanho das seções da coluna, para a separação da mistura etanol-água estudada, o aumento da seção de retificação da coluna extrativa é mais favorável a separação da mistura do que o aumento da seção de exaustão. Esta afirmação não pode ser expandida a todos os processos de destilação extrativa, uma vez que para outras misturas azeotrópicas os componentes leve, intermediário e pesado podem ser obtidos em diferentes lugares quando comparados ao caso em estudo.

##### **6.1.2. Tamanho da Coluna Extrativa e Concentração de Solvente na Coluna.**

Após o procedimento de otimização, o aumento do número de estágios da coluna de destilação extrativa não provocou aumento no consumo de carga térmica. A manipulação das variáveis: vazão de solvente, vazão de destilado e razão de refluxo, além da variação no tamanho das seções que compõem a coluna, acarretam na necessidade de uma menor carga térmica compensando o aumento da carga térmica provocado pelo aumento do tamanho da coluna.

Os estudos realizados mostram que em colunas de destilação extrativa a concentração de solvente ao longo da coluna tem influência em sua controlabilidade. Uma maior concentração de solvente é exigida para que o controle de colunas “menores” possa ser realizado, enquanto que uma menor concentração de solvente é exigida no controle de colunas “maiores”.

O aumento do tamanho da coluna extrativa diminui a sensibilidade de colunas ajudando no controle destas. No entanto este aumento tem um limite, pois o aumento exagerado impossibilita o controle.

### **6.1.3. Estrutura de Controle**

Considerando que a definição da estrutura de controle de uma coluna de destilação extrativa dependa diretamente do perfil de temperatura, pode-se concluir que a estrutura de controle de uma coluna depende também de sua condição de operação. Ou seja, duas colunas de destilação produzindo o mesmo produto podem ter estruturas de controle diferentes se operarem em condições operacionais distintas.

## **6.2. Sugestões Para Trabalhos Futuros**

Os estudos realizados nesse trabalho sobre a influência do tamanho das seções da coluna extrativa se restringiram a separação de uma mistura pelo processo de destilação extrativa tradicional, onde o solvente utilizado é uma substância de maior ponto de ebulição em relação a mistura a ser separada. Sabendo-se que o processo de destilação extrativa pode ocorrer com o uso de solventes que tenham diferentes características, é interessante saber qual a influência do tamanho das seções da coluna sobre uma mistura azeotrópica a partir do uso destes solventes.

A análise de decomposição em valores sugere diferentes estruturas de controle inferencial. Além da verificação da controlabilidade destas estruturas no estado estacionário é interessante observar a controlabilidade em simulações dinâmicas.

O número de 24 e 50 estágios pareceu ser um bom limite inferior e superior de estágios para o tamanho da coluna em estudo. O tamanho ideal da coluna em estudo parece se encontrar

neste intervalo. Sugere-se que simulação e análises de SVD sejam realizadas com o intuito de se determinar o tamanho ótimo da coluna do ponto de vista econômico, do consumo energético e da controlabilidade.

## CAPÍTULO 7:

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOSTON, J. F., SULLIVAN, Jr. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.52, p.52-63, 1974.

BRITO, R. P. *Processo de Destilação Extrativa: Modelagem Dinâmica, Simulação e Avaliação de Nova Configuração*. 202 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 1997.

BRUGGEMANN, S., MARQUARDT, W. *Shortcut Method for Nonideal Multicomponente distillation: 3. Extractive Distillation Column*, v.50, p.1129-1149, 2004.

CHOO, K. P., SAXENA, A. C. *Inferential Composition Control of an Extractive Distillation Tower*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.26, p.2442-2444, 1987.

DIAS, M. O. S. *Simulação do Processo de Produção de Etanol a partir do Açúcar e do Bagaço, Visando a Integração do Processo e a Maximização da Produção de Energia e Excedentes do Bagaço*. 253 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2008.

ENGELIEN, H., SKOGESTAD, S. *Multi-effect Distillation Applied to an Industrial Case Study*. *Chemical Engineering Process*, v.44, p.819–826, 2005.

FIGUEIRÊDO, M. F., GUEDES, B. P., de ARAÚJO, J. M. M., VASCONCELOS, L. G. S., BRITO, R. P. *Optimal Design of Extractive Distillation Columns A Systematic Procedure Using a Process Simulator*. *Chemical Engineering Research & Design* **JCR**, v. 89, p. 341-346, 2011.

GHAEE, A., SOTUDEH-GHAREBAGH, R., MOSTOUFI, N. *Dynamic Optimization of the Benzene Extractive Distillation Unit*, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.25, n.4, p.765-776, 2008.

