



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**ANÁLISE CRÍTICA DE ESTRATÉGIAS PARA REDUÇÃO DO
CONSUMO ENERGÉTICO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO
EXTRATIVA**

Gardênia Marinho Cordeiro

Campina Grande – PB

2016

TESE DE DOUTORADO

ANÁLISE CRÍTICA DE ESTRATÉGIAS PARA REDUÇÃO DO CONSUMO ENERGÉTICO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA

Gardênia Marinho Cordeiro

**ANÁLISE CRÍTICA DE ESTRATÉGIAS PARA REDUÇÃO DO
CONSUMO ENERGÉTICO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO
EXTRATIVA**

Gardênia Marinho Cordeiro

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

Orientadores: Prof. Dr. Romildo Pereira Brito

Dra. Marcella Feitosa de Figueirêdo

Campina Grande – PB

Agosto de 2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

C794s Cordeiro, Gardênia Marinho.
Análise crítica de estratégias para redução do consumo energético do processo de destilação extrativa / Gardênia Marinho Cordeiro. – Campina Grande, 2016.
110 f. : il.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.
"Orientação: Prof. Dr. Romildo Pereira Brito, Profa. Dra. Marcella Feitosa de Figueirêdo".
Referências.

1. Destilação Extrativa. 2. Processos Químicos – Modelagem e Otimização. 3. Acoplamento Térmico. 4. Design. I. Brito, Romildo Pereira. II. Figueirêdo, Marcella Feitosa de. III. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande (PB). IV. Título.

CDU 66.048.62(043)

**ANÁLISE CRÍTICA DE ESTRATÉGIAS PARA REDUÇÃO DO
CONSUMO ENERGÉTICO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO
EXTRATIVA**

Gardênia Marinho Cordeiro

Tese apresentada em 29 / 08 / 2016

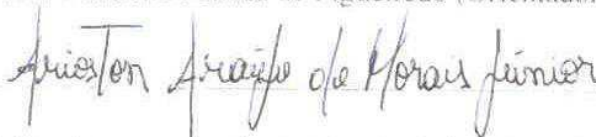
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Romildo Pereira Brito (Orientador)



Dra. Marcella Feitosa de Figueirêdo (Orientador)



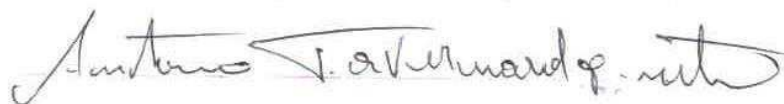
Prof. Dr. Arioston Araújo de Moraes Júnior (Examinador)



Prof. Dra. Karoline Dantas Brito (Examinador)



Prof. Dr. Heleno Bispo da Silva Júnior (Examinador)



Prof. Dr. Antônio Tavernard Pereira Neto (Examinador)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por mais uma conquista.

Aos meus pais, Edinaldo e Glória, pelo amor e dedicação.

Ao professor Romildo Brito pela orientação e ensinamentos.

A orientadora Marcella Feitosa. Obrigada por todo apoio, incentivo e paciência não apenas nessa etapa do doutorado, mas desde a graduação, contribuindo em todas minhas conquistas (TCC, formatura, mestrado, concursos, etc.). Obrigada acima de tudo pela amizade leal.

A Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, onde vivenciei toda minha formação acadêmica. Obrigada a todos os mestres.

Aos colegas do LARCA, pela convivência e amizade compartilhada.

Aos membros da banca pela participação e contribuição nesse trabalho. A Karoline Brito, presente desde as primeiras ideias.

Ao IFPB, pelo apoio e incentivo na etapa final desse trabalho.

Aos mais próximos, que nessa etapa final compreenderam a ausência. A Diego Peña, pelo carinho e apoio nos dias mais difíceis dessa caminhada final.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

RESUMO

A intensificação de processos através de colunas de parede dividida (DWC) e acoplamento térmico de duas colunas (TCS) são apontadas na literatura consultada como uma das alternativas mais promissoras para redução do consumo energético do processo de destilação. Especificamente ao processo de destilação extrativa, o uso destas configurações ainda é questionável e não consensual quanto ao seu potencial de redução de custos totais. Neste trabalho, a fim de avaliar rigorosamente a viabilidade de configurações TCS, três abordagens de redução de energia (otimização, integração térmica e acoplamento térmico) são analisadas e concatenadas de modo a reduzir o custo anual total (TAC) e consumo específico de energia (SEC). O uso de um procedimento de otimização baseado no teor de solvente, com garantia de solução ótima global foi eficiente na redução desses custos, uma vez que apresentou menores resultados (de SEC e TAC) em comparação com todos os fluxogramas da literatura analisados. A inclusão de uma integração térmica para pré-aquecer a alimentação do azeótropo com a corrente de reciclo mostrou-se competitiva com o uso do acoplamento térmico. Para estender a avaliação em configurações DWC, considerando a equivalência em termos de estágio de equilíbrio com TCS, é proposto uma estratégia sistemática para obtenção de uma configuração DWC otimizada, em termos operacionais e de *design*. Um comparativo rigoroso entre DWC e CS (também otimizada) foi realizado e demonstrou a influência do número de estágios das colunas no desempenho dessas configurações. Em relação aos custos energéticos, todas as DWC's mostraram-se favoráveis, entretanto, o percentual de redução de carga térmica depende de qual CS tomou-se como referencial. Os melhores resultados de TAC foram obtidos para colunas com o número de estágios bem distintos em cada lado da parede, entretanto, essas colunas não superaram os sistemas convencionais otimizados. Economicamente, a decisão sobre o tipo de configuração mais viável para uma aplicação industrial pode ser tomada como base nas estratégias apresentadas, observando o *trade-off* entre a capacidade de redução energética das DWC's e os custos do processo das configurações otimizadas.

Palavras-Chave: destilação extrativa, otimização, *design*, acoplamento térmico, DWC.

ABSTRACT

The process intensification through dividing wall column (DWC) and thermal coupling of two columns (TCS) are noted in the literature consulted as one of the most promising alternatives to reduce energy consumption of the distillation process. Specifically by extractive distillation process, the use of these settings is still questionable and nonconsensual as to its potential to reduce total costs. In this work, in order to assess accurately the feasibility of TCS, three approaches of energy reduction (optimization, thermal and thermal coupling integration) are analysed and concatenated in order to reduce the total annual cost (TAC) and specific energy consumption (SEC). The use of an optimization procedure based on the solvent content, with guaranteed global optimal solution was effective in reducing these costs, since presented smaller results (SEC and TAC) compared to all studies of the literature examined. The inclusion of a thermal integration to preheat the azeotrope with the recycle proved to be competitive with the use of thermal coupling. To extend the assessment in DWC, considering the equivalence in terms of stage of equilibrium with TCS, proposed a systematic strategy for obtaining a DWC configuration optimized in terms of design and operational. A strict comparison between DWC and CS (optimized too) was performed and showed the influence of the number of stages of the columns in the performance of these configurations. In relation to energy costs, all the DWC's were favorable, however, the percentage of reduction of thermal load depends on which CS took as a reference. The best TAC's results were obtained for columns with distinctive number of stages on each side of the wall, however, these columns do not have overcome the conventional systems optimized. Economically, the decision about the type of configuration more viable for an industrial application can be taken as the basis of the presented strategies, noting the trade-off between the ability of energy reduction of DWC's and the costs of the process of the optimized configurations.

Keywords: extractive distillation, optimization, design, thermally coupled, DWC.

Lista de Ilustrações

Figura 2.1 – Fluxograma simplificado do processo de destilação extrativa convencional.	28
Figura 2.2 – Curva de equilíbrio líquido-vapor em base livre de solvente à 1atm para o sistema etanol/água.....	30
Figura 2.3 – Sequência de destilação extrativa termicamente acoplada a um retificador lateral (a) sem refeedor na coluna de recuperação (TCS-I) (b) sem refeedor na coluna extrativa (TCS II).	32
Figura 2.4 – (a) Sistema de destilação extrativa convencional (b) Sistema de destilação extrativa termicamente acoplado com <i>design</i> proposto por Gutiérrez-Guerra (2009).	33
Figura 2.5 – Tipos de colunas de parede dividida.	37
Figura 2.6 – Esquema de uma coluna extrativa de parede dividida com seção complementar e seção comum na base.	38
Figura 3.1 – Esquema de um prato utilizado na modelagem da coluna.	47
Figura 3.2 – Esquema de uma cascata de separação por estágios.	49
Figura 3.3 – Incorporação das correlações para o cálculo das propriedades termodinâmicas dentro de loops de iteração para o método <i>Inside-out</i>	51
Figura 4.1 – Sequência de destilação extrativa convencional direta (CS) (a) sem integração térmica (CS-) (b) com integração térmica (CS+).	55
Figura 4.2 – Sequência de destilação extrativa termicamente acoplada a um retificador lateral (a) sem integração térmica (TCS-) (b) com integração térmica (TCS+).	56
Figura 4.3 – Perfis de composição da fase líquida (a) Etanol/água/ etilenoglicol (M1); (b) THF/água/etilenoglicol (M2); (c) Acetona/metanol/água (M3).	58
Figura 4.4 – Etapas do procedimento de otimização.	60
Figura 4.5 – Curva xy e T-xy para o sistema etanol/água (M1).	66
Figura 4.6 – Exemplo da matriz de resultados obtidos para a simulação CS-.	68
Figura 4.7 – Resultados ótimos de M1 para sequência de destilação extrativa convencional sem integração térmica (CS-).	69
Figura 4.8 – Resultados ótimos de M1 para sequência de destilação extrativa termicamente acoplada sem integração térmica (TCS-).	69
Figura 4.9 – Resultados ótimos de M1 para sequência de destilação extrativa convencional com integração térmica (CS+).	70

Figura 4.10 – Resultados ótimos de M1 para sequência de destilação extrativa termicamente acoplada com integração térmica (TCS+).	70
Figura 4.11 – Curva xy e T-xy para o sistema THF/água (M2).	72
Figura 4.12 – Resultados ótimos de M2 para sequência de destilação extrativa convencional sem integração térmica (CS-).	73
Figura 4.13 – Resultados ótimos de M2 para sequência de destilação extrativa termicamente acoplada sem integração térmica (TCS-).	73
Figura 4.14 – Resultados ótimos de M2 para sequência de destilação extrativa convencional com integração térmica (CS+).	74
Figura 4.15 – Resultados ótimos de M2 para sequência de destilação extrativa termicamente acoplada com integração térmica (TCS+).	74
Figura 4.16 – Curva xy e T-xy para o sistema acetona/metanol (M3).	76
Figura 4.17 – Resultados ótimos de M3 para sequência de destilação extrativa convencional sem integração térmica (CS-).	77
Figura 4.18 – Resultados ótimos de M3 para sequência de destilação extrativa termicamente acoplada sem integração térmica (TCS-).	77
Figura 4.19 – Resultados ótimos de M3 para sequência de destilação extrativa convencional com integração térmica (CS+).	78
Figura 4.20 – Resultados ótimos de M3 para sequência de destilação extrativa termicamente acoplada com integração térmica (TCS+).	78
Figura 5.1 – Equivalência em termos de estágio de equilíbrio entre TCS-I (a), DWC (b) e TCS-II (c).	85
Figura 5.2 – Resultados ótimos para CS com números de estágios das colunas propostos por Tututi-Avila et al. (2014).	86
Figura 5.3 – Resultados ótimos para TCS-I com números de estágios das colunas propostos por Tututi-Avila et al. (2014).	87
Figura 5.4 – DWC usual equivalente à TCS-I da Figura 5.3 (Caso I).	88
Figura 5.5 – Resultados ótimos para CS com números de estágios das colunas propostos por Kiss e Suszwalak (2012).	88
Figura 5.6 – Resultados ótimos para TCS-I equivalente à TCS-II com números de estágios das colunas propostos por Kiss e Suszwalak (2012).	89
Figura 5.7 – DWC usual equivalente à TCS-I da Figura 5.6 (Caso II).	89

Figura 5.8 – Resultados ótimos para CS com números de estágios das colunas propostos por Sun et al. (2014).	90
Figura 5.9 – Resultados ótimos para TCS-I com números de estágios das colunas propostos por Sun et al. (2014).	90
Figura 5.10 – DWC não usual equivalente à TCS-I da Figura 5.9 (Caso III).	91
Figura 5.11 – DWC otimizada.	93
Figura 5.12 – Fluxograma para CS otimizada do sistema etanol/água/etilenoglicol.	94
Figura 5.13 – Fluxograma para TCS-I otimizada do sistema etanol/água/etilenoglicol.	95
Figura 5.14 – DWC otimizada equivalente a TCS-I otimizada para o sistema etanol/água/etilenoglicol.	95
Figura 5.15 – Fluxograma para CS otimizada do sistema benzeno/ciclohexano/furfural.	96
Figura 5.16 – Fluxograma para TCS-I otimizada do sistema benzeno/ciclohexano/furfural.	96
Figura 5.17 – DWC otimizada equivalente a TCS-I ideal para o sistema benzeno/ciclohexano/furfural.	97

Lista de Tabelas

Tabela 4.1 – Especificações das utilidades.....	65
Tabela 4.2 – Principais dados para o caso base de M1.....	67
Tabela 4.3 – Principais especificações para o caso base de M1.....	67
Tabela 4.4 – Resultados comparativos para as sequências investigadas (M1).....	71
Tabela 4.5 – Principais dados para o caso base de M2.....	72
Tabela 4.6 – Resultados comparativos para as sequências investigadas (M2).....	75
Tabela 4.7 – Principais dados para o caso base de M3.....	76
Tabela 4.8 – Resultados ótimos para as configurações investigadas (M3).	79
Tabela 4.9 – Comparação das configurações nas diferentes misturas investigadas.	79
Tabela 4.10 – Comparação entre os resultados atuais e da literatura.	80
Tabela 4.11 – Comparação entre as sequências com e sem integração térmica.....	80
Tabela 4.12 – Comparação entre as configurações CS+ e TCS-.....	81
Tabela 5.1 – Resultados comparativos entre CS e DWC para os três casos.	92
Tabela 5.2 – Resultados comparativos entre CS otimizada e DWC otimizada para os sistemas estudados.	98

Lista de Símbolos

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

P^S - pressão de vapor

g^E - energia livre de Gibbs em excesso

\dot{m} - fluxo mássico de vapor

v_{max} - velocidade máxima de vapor

ρ_V - densidade do vapor

A - área da seção transversal da coluna

D - diâmetro da coluna

E - relação de equilíbrio

F - vazão de alimentação

F - vazão de alimentação

H - balanço de energia

h_F - entalpia molar da alimentação

h_L - entalpia da fase líquida

h_V - entalpia da fase vapor

K - valor-K ou constante de equilíbrio

L - vazão molar de líquido entre estágios

L_N - vazão do produto de base

M - balanço de massa

M - vazão mássica global

n - número de mols

N_T - número total de estágios

P - pressão total do sistema

Q - carga térmica

s - somatório das frações molares
 S - vazão de solvente
 T - temperatura
 u - coeficiente global de transferência térmica
 U - vazão de retirada lateral na fase líquida
 V - vazão molar de vapor
 W - vazão de retirada lateral
 x - fração molar na fase líquida
 y - fração molar na fase vapor
 Z - número de coordenação
 W - vazão de retirada lateral na fase vapor
 α - volatilidade relativa
 γ - coeficiente de atividade
 μ - potencial químico
 φ - coeficiente de fugacidade

Subscritos

i - componente i (1,2,...,C)
 j - estágio j (1,2,...,N)
 $j-1$ - estágio superior
 $j+1$ - estágio inferior
 k - componente chave

Sobscritos

l - fase líquida
 v - fase vapor

Lista de Abreviaturas e Siglas

BP - Método de convergência Ponto de Bolha

C1 - coluna de destilação extrativa

C2 - coluna de recuperação do solvente

CS - processo de destilação convencional

D1 - produto de topo da coluna C1

D2 - produto de topo da coluna C2

DWC - coluna de parede dividida

ELV - Equilíbrio Líquido-Vapor

FL - vazão da corrente lateral de líquido

FV - vazão da corrente lateral de vapor

IO - algoritmo Insid-Out

L - comprimento da coluna

LMTD - Diferença de Temperatura Média Logarítmica

M1 - mistura etanol/água

M2 - mistura tetrahidrofurano/água

M3 - mistura cetona/metanol

MESH - Conjunto de equações de balanço de massa (M), relações de equilíbrio (E), somatório das frações molares (S), balanços de energia (H).

NF2 - prato de alimentação da coluna C2

NFAZEO - prato de alimentação do azeótropo

NFL - prato de alimentação da corrente lateral de líquido

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

NR - Método de convergência Newton-Rhapson

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

QR - carga térmica do refeedor

QR1 - carga térmica do refeedor da coluna de destilação extrativa C1

QR2 - carga térmica do refeedor da coluna de recuperação C2

R1 - razão de refluxo da coluna extrativa C1

R2 - razão de refluxo da coluna de recuperação C2

SEC - consumo específico de energia

SR - Método de convergência Soma das Taxas

TAC - custo anual total

TCS - processo de destilação termicamente acoplado

THF - tetrahydrofurano

TIC - custo de investimento total

TOC - custo operacional total

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

Sumário

Capítulo 1 - Introdução	20
1.1 Contextualização	20
1.2 Problemática	22
1.3 Objetivos	24
1.4 Contribuições	25
1.5 Organização da Tese	25
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica	28
2.1 Processo de Destilação Extrativa	28
2.2 Acoplamento Térmico de Colunas de Destilação	30
2.3 Colunas de Parede Dividida	36
Capítulo 3 - Modelagem Matemática	41
3.1 Equilíbrio de Fases	42
3.2 Modelo Termodinâmico	44
3.2.1 NRTL	44
3.2.2 UNIQUAC	45
3.3 Modelo de Estágio de Equilíbrio	47
3.4 <i>Inside Out</i> : Algoritmo de Convergência	50
Capítulo 4 - Avaliação Econômica de Estratégias para Redução de Energia do Processo de Destilação Extrativa	54
4.1 Simulação do Processo	54
4.2 Procedimento de Otimização	57
4.3 Avaliação Econômica	60
4.3.1 Custo Capital	61
4.3.2 Custo Operacional	64
4.4 Estudos de caso	66
4.4.1 Mistura Etanol/Água (M1)	66
4.4.2 Mistura Tetrahidrofurano/Água (M2)	71
4.4.3 Mistura Acetona/Metanol (M3)	75
4.5 Comparativo dos Resultados do TAC	79
4.6 Conclusões	81

Capítulo 5 - Estratégia Sistemática para Obtenção de Colunas Extrativas de Parede	
Dividida	83
5.1 Simulação do Processo	83
5.2 Procedimento de Equivalência entre DWC e TCS	84
5.3 Comparativo Usual entre CS e DWC	86
5.3 Estratégia Sistemática para Obtenção de DWC otimizada	92
5.4 Comparativo Rigoroso entre CS e DWC	94
5.5 Conclusões	98
Capítulo 6 - Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	101
Referências	103
APÊNDICE	111
Artigo publicado na Revista <i>Computers & Chemical Engineering</i>	111

Capítulo 1

Introdução

Capítulo 1 - Introdução

1.1 Contextualização

Mesmo tantos anos após a concepção da primeira coluna de destilação em 1813 (GORAK; SORENSEN, 2014), esse tipo de equipamento continua sendo responsável por mais de 90% de todas as separações. Além disso, consome cerca de 3% do consumo total de energia dos Estados Unidos, o que corresponde a $2,87 \times 10^{18}$ J por ano (91 GW ou 54 milhões de toneladas de petróleo bruto). O investimento de capital para sistemas de destilação alcança cerca de 8 bilhões de US\$ (CABALLERO, 2015).

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

O processo convencional de destilação extrativa (CS) utiliza duas colunas de destilação. Na primeira coluna, a extrativa, o solvente de elevado ponto de ebulição é alimentado próximo ao topo, de modo a garantir sua presença ao longo de todo o equipamento e arrasta consigo, para a base dessa coluna, o componente de ponto de ebulição intermediário da mistura original, enquanto o componente mais volátil é obtido no topo. Em seguida, a mistura de solvente e componente intermediário é enviada para a segunda coluna, a de recuperação, na qual o componente intermediário é obtido no destilado e o solvente é obtido na base, sendo reciclado de volta para a coluna extrativa.

Os principais obstáculos intrínsecos a esse processo de separação referem-se ao elevado consumo de energia e ao enorme espaço de soluções viáveis, resultado de duas novas variáveis de decisão: a vazão de solvente e o estágio em que o solvente deve ser alimentado. Como agravante, do ponto de vista numérico, a forte não linearidade desse processo torna a convergência dos balanços de massa e energia uma tarefa dispendiosa (FIGUEIRÊDO, 2015b). Com o propósito de contornar esses obstáculos, estudos têm sido publicados nas

últimas décadas, tendo como principais objetivos: selecionar o solvente mais adequado, determinar o melhor ponto de operação e escolher o melhor *design*.

No caso da busca pelo melhor ponto de operação, recentemente, Figueirêdo et al. (2015a, 2015b) incluíram um novo parâmetro na análise da destilação extrativa, o teor de solvente na região extrativa; mais especificamente, a composição da fase líquida do solvente no prato de alimentação do mesmo. Segundo os autores, o uso do procedimento sistemático permite encontrar o intervalo das possíveis soluções que, necessariamente, irá contemplar o ponto ótimo global de operação. Ao avaliar o teor de solvente, as duas principais variáveis que ditam a viabilidade de separação e os custos do processo de destilação extrativa estão sendo consideradas simultaneamente: razão de refluxo da coluna extrativa (R1) e vazão de solvente (S).

Adicionalmente ao procedimento de otimização, Figueirêdo et al. (2015b) incluíram um pré-aquecimento da corrente de azeótropo através da integração térmica com a corrente de base da coluna de recuperação. Esta modificação resultou em uma redução de 17,9% no consumo específico de energia (SEC) e 21,9% para o custo anual total (TAC), quando comparada à configuração com ausência de integração térmica.

Somando-se as duas estratégias citadas acima (procedimento de otimização e integração térmica), sistemas de colunas termicamente acopladas (TCS) e colunas de parede dividida (DWC) são consideradas por alguns pesquisadores como as alternativas mais promissoras para redução do consumo energético do processo de destilação, incluindo o de destilação extrativa (DUENAS et al., 2011; ERRICO; RONG, 2012; HERNÁNDEZ, 2008; KISS; SUSZWALAK, 2012; LONG; LEE, 2013a; MODLA, 2013; NORBERT; KAIBEL, 2010; TUTUTI-AVILA et al., 2014; WANG et al., 2010; XIA et al., 2012).

Em configurações TCS, o número de refeedores e/ou condensadores é reduzido dos sistemas de destilação através da substituição por correntes de vapor e/ou líquido, o que pode resultar em reduções de até 50% no consumo de energia, em comparação com as sequências convencionais de destilação (DELGADO-DELGADO et al., 2014a; GUTIÉRREZ-GUERRA, 2009; KISS; SUSZWALAK, 2012; TRIANTAFYLLOU; SMITH, 1992). Considerando a importância da destilação extrativa, diversos autores têm sugerido o uso de TCS e DWC, em substituição à CS. Estudos dessas configurações têm o objetivo de identificar a mais favorável

de modo que alcancem o consumo mínimo necessário de energia para realizar a mesma operação com desempenho superior à convencional (BRAVO-BRAVO et al., 2010a).

Com relação à DWC, essa configuração alternativa é uma integração de duas colunas de destilação termicamente acopladas em um único casco através de uma parede vertical que divide a coluna em duas partes as quais funcionam como o pré ou pós-fractionador e a coluna principal. Segundo alguns autores, a DWC é um dos melhores exemplos de tecnologia de intensificação de processos comprovada na destilação, pois tem custos operacionais e de investimento significativamente menores em relação aos da configuração convencional (LONG; LEE, 2014; TAVAN et al., 2014).

Atualmente, mais de 100 colunas de parede dividida já estão em operação, sendo a indústria química alemã BASF a primeira a realizar essa aplicação em 1985. Essas colunas encontraram um grande apelo na indústria química devido a sua capacidade de separar componentes de uma mistura em uma única coluna de destilação, proporcionando assim, além da economia de energia e do custo de investimento, um *design* compacto (ASPRION; KAIBEL, 2013).

1.2 Problemática

Apesar da maioria dos artigos difundirem o sucesso do acoplamento térmico usando configurações TCS e DWC, até agora, para o processo de destilação extrativa, o uso dessas alternativas de intensificação de processo ainda é questionável e não consensual quanto ao seu potencial de redução de custos totais.

O trabalho de Wu et al. (2013) questiona o acoplamento térmico para destilação extrativa, uma vez que, para determinados sistemas químicos, foi observado valores da TAC superiores nas configurações TCS e DWC comparativamente aos das configurações CS, mesmo havendo diminuição na carga térmica dos refeedores. Outros autores também concordam que a economia nas configurações TCS e DWC é limitada (Sun et al., 2014; Yu et al., 2015).

Especificamente à DWC, há controvérsias na literatura consultada quanto à implementação destas configurações nas indústrias, devido à implicação de restrições como, por exemplo, o fato da coluna ter de operar apenas em uma pressão, o que tende a causar uma

maior diferença de temperatura entre o refeedor e o condensador, além de questões como a troca de calor entre os lados da parede e a complexidade do sistema de controle (ASPRION; KAILBEL, 2010; DAI et al., 2016; LONG; LEE, 2014; SANGAL, 2012; WU et al., 2013).

Normalmente as DWC's para a destilação extrativa são simuladas com duas colunas termicamente acopladas (TCS) através de correntes de líquido e vapor; ou com o refeedor único na coluna extrativa (TCS-I) ou com o refeedor único na coluna de recuperação (TCS-II) (Kiss e Suszwalak, 2012; Wu et al., 2013; Tutuli-Avila et al. 2014; Long e Lee, 2014; Delgado et al., 2014; Huang et al., 2016).

De fato, um dos grandes obstáculos encontrados em estudos sobre DWC é o uso indistinto dos termos DWC e TCS. Alguns autores simulam a TCS-I ou a TCS-II, afirmando que são configurações termodinamicamente equivalentes à DWC, o que, aparentemente, é tido como suficiente para a escolha aleatória de um dos dois arranjos para representar uma DWC (Kiss e Suszwalak, 2012; Wu et al., 2013; Tutuli-Avila et al., 2014). Outro questionamento que se faz sobre essa escolha de equivalência é: estas configurações ditas equivalentes são também necessariamente equivalentes em termos de número de estágios de equilíbrio? Faz-se necessário a equiparação de uma TCS (TCS-I e TCS-II) com uma DWC, sob escopo de estágios de equilíbrio, de modo que a equivalência entre TCS e DWC seja obtida de forma rigorosa. Este quesito de equivalência será levado em consideração neste trabalho.

Outro ponto a ser enfatizado é com relação aos *designs* de uma DWC, em que, comumente, são obtidos configurando as TCS's de duas maneiras: i) especificando o número de estágios de cada coluna da TCS de modo que, na conversão para uma DWC (nesse caso, denominada neste trabalho de DWC usual), as seções ao lado da parede tenham aproximadamente a mesma quantidade de estágios (Kiss e Suszwalak, 2012; Wu et al., 2013; Tutuli-Avila et al., 2014); ii) especificando o número de estágios de cada coluna da TCS de forma que a quantidade de estágios nas seções ao lado da parede de uma DWC (nesse caso, denominada neste trabalho de DWC não usual) é independente um do outro (Bravo-Bravo et al., 2010; Xia et al., 2012; Sun et al., 2014). Entretanto, estas estratégias de obtenção de DWC não configuram necessariamente um *design* ótimo, além da utilização de procedimentos de otimização que nem sempre garantem a determinação do ponto ótimo global para esta configuração. Do mesmo modo ocorre para configurações CS's, influenciando assim

significativamente o resultado e, conseqüentemente, conclusões inconsistentes e tendenciosas favorecendo determinadas configurações.

Com base nessas problemáticas, tem-se como motivação para este trabalho contribuir com o estado da arte acerca do uso indistinto de colunas TCS e DWC, e investigar sobre o potencial dessas configurações na redução dos custos totais do processo de destilação extrativa.

1.3 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar rigorosamente o uso de configurações termicamente acopladas e de colunas de parede dividida como alternativas para redução do consumo energético e dos custos totais do processo de destilação extrativa.

A mistura etanol/água foi escolhida como estudo de caso inicial. Outros sistemas químicos como: tetrahidrofurano/água, acetona/metanol e benzeno/ciclohexano também foram avaliados.

Os objetivos específicos para alcançar este propósito são:

1. Determinar o consumo específico de energia (SEC) e o custo anual total (TAC) a partir do procedimento de otimização de Figueirêdo et al. (2015b) para as configurações convencionais (CS) e termicamente acopladas (TCS).
2. Determinar o SEC e o TAC a partir do procedimento de otimização de Figueirêdo et al. (2015b) para as configurações CS e TCS utilizando a estratégia de pré-aquecimento da alimentação (azeótropo) com a corrente de reciclo do solvente.
3. Proceder a equivalência, em termos de estágio de equilíbrio, entre TSC (TCS-I e TCS-II) e DWC.
4. Avaliar a influência do número de estágios, em termos de TAC, para os arranjos CS, TCS e DWC.
5. Propor uma estratégia sistemática para obtenção de uma configuração DWC.
6. Comparar rigorosamente, em termos de parâmetros energéticos (SEC e QR) e econômicos (TIC, TOC, TAC), as configurações CS e DWC no processo de destilação extrativa.

1.4 Contribuições

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

- Utilização do procedimento de otimização proposto por Figueirêdo et al. (2015b), como ferramenta para a determinação do ótimo global, para diferentes configurações e para diferentes sistemas azeotrópicos ainda não implementados.
- Obtenção de melhorias na busca do menor TAC através da concatenação de três estratégias de redução de energia: otimização via análise do teor do solvente, integração térmica com a corrente de alimentação do azeótropo e configuração termicamente acoplada.
- Contribuição com a literatura acerca das incertezas do uso de acoplamentos térmicos e colunas de parede dividida em destilações extrativas.
- Desenvolvimento de uma estratégia sistemática para obtenção de uma configuração DWC otimizada, equivalente em termos de estágio de equilíbrio e operacionalmente.
- Realização de um comparativo rigoroso entre CS e DWC no processo de destilação extrativa.
- Produção de artigos científicos em revistas internacionais: artigo (*Economic Evaluation of Energy Saving Alternatives in Extractive Distillation Process*) publicado na revista internacional (*Computers & Chemical Engineering*) presente no apêndice desse trabalho.

1.5 Organização da Tese

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

No Capítulo 2, uma revisão bibliográfica sobre os principais aspectos tratados nesse trabalho de tese é delineada, o que inclui o uso de tecnologias de intensificação de processos, como as colunas termicamente acopladas e as colunas de parede dividida, e estratégias para melhoria do desempenho energético e econômico como a otimização e a integração térmica. As contribuições e alguns questionamentos, ainda não elucidados, são discutidos com base trabalhos mais relevantes e mais atuais no âmbito da destilação extrativa.

No Capítulo 3 são apresentados a modelagem matemática de colunas de destilação, a termodinâmica do equilíbrio de fases e os métodos numéricos usados.

No Capítulo 4 é realizada uma análise rigorosa, em termos energético e econômico, para sistemas de destilação extrativa. Os detalhes envolvidos nas simulações são explicitados. Os resultados são apresentados e comparados com os trabalhos mais relevantes no âmbito da intensificação de processos que envolvem configurações termicamente acopladas para destilação extrativa.

O Capítulo 5 estende a aplicação bem-sucedida, utilizada no capítulo anterior, para colunas de parede dividida e propõe uma estratégia sistemática para obtenção de uma configuração DWC otimizada (tanto em condições operacionais quanto em *design*) para o processo de destilação extrativa e uma comparação rigorosa com as configurações convencionais.

No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões gerais desse trabalho de tese com base nas principais contribuições dos resultados obtidos e discutidos nos capítulos 4 e 5, e são sugeridas ações a serem realizadas em trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

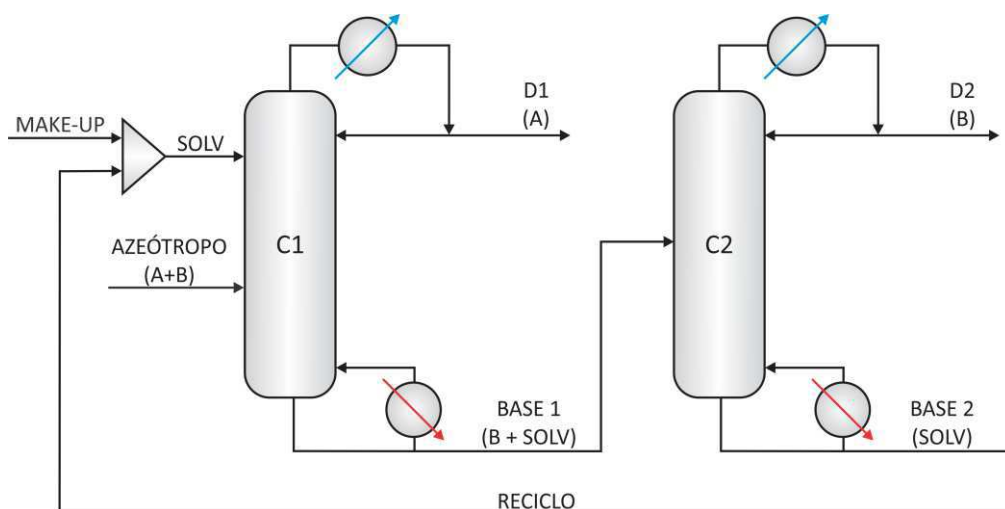
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

2.1 Processo de Destilação Extrativa

A separação de misturas azeotrópicas e misturas constituídas por componentes que possuem ponto de ebulição próximos é um dos maiores desafios da engenharia química, uma vez que não podem ser completamente separadas por um simples processo de destilação (LUYBEN, 2015). Métodos alternativos disponíveis para separar estas misturas, como a destilação extrativa, exigem configurações mais complexas.

O processo de destilação extrativa requer a adição de um outro componente à mistura original, chamado de solvente ou agente extrativo. O sistema completo desse processo consiste de duas colunas de destilação: uma extrativa (C1) e uma de recuperação do solvente (C2). A primeira é alimentada pela corrente de mistura azeotrópica e pela corrente de alimentação do solvente. Esta é, justamente, a principal diferença da destilação extrativa em relação à destilação convencional. A coluna de recuperação, por sua vez, separa o solvente do componente remanescente através de uma destilação comum. Na Figura 2.1, é mostrada uma ilustração simplificada do processo.

Figura 2.1 – Fluxograma simplificado do processo de destilação extrativa convencional.



A destilação extrativa típica utiliza um solvente que possui elevado ponto de ebulição em relação aos componentes da mistura capaz de deslocar o equilíbrio líquido e vapor, pois o mesmo altera a volatilidade relativa da mistura permitindo a obtenção de um dos componentes

praticamente puro no topo de cada coluna. O solvente é produto da base da coluna de recuperação sendo reciclado para o início do processo (LUYBEN, 2012).

Além de alterar a volatilidade relativa, o solvente também deverá ser facilmente separado dos produtos de destilação, ou seja, é desejável uma grande diferença entre os pontos de ebulição do solvente e dos componentes a serem separados. Outras exigências podem ser requeridas tais como: não ser reativo com as outras espécies da mistura, não ser corrosivo, não ser tóxico e ter baixo custo, haja vista que a seleção do solvente afeta fortemente o consumo de energia e de investimento, implicando também a controlabilidade do processo (LUYBEN; CHIEN, 2010). Além disso, diferentemente da destilação azeotrópica, é fundamental que a adição desse solvente não cause a formação de novo azeótropo e que não haja separação de fases líquidas. Este ponto é uma das vantagens da destilação extrativa sobre a destilação azeotrópica, uma vez que a quantidade de solvente nesta última normalmente é grande, o que resulta em maior consumo de energia.

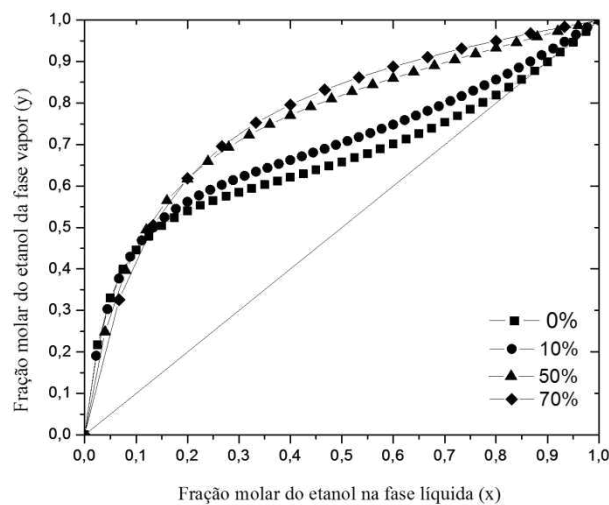
A desidratação do etanol é uma das maiores aplicações do processo de destilação extrativa, dada sua importância industrial e aliado ao fato de que esse processo é a tecnologia mais eficiente do ponto de vista econômico para obtenção de etanol anidro, especialmente quando é utilizado etilenoglicol como solvente (DIAS et al., 2009; ERRICO et al., 2013; FIGUEIRÊDO et al., 2011; GIL et al., 2012; KISS; SUSZWALAK, 2012; MARQUÉZ et al., 2013; MEIRELLES, 1992; OJEDA et al., 2013). A dificuldade da separação da mistura etanol/água se deve à existência de um azeótropo de mínimo ponto de ebulição em concentração molar de 89% de etanol a 1 atm.

A Figura 2.2 mostra a influência do solvente na eliminação desse azeótropo, resultando na alteração da curva de equilíbrio líquido-vapor. Este diagrama pseudo-binário construído por Brito (1997) mostra que, para concentrações maiores do que 50% de solvente, o sistema se aproxima de um binário ideal.

Além da separação etanol/água, a destilação extrativa teve sua importância ampliada devido à aplicabilidade na separação de um considerável número de sistemas químicos com destaque para a recuperação de aromáticos (CHAINTEAU, 2001), à separação de hidrocarbonetos que possuem pontos de ebulição próximos (ABUSHWIREB et al., 2007) e na separação de outras misturas azeotrópicas como acetona/metanol (ARIFIN; CHIEN, 2008).

Apesar de seu papel fundamental na separação dos diferentes tipos de mistura, o consumo energético, o qual pode ser responsável por mais de 50% dos custos de operação de uma planta (KISS; BLIDEA, 2011), é a grande desvantagem desse processo e o alvo na busca por soluções que visam diminuir esse consumo dos principais trabalhos na literatura de destilação extrativa.

Figura 2.2 – Curva de equilíbrio líquido-vapor em base livre de solvente à 1atm para o sistema etanol/água.



Fonte: Adaptada de Brito (1997).

2.2 Acoplamento Térmico de Colunas de Destilação

De acordo com Bravo-Bravo et al. (2014), o uso de colunas de destilação com acoplamento térmico é uma opção interessante e tem sido bem-sucedido na redução de energia em comparação com processos em que todas as unidades são configuradas com pouca ou nenhuma integração. Esses sistemas são alcançados através da implementação de correntes de interligação (uma na fase vapor e outra na fase líquida) entre as colunas com a intenção de eliminar a necessidade de trocadores de calor (condensadores e refeedores) do sistema.

As configurações termicamente acopladas mais comuns são obtidas a partir das seqüências convencionais, direta e indireta. Na seqüência convencional direta, normalmente, o componente mais leve é retirado como destilado da coluna principal e o resto do produto enviado para uma segunda coluna onde é realizada a separação subsequente. Já a convencional indireta é, frequentemente usada quando a alimentação tem uma concentração

elevada do componente pesado, o qual é, então, separado primeiro na base da coluna e, em seguida, o destilado é alimentado em uma segunda coluna para separação adicional (KADER, 2009).

A sequência direta dá origem ao acoplamento térmico com retificador lateral (*side-rectifier*) e a sequência indireta origina o acoplamento térmico com *stripper* lateral (*side-stripper*), onde a interligação entre as colunas elimina um refeedor e um condensador, respectivamente (AGRAWAL, FIDKOWSKI, 1998). Em ambos os casos, o acoplamento térmico é parcial.

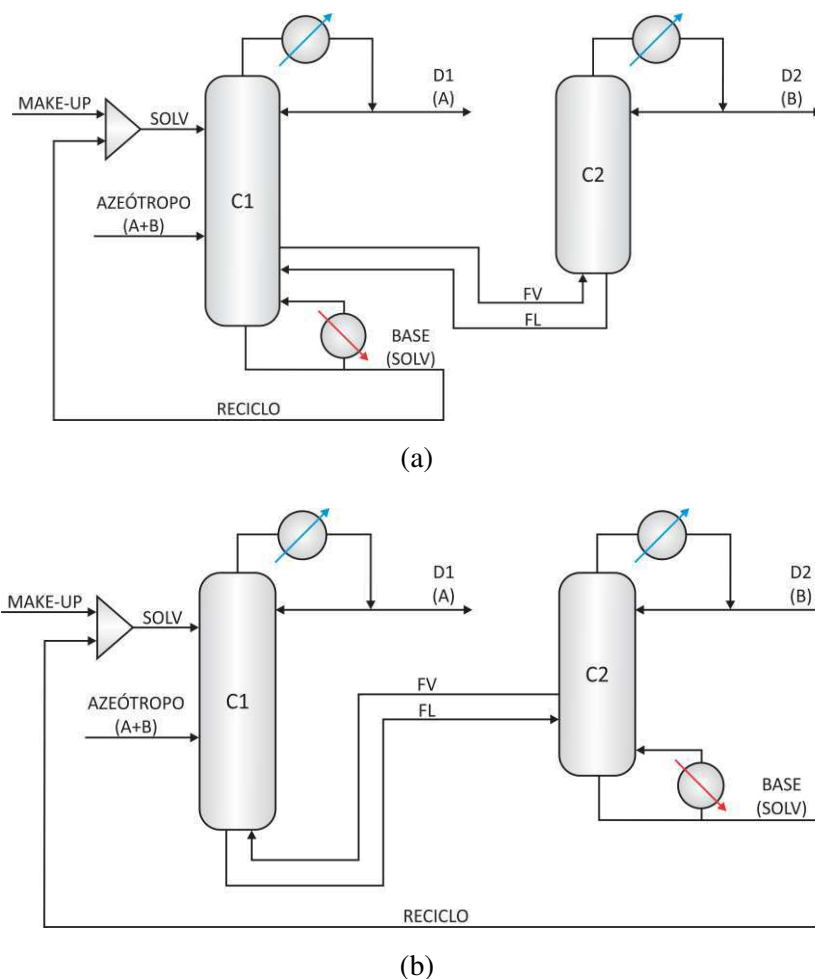
Nos últimos anos, o uso de colunas de destilação com acoplamento térmico tem recebido uma atenção considerável. A maior parte das atenções é direcionada para o caso de misturas ternárias (AGRAWAL; FIDKOWSKI, 1998; EMTIR et al., 2003; KISS; REWARAD, 2011; LEE; SHAMSUZZOHA, 2011; LEE et al., 2012; LONG; LEE, 2013a, 2013b; HERNÁNDEZ et al., 2006; TRIANTAFYLLOU; SMITH, 1992; YEOMANS; GROSSMANM, 2000). Grande parte desses estudos mostra que o sistema de colunas de destilação termicamente acopladas é capaz de reduzir o consumo de energia em torno de 30% em relação ao sistema de destilação convencional.

Apesar do maior número de estudos ser direcionado para misturas ternárias, o acoplamento pode ser utilizado também em separações azeotrópicas, destilação extrativa e destilação reativa (BRAVO-BRAVO et al., 2010b; HERNANDEZ et al., 2009; KISS et al., 2009; KISS; BLIDEA, 2011; MIDORI et al., 2001; MUELLER; KENIG; 2007). Para a destilação extrativa, os primeiros estudos apontavam reduções também em torno dos 30% (GUTIERREZ-GUERRA et al., 2009; ASPRION; KAIBEL, 2010; DELGADO-DELGADO et al., 2014a).

Para os sistemas típicos de destilação extrativa, o solvente, que possui alto ponto de ebulição, é eliminado na base da coluna extrativa juntamente com o componente intermediário, enquanto que o componente mais volátil é obtido no topo da coluna extrativa. Dessa forma, a separação é realizada por meio de uma sequência de destilação direta (CS), como mostrada na Figura 2.1, sendo que as principais TCS empregadas para o processo de destilação extrativa são as configurações termicamente acopladas com retificador lateral derivadas dessa sequência.

De acordo com a literatura consultada, a maioria das configurações termicamente acopladas a um retificador lateral elimina o refeedor da coluna de recuperação do solvente, chamada neste trabalho de TCS-I (DUENAS et al., 2011; ERRICO; RONG, 2012; GUTIERREZ-GUERRA et al., 2009; HERNÁNDEZ, 2008; HUANG, 2016; LONG; LEE, 2013a,2014; LUYBEN, 2016; TORRES-ORTEGA et al., 2009; TUTUTI-AVILA et al. 2014; WANG et al., 2010; XIA et al., 2012). Existem também as configurações termicamente acopladas a um retificador lateral com o refeedor sendo eliminado da coluna extrativa, chamada de TCS- II (KISS; SUSZWALAK, 2012; WU et al., 2013). As configurações TCS-I e TCS-II são mostradas nas figuras 2.3a e 2.3b, respectivamente.

Figura 2.3 – Sequência de destilação extrativa termicamente acoplada a um retificador lateral (a) sem refeedor na coluna de recuperação (TCS-I) (b) sem refeedor na coluna extrativa (TCS II).

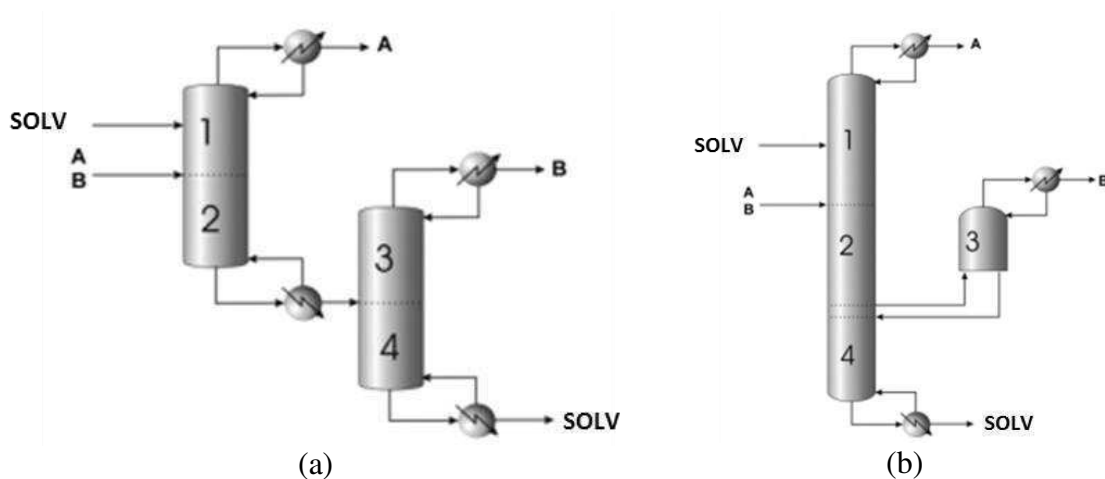


Na configuração TCS-I, a coluna de destilação extrativa fornece calor por uma corrente lateral (FV) à coluna de recuperação (sem refeedor), e a saída do líquido (FL) a

partir do fundo desta coluna serve de alimentação para a coluna extrativa. Na configuração TCS-II, o vapor da coluna de destilação extrativa (sem refeedor) é fornecido por uma corrente lateral da coluna de recuperação do solvente, e a saída de líquido, a partir do fundo da coluna extrativa, serve de alimentação para a coluna de recuperação do solvente.

Gutiérrez-Guerra et al. (2009) foram um dos pioneiros a estender o conceito de acoplamento térmico para a destilação extrativa. Os autores propuseram, a partir de uma reconfiguração do sistema convencional, o *design* de uma TCS-I. A Figura 2.4 mostra essas duas configurações (CS e TCS-I), onde se percebe que, além da interconexão das correntes para eliminar o refeedor, há o deslocamento da seção de exaustão (região 4) da coluna de recuperação do sistema convencional para a base da coluna extrativa do sistema termicamente acoplado. Como resultados, este trabalho alcançou uma redução da TCS-I em torno de 20 a 30% tanto no consumo de energia quanto em termos de TAC em relação à sequência convencional para três diferentes misturas: tetrahydrofurano/água; acetona/metanol; e heptano/toluno, usando como solventes propilenoglicol, dimetilsulfóxido e anilina, respectivamente.

Figura 2.4 – (a) Sistema de destilação extrativa convencional (b) Sistema de destilação extrativa termicamente acoplado com *design* proposto por Gutiérrez-Guerra (2009).



Fonte: Adaptada de Gutiérrez-Guerra et al., 2009.

Brito (2014) utilizou a estratégia de Gutiérrez-Guerra (2009) e otimizou o sistema com um procedimento sistemático baseado em um novo parâmetro (o teor de solvente no estágio

de alimentação do solvente). Considerando o ponto operacional ótimo, o trabalho afirma que a sequência TCS consome menos energia, mas é termodinamicamente menos eficiente.

Tututi-Avila et al. (2014) também realizaram um estudo comparativo entre uma configuração do tipo TCS-I e o sistema convencional para a separação da mistura etanol/água. Nesse trabalho, o *design* da configuração termicamente acoplada é obtido por um procedimento análogo à configuração convencional, que determina a estrutura de pratos de cada coluna, a posição do prato de interconexão das correntes e as condições operacionais (como pressão e razão de refluxo) de modo que o custo anual total (TAC) seja minimizado. Um *design* específico foi obtido para a TCS-I, onde é observado também um aumento na coluna extrativa, porém não na mesma proporção em que a coluna de recuperação foi reduzida conforme sugerido por Gutiérrez-Guerra (2009). Foram obtidas reduções em torno de 12% tanto no custo de energia específico (SEC) quanto no TAC.

Com relação à TCS-II, Kiss e Suszwalak (2012) propuseram uma modificação no *design* para obter o mínimo consumo energético do processo de desidratação do etanol. Observa-se na coluna de recuperação do solvente, um aumento do número de estágios em relação à CS, mesmo que, neste caso, o refeedor esteja nesta própria coluna. Os autores obtiveram uma redução na carga térmica do refeedor por volta de 10%.

Wu et al. (2013) utiliza essa mesma configuração, mas ressalta que a TCS-II é uma configuração equivalente à TCS-I, e por isso, afirma que qualquer uma das configurações pode ser simulada. Os autores analisaram três sistemas a serem separados: álcool isopropílico/água; dimetilcarbonato/metanol e; acetona/metanol. Foi constatado que nem sempre há superioridade das configurações TCS em comparação com a CS. O trabalho mostrou que, mesmo havendo a redução na carga térmica global, isso não implica, necessariamente, em economia em termos de TAC. Apenas o sistema acetona/metanol utilizando água como solvente, no qual o mesmo tipo de vapor é requerido em ambas as colunas da CS e na TCS, apresentou melhorias no TAC para a TCS. Ainda assim, essa economia no TAC é muito inferior, menos de 1%, em relação as demonstradas em estudos anteriores.

É observado, portanto, que diferentes *designs* podem ser obtidos para um mesmo tipo de configuração. O uso de *retrofit* todavia, é dito uma maneira mais direta para possivelmente,

reduzir custos no processo de destilação. A reformulação de uma coluna de destilação é realizada mais frequentemente que a instalação de novos equipamentos devido ao elevado custo de capital requerido (GADALLA et al., 2013). Para estes casos, a exploração da utilização do equipamento existente é essencial para o sucesso do reajuste da configuração, minimizando o custo de capital (AMMINUDIN; SMITH, 2001).

Long e Lee (2013a) propuseram o rearranjo de duas colunas de destilação existentes em uma sequência extrativa convencional para um esquema termicamente acoplado com retificador lateral (TCS-I). Para destacar a utilização ótima das colunas existentes, o estudo assumiu que não houve mudanças no diâmetro e no número total de estágios de cada coluna. Reduções nos custos de energia por volta de 13% para a mistura acetona/metanol e de 32% para a mistura heptano/tolueno foram alcançadas. Apesar dessa notável redução nos custos operacionais, os mesmos autores posteriormente (LONG; LEE, 2014) realizaram uma revisão sobre o uso do *retrofit* usando sequências de destilação termicamente acopladas e afirmam que, para o caso da destilação azeotrópica e extrativa, as conclusões são incipientes e mais estudos devem ser realizados.

Além dos acoplamentos térmicos parciais citados, uma configuração com acoplamento térmico total foi descrito por Petlyuk em 1965, no qual toda a destilação pode ser realizada usando apenas um condensador e um refeedor. Há poucos estudos sobre colunas de Petlyuk especificamente à destilação extrativa. Hernández et al. (2008) compararam uma coluna Petlyuk, com uma sequência termicamente acoplada a um retificador lateral (TCS-I) e uma sequência convencional. Os autores concluíram que a configuração Petlyuk apresenta melhor resultado em termos de consumo de energia, com reduções em torno de 20%. Estudo desse mesmo processo e com resultados semelhantes foi publicado logo em seguida por Torres-Ortega (2009). Entretanto, preocupações relacionadas à operação e controle, bem como a complexidade do arranjo Petlyuk não incentivaram às suas aplicações industriais (CABALLERO; GROSSMANN, 2004; DELGADO-DELGADO et al., 2012; HERNÁNDEZ, 2008).

Mesmo a maioria dos trabalhos de destilação extrativa com acoplamento térmico sendo voltada para a separação binária, esse tipo de destilação também pode ser aplicado para separar misturas ternárias. Nestes casos, o processo convencional requer o uso de três colunas, e de forma semelhante, configurações termicamente acopladas com retificador lateral podem

ser utilizadas. Luyben (2016) utiliza o acoplamento térmico para separar uma mistura de hidrocarbonetos (benzeno, ciclohexano e tolueno) e obtém uma carga térmica global 14% inferior à configuração convencional, apresentando, porém, piores desempenhos na resposta dinâmica aos distúrbios. Faz-se necessário uma avaliação mais rigorosa de economia, em termos de TAC.

Apesar da quantidade de trabalhos relevantes quanto à diminuição de custos para o processo de destilação extrativa usando configurações TCS, além do trabalho já citado de Wu et al. (2013), outros autores afirmam que esse potencial de economia é limitado. Nas pesquisas realizadas por Errico et al. (2013), os autores concluíram que cada nova configuração traz benefícios apenas em certos casos, e o projeto deve, então, considerar às especificações impostas por um processo durante a definição do fluxograma devendo haver um *trade-off* entre os custos com o solvente e a economia alcançada com os custos de capital.

2.3 Colunas de Parede Dividida

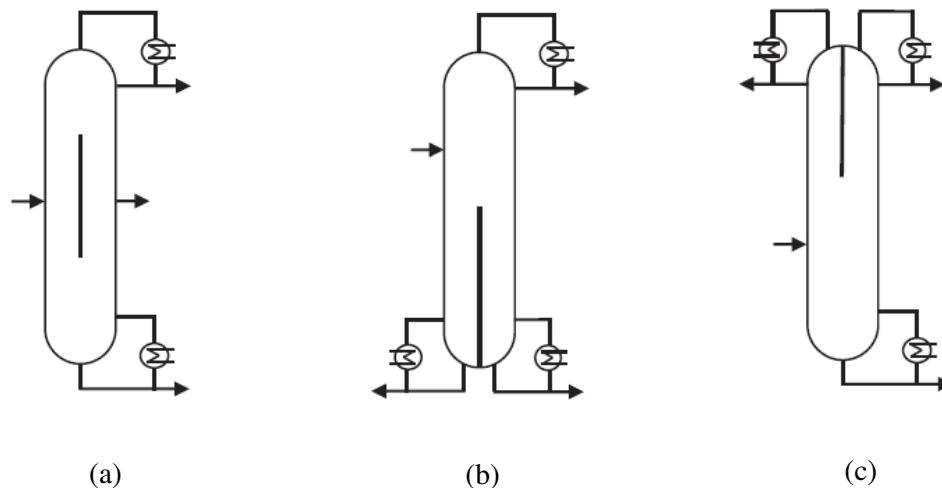
Um outro tipo de arranjo de acoplamento térmico particular é identificado como coluna de parede dividida (DWC). Nesse tipo de tecnologia, a integração acontece em um único casco por meio de uma parede dentro da coluna, sendo esta uma alternativa promissora na redução de custos de operação e de investimentos.

A localização da parede dentro da coluna pode depender do tipo de destilação utilizada. Para uma separação de três componentes, três configurações DWC diferentes podem ser aplicadas. A primeira configuração mostrada na Figura 2.5a é patenteada por Wright (1949) e é a mais comum. A parede, bem como a alimentação e as saídas laterais são geralmente colocados perto do meio da coluna (ASPRION; KAIBEL, 2010).

As configurações mostradas nas figuras 2.5b e 2.5c foram patenteadas por Monro (1938) e aplicadas primeiramente em 2004 (KAIBEL et al., 2006). Na Figura 2.5b, a parede é localizada na parte inferior e é referida como coluna de parede dividida com seção complementar e seção de base dividida; na Figura 2.5c, a parede é localizada na parte superior e é chamada coluna de parede dividida com seção complementar e seção comum na base (SCHULTZ et al., 2006).

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

Figura 2.5 – Tipos de colunas de parede dividida.



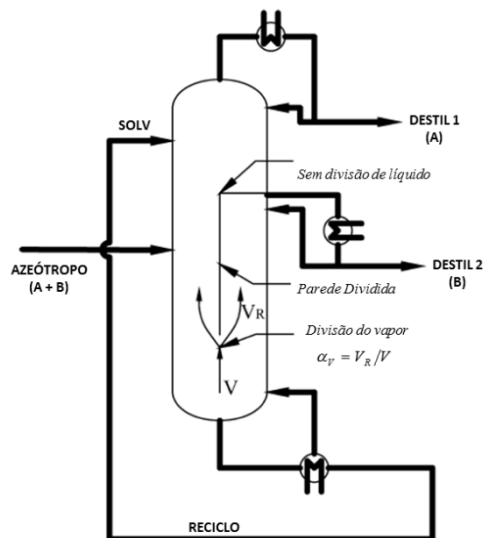
Fonte: Yildirim et al., 2011.

Para o processo típico de destilação extrativa que utiliza solvente de elevado ponto de ebulição (separação por uma sequência direta e uma consequente sequência termicamente acoplada a um retificador lateral), a DWC equivalente realiza a separação por meio de uma coluna com parede dividida no topo, como mostrado na Figura 2.5c (HUANG et al., 2016).

Em alguns trabalhos encontrados na literatura consultada, por exemplo, nos trabalhos de Xia et al. (2012) e Sun et al. (2014), é possível verificar uma representação desse tipo de DWC considerando que o número de estágios de cada lado da parede é independente um do outro. Observa-se, na Figura 2.6, que a borda superior da parede divisória se uniu com a parede lateral interna em um determinado local. Na parte superior da seção de parede dividida, o líquido flui para baixo na parte esquerda da coluna. Na parte inferior da parede divisória, o vapor é dividido entre os dois lados na proporção de área transversal de cada lado, que é determinado pela localização física da parede. Esta localização é fixada na etapa de projeto e não pode ser alterada durante a operação. (LING; LUYBEN, 2009).

Apesar das promessas de que a tecnologia DWC promove redução significativa nos custos de energia e de investimento, sua aplicação em escala industrial ainda é questionada. Devido ao grande número de parâmetros de projeto e a falta de domínio do conhecimento no que diz respeito à operação e controle, por muitos anos, foi inviável simular, projetar e construir DWCs (YILDIRIM et al., 2011).

Figura 2.6 – Esquema de uma coluna extrativa de parede dividida com seção complementar e seção comum na base.



Fonte: Adaptada de Xia et al., 2012.

O trabalho de Yildirim et al. (2011) fornece um abrangente resumo das DWC's tanto na descrição teórica quanto na área de patente, abordando também as aplicações para destilação azeotrópica, extrativa e reativa. Após a implementação da primeira DWC realizada em 1985 pela BASF, o número de aplicações aumentou exponencialmente para mais de 100 em 2010, sendo que a maioria destas é voltada para misturas de três componentes, geralmente hidrocarbonetos. No âmbito da destilação extrativa, o trabalho relatou a aplicação de duas DWC's extrativas: a primeira foi implementada em 2004 pela companhia alemã UHDE para separação de tolueno e não-aromáticos; e a segunda, utilizada para a produção de butadieno, na BASF.

Dejanovic et al. (2010) afirmam que o número de DWCs existentes tende a ser ainda maior devido aos projetos de *retrofit*. Entretanto, a reformulação para uma DWC pode gerar muitas complicações associadas à instalação de uma parede em uma coluna já existente, como

a possibilidade de ser requerido uma coluna de casco maior e um maior tempo de inatividade incorrido (AMMINUDIN; SMITH, 2001). Nesse caso, as opções de acoplamento podem substituir as DWCs e cumprir os objetivos do *retrofit*, que é explorar as colunas existentes e minimizar a necessidade de outras unidades (LONG; LEE, 2014).

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

De acordo com a literatura consultada, normalmente as DWC's para a destilação extrativa são simuladas com duas colunas termicamente acopladas (TCS), como, por exemplo, as configurações das figuras 2.3a e 2.3b mostradas na seção anterior, por utilizarem a consideração destas configurações serem "termodinamicamente equivalentes". (BRAVO-BRAVO et al., 2010a; DELGADO et al., 2014b; KISS, 2013; KISS; SUSZWALAK, 2012; XIA et al., 2012; WU et al., 2013; TUTUTI-AVILA et al., 2014). Em contrapartida, Delgado-Delgado et al. (2012) ressalta que a equivalência termodinâmica só é alcançada quando nenhum calor é trocado através da parede, circunstância esta que não é claramente pontuada nos trabalhos citados.

Já outros autores diferenciam configurações termicamente acopladas de configurações com parede dividida, afirmando que as colunas com acoplamento térmico têm uma importante vantagem, pois podem ser operadas com diferentes pressões, oferecem a mesma economia de energia que as colunas de parede dividida. No entanto, os custos de investimento são maiores devido ao casco da segunda coluna (ASPRION; KAIBEL, 2010).

Capítulo 3

Modelagem Matemática

Capítulo 3 - Modelagem Matemática

Este capítulo apresenta, de forma resumida, a modelagem matemática utilizada para representação dos sistemas de colunas de destilação que foram estudados nesse trabalho. A fundamentação teórica deste capítulo baseia-se nas relações de equilíbrio de fases líquido e vapor (ELV), apresentadas no por Luyben, W.L.; Chien I.L. (2010), e na modelagem de estágio de equilíbrio em destilação multicomponente presentes em Seader, J.D.; Henley, E.J.; Roper, K. (2011).

As simulações foram realizadas no simulador de processos comercial *Aspen Plus*[®], versão V8.8 (2015), desenvolvido pela *Aspen Tech*. Ele possui um sistema completo de modelagem de processos químicos, utilizado pelas principais indústrias químicas do mundo (ASPEN, 2014), pois oferece uma grande quantidade de opções que possibilitam um resultado mais realista, no regime estacionário.

Para modelar as colunas de destilação, foi utilizada a rotina *Radfrac*. Esta é um modelo rigoroso para simular todos os tipos de operações de fracionamento líquido-vapor com múltiplos estágios, como absorção, estripagem e destilações extrativa e azeotrópica. Tal rotina também é adequada para sistema de duas e três fases, sistemas com pontos de ebulição próximos e os que apresentam uma forte não-linearidade na fase líquida.

A *Radfrac* utiliza o modelo de estágio de equilíbrio, no qual a coluna destilação pode ser modelada como uma cascata acoplada a uma unidade de flash, onde é assumido que as correntes de líquido e de vapor que deixam cada unidade estão em equilíbrio termodinâmico. (BIEGLER et al., 1997).

A resolução dos fluxogramas no *Aspen Plus*[®], como padrão, é realizada pelo método *Modular Sequential*, no qual a estratégia é resolver cada bloco em sequência, de forma que os resultados de um bloco sejam os dados de outro. O número de informações que deve ser fornecido à determinado bloco depende do grau de liberdade de cada um e é fundamental para a execução da simulação (ASPEN, 2014).

3.1 Equilíbrio de Fases

A separação de misturas de componentes químicos por destilação é baseada no comportamento do equilíbrio de fases da mistura. A destilação só é capaz de efetivar a separação entre os componentes químicos caso haja diferença na composição das fases que estão em equilíbrio uma com a outra.

A compreensão razoável do equilíbrio líquido e vapor (ELV) é essencial para a análise, *design*, e controle das colunas de destilação (LUYBEN, 2013). A especificidade em tratar apenas do ELV nesse trabalho deve-se ao fato de que, na destilação extrativa, não há formação de uma segunda fase líquida.

O meio mais usual de representar o ELV é através da volatilidade relativa, a qual pode ser considerada uma medida da dificuldade ou facilidade da separação de uma mistura, e é definida como a razão entre a fração molar da fase vapor y e a fração molar da fase líquida x de dois componentes. A volatilidade relativa do componente i em relação ao componente j representada por α_{ij} é dada na Equação 3.1:

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \quad (3.1)$$

Rearranjando a Equação 3.1, é possível explicitar a razão de equilíbrio de fases y_j/x_j , também conhecida como valor K ou constante de equilíbrio, conforme a Equação 3.2:

$$y_i = \alpha_{ij} x_i \left(\frac{y_j}{x_j} \right) \quad (3.2)$$

No equilíbrio, o potencial químico μ_i de cada componente nas fases líquido e vapor deve ser igual, conforme a Equação 3.3:

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad (3.3)$$

O potencial químico do componente i , na fase líquida, pode ser expresso em termos da fração molar x_i , da pressão de vapor P_i^S , e do coeficiente de atividade γ_i , dado pela Equação 3.4:

$$\mu_i^L = x_i P_i^S \gamma_i \quad (3.4)$$

O potencial químico do componente i na fase vapor pode ser expresso em termos da fração molar y_i , da pressão total do sistema P , e do coeficiente de fugacidade φ_i , dado pela Equação 3.5:

$$\mu_i^V = y_i P \varphi_i \quad (3.5)$$

Portanto, a relação geral entre as fases líquido e vapor é dada pela Equação 3.6:

$$y_i P \varphi_i = x_i P_i^S \gamma_i \quad (3.6)$$

Para sistemas com baixas e moderadas pressões, a fase vapor aproxima-se do comportamento ideal, sendo o coeficiente de fugacidade φ_i igual à unidade. Aproximação semelhante não pode ser feita para a fase líquida. No caso de sistemas que apresentam formação de azeótropo, e o coeficiente de atividade γ_i deve ser incluído nos cálculos de equilíbrio. A relação geral entre as fases líquido e vapor é, portanto, dada conforme a Equação 3.7:

$$y_i P = x_i P_i^S \gamma_i \quad (3.7)$$

Assim, é possível fazer o cálculo do equilíbrio líquido-vapor a partir de variáveis mensuráveis P_i^S e γ_i , conforme explicitado nas Equações 3.8 e 3.9.

$$P_i^S = f(T) \quad (3.8)$$

$$\gamma_i = f(T, x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (3.9)$$

A pressão de vapor de uma espécie pura pode ser calculada de maneira geral empregando a equação de Antoine, mostrada na Equação 3.10:

$$\ln P_i^S = C_{1i} + \frac{C_{2i}}{T + C_{3i}} + C_{4i} T + C_{5i} \ln T + C_{6i} T^{C_{7i}} \quad (\text{Para } C_{8i} \leq T \leq C_{9i}) \quad (3.10)$$

na qual C_{1i} a C_{7i} são os parâmetros do modelo e C_{8i} e C_{9i} são os limites de temperatura em que a equação tem validade.

3.2 Modelo Termodinâmico

Os coeficientes de atividade são frequentemente obtidos por modelos baseados no cálculo da energia livre de Gibbs em excesso e estão relacionados pela Equação 3.11:

$$\ln\gamma_i = \left[\frac{\partial(n g^E / RT)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (3.11)$$

O modelo termodinâmico para representar a não idealidade da fase líquida deverá prever corretamente as propriedades da mistura sob determinadas condições e, portanto, a escolha por esse modelo é a primeira decisão, e talvez a mais importante, na modelagem de um processo químico.

Os modelos mais recentes, como Wilson, *Non-Random-Two-Liquid* (NRTL) e *Universal Quase Chemical* (UNIQUAC) utilizam o conceito de composição local e envolvem os parâmetros de interação binária baseados em ajustes a partir de dados experimentais (SMITH et al., 2001). Nesses modelos, a energia de interação entre as moléculas é considerada na forma de parâmetros de interação binária, dos quais depende a exatidão da predição do equilíbrio e, portanto, a confiabilidade dos processos simulados (FIGUEROA, 2011).

Os modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC são aplicáveis a sistemas com miscibilidade parcial, sistemas moderadamente não ideais e sistemas multicomponentes líquido-vapor, líquido-líquido e líquido-líquido-vapor (SEADER et al., 2011). Esses modelos foram utilizados para prever a não idealidade da fase líquida para as misturas avaliadas nesse trabalho. No caso das misturas etanol/água, tetrahydrofurano/água e benzeno/ciclohexano, a literatura recomenda o uso do modelo NRTL (DIAS et al., 2008; KOTAI et al., 2007; MEIRELLES et al., 1992, SUN et al., 2014). Já para a mistura acetona/metanol, a literatura usa principalmente o modelo UNIQUAC (GUTIÉRREZ-GUERRA et al., 2009; LONG; LEE, 2013; LUYBEN, 2008; WU et al., 2013).

3.2.1 NRTL

Para um sistema multicomponente, a expressão NRTL para o coeficiente de atividade, conforme apresenta a Equação 3.12 é:

$$\ln\gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (3.12)$$

Onde:

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (3.13)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T \quad (3.14)$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T - 273.15 \text{ K}) \quad (3.15)$$

$$\tau_{ii} = 0 \quad (3.16)$$

$$G_{ii} = 1 \quad (3.17)$$

γ = Coeficiente de atividade do componente;

x = Fração molar do componente na fase líquida;

T = Temperatura

a, b, e, f, G, τ = Parâmetros de interação binária

Os parâmetros a_{ij} e b_{ij} estão relacionados à energia característica da interação entre as moléculas i e j , e o parâmetro α_{ij} é a constante não randômica para interação binária. Os parâmetros binários para cada espécie química foram obtidos a partir do banco de dados do *Aspen Plus*[®].

3.2.2 UNIQUAC

O modelo UNIQUAC, além de se basear no conceito de composição local, também tem como fundamento a mecânica estatística. Esse modelo é expresso em termos de excesso de energia livre em duas partes: uma para efeitos combinatoriais, devido às diferenças no tamanho e na forma das moléculas, e a outra parte, da contribuição residual devido às diferenças entre as forças moleculares. Conforme as Equações 3.18, 3.19 e 3.20:

$$\left(\frac{g^E}{RT} \right) = \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{combinatorial}} + \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\text{residual}} \quad (3.18)$$

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{\text{combinatorial}} = \sum x_i \ln\left(\frac{\psi_i}{x_i}\right) + \frac{Z}{2} \sum_i q_i x_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\psi_i}\right) \quad (3.19)$$

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{\text{residual}} = \sum_i q_i x_i \ln \sum_j \theta_i \tau_{ji} \quad (3.20)$$

Nas quais,

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \ln\left(\frac{\psi_i}{x_i}\right) + \frac{Z}{2} \sum_i q_i x_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\psi_i}\right) + \sum_i q_i x_i \ln \sum_j \theta_i \tau_{ji} \quad (3.21)$$

As frações de segmento ψ_i , e as frações de área, θ , estão dadas por:

$$\psi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_i r_i x_i} \quad (3.22)$$

$$\theta = \frac{q_i x_i}{\sum_i q_i x_i} \quad (3.23)$$

Os dois parâmetros estruturais são o número relativo de segmentos por molécula, r (parâmetro de volume), e a área superficial relativa da molécula, q (parâmetro de superfície). O parâmetro Z é o número de coordenação e é fixado em $Z = 10$.

Combinando a Equação 3.11 com a Equação 3.21, a Equação 3.24 é obtida para o coeficiente de atividade para a fase líquida para uma mistura multicomponente:

$$\ln \gamma_i = \ln\left(\frac{\psi_i}{x_i}\right) + \frac{Z}{2} q_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\psi_i}\right) + l_i - \left(\frac{\psi_i}{x_i}\right) \sum_i x_j l_j + q_i \left[1 - \ln \sum_i \left(\frac{\theta_j T_{ij}}{\sum_k \theta_k T_{kj}}\right)\right] \quad (3.24)$$

Na qual,

$$l_j = \left(\frac{Z}{2}\right) (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (3.25)$$

3.3 Modelo de Estágio de Equilíbrio

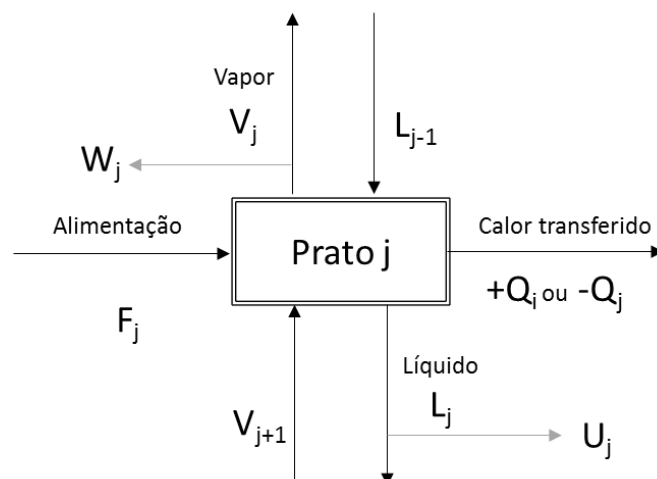
Os problemas envolvendo equipamentos de múltiplos estágios, como as colunas de destilação, necessitam de uma determinação rigorosa da temperatura, das vazões e composições das correntes e da taxa de transferência de calor em cada estágio. Essa determinação é feita por meio da resolução do balanço material, do balanço de energia, e das relações de equilíbrio para cada estágio (SEADER et al., 2011).

O simulador comercial *Aspen Plus*[®] usado no desenvolvimento deste trabalho, especificamente o bloco *RadFrac*, utiliza um modelo matemático de estágios de equilíbrio. Esse modelo de estado estacionário é composto por quatro conjuntos de equações básicas, chamadas equações MESH (KISTER, 1992), dadas por:

- ✓ Equações de balanço de massa (M);
- ✓ Relações de equilíbrio (E);
- ✓ Equações de somatório (S);
- ✓ Equações de balanço de energia (H).

As equações MESH podem ser obtidas usando o prato genérico de uma coluna de destilação com N estágios, numerados de cima para baixo, ilustrado na Figura 3.1.

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



As correntes representam a alimentação no estágio (F_j); a retirada lateral na fase líquida (U_j) ou na fase vapor (W_j); as correntes líquido e vapor entrando ou deixando o

estágio (L_j , V_j , L_{j-1} e V_{j+1}), e a energia que pode estar sendo transferida para o prato ou a partir dele ($-Q$ ou $+Q$, respectivamente).

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

As equações MESH obtidas são apresentadas nas Equações 3.26, 3.27, 3.28 e 3.29:

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

$$M_{i,j} = L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} + F_jz_{i,j} - (L_j + U_j)x_{i,j} - (V_j + W_j)y_{i,j} = 0 \quad (3.26)$$

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

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} = 0 \quad (3.27)$$

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

$$(S_y)_j = \sum_{i=1}^c y_{i,j} - 1 = 0 \quad (3.28-a)$$

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^c x_{i,j} - 1 = 0 \quad (3.28-b)$$

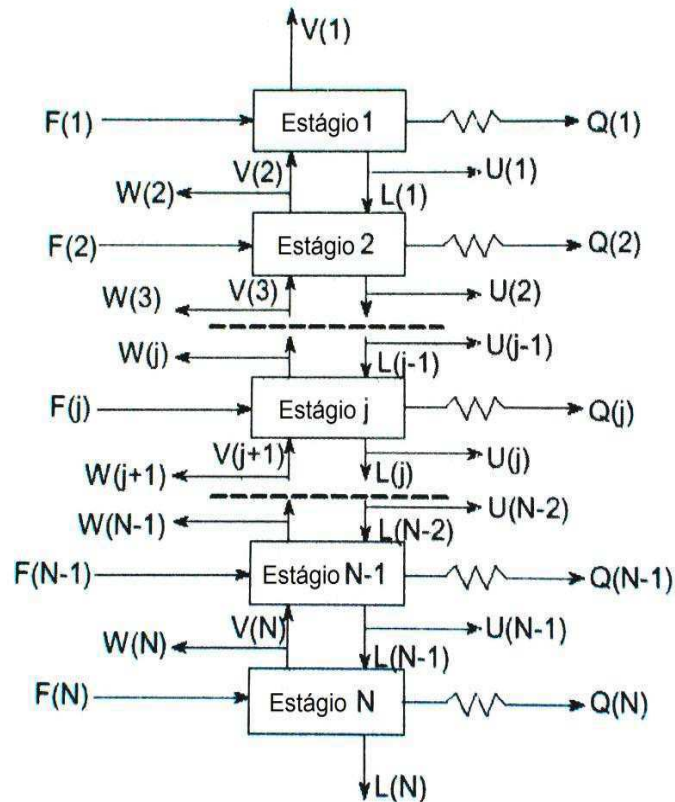
Equação H - Balanço de Energia no prato j (Uma equação para cada estágio):

$$H_{i,j} = L_{j-1}h_{L,j-1} + V_{j+1}h_{V,j+1} + F_jh_{F,j} - (L_j + U_j)h_{L,j} - (V_j + W_j)h_{V,j} - (ou+)Q_j = 0 \quad (3.29)$$

A determinação do número de graus de liberdade de uma coluna de destilação é realizada considerando-se o esquema apresentado na Figura 3.2. Nesta, a vazão de destilado é representada pela retirada lateral do estágio 1 ($U(1)$), enquanto a de refluxo, pela variável ($L(1)$) e dada pela vazão ($L(1)/U(1)$). A 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.



Fonte: Adaptada de Seader et al. (2011).

A partir das equações MESH, pode-se obter $N(2C+3)$ equações. Além das cargas térmicas do refeedor e condensador