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

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

HENLEY, E. J., SEADER, J. D. *Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering*, Wiley, 1981.

HILAL, N., YOUSEF, G., LANGSTON, P. The Reduction of Extractive Agent in Extractive Distillation and Auto-Extractive Distillation, *J. Chem. Eng. Process.*, v.41, n.8, p.673-679, 2001.

HUMPHREY, J. Separation processes: Playing a critical role, *Chemical Engineering Programs*, v.91, n.10, p.31-41, 1995.

ITO, V. M. Otimização de Coluna de Destilação Complexas. 146 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2002.

KNAAP, J. P., DOHERTY, M. F. Thermal Integration of Homogeneous Azeotropic Distillation Sequences. *AIChE J.*, v.36, n.7, 1990.

KNAPP, J. P.; DOHERTY, M. F. A New Pressure-Swing-Distillation Process for Separating Homogeneous. Azeotropic Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.31, n.1, p.346, 1992.

KNIGHT, J. R., DOHERTY, M. F. Optimal Design and Synthesis of Homogeneous Azeotropic Distillation Sequences. *Industrial Engineering Chemical Research*, v.28, n.5, p.564-572, 1989.

KOSSACK, S., KRAEMER, K., GANI, R., MARQUARDT, W. A Systematic Synthesis Framework for Extractive Distillation Processes, *Chemical Engineering Research and Design*, v.86, 2008.

LANGSTON, P., HILAL, N., SHINGFIELD, S., WEBB, S. Simulation and Optimization of Extractive Distillation with Water as Solvent, *Chemical Engineering and Processing*, v.44, 2005.

LEI, Z. G., DUAN R. Q, WANG, H. Y. Development of the Process for 2-propanol Production by PROII and Column Design Software. *Comput. Appl. Chem. (China)*, v.16, n.4, p.265-267, 1999.

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

LEK-UTAIWAN, P., SUPHANIT, B., DOUGLAS P. L., MONGKOLSIRI N. Design of Extractive Distillation for the Separation of Close-Boiling Mixtures: Solvent Selection and Column Optimization, *Computers and Chemical Engineering*, v.35, p.1088–1100, 2011.

LYNN, S., HANSON, D. N. Multieffect Extractive Distillation for Separation Aqueous Azeotropes, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, v.24, 1986.

LUYBEN <sup>[1]</sup>, W. L. Control of Multiunit Heterogeneous Azeotropic Distillation Process, *AIChE*, v.52, n.2, p.623-637, 2005.

LUYBEN <sup>[2]</sup>, W. L. Effect of Solvent on Controlability in Extractive Distillation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.47, n.16, p.4425–4439, 2008.

LUYBEN <sup>[3]</sup>, W.L. Evaluation of Criteria for Selecting Temperature Control Trays in Distillation Columns, *Journal of Process Control*, v.16, p.115–134,2006.

MCKETTA, J. J. *Chemical Processing Handbook* New York and Basel: Marcel Dekker, p.324-326, 1993.

MEIRELLES, A. J. A. Expansão da Produção de Bioetanol e Melhoria Tecnológica da Destilação Alcoólica. In: FAPESP. Workshop do Projeto Diretrizes de Políticas Públicas para a Agroindústria Canavieira do Estado de São Paulo: Produção de Etanol. Lorena, 2006.

MEIRELLES, A., WEISS, S., HERFURTH, H. Ethanol Dehydration by Extractive Distillation. *J. Chem. Tech. Biotechno.*, v.58, p.181-188, 1992.

MUÑOZ, R., MONTÓN, J. B., BURGUET, M. C., Torre, J. Separation of Isobutyl Alcohol and Isobutyl Acetate by Extractive Distillation and Pressure-Swing Distillation: Simulation and Optimization, *Separation and Purification Technology*, v.50, p.175-183, 2006.

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

RAVAGNANI, M.A.S.S., REIS, M.H.M., MACIEL FILHO, R., WOLF-MACIEL, M.R. Anhydrous Ethanol Production By Extractive Distillation: A Solvent Case Study, Process Safety and Environmental Protection, v.88, p.67-73, 2010.

ROSS, R., PERKINS, J. D., PISTIKOPOULOS, E. N., KOOT, G. L. M., Van Schijndel, J. M. G. Optimal Design and Control of High-purity Industrial Distillation System. Computers and Chemical Engineering, v.25, p.141-150, 2001.

SKOGESTAD, S.. Dynamics and Control of Distillation Columns. A tutorial introduction. Trans. IChemE, 75, Part A, 1997.

VAN NESS, H. C., SMITH, J. M., ABBOTT, M. M. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. MacGraw-Hill International Editions, 5<sup>a</sup> edição. New York, 1996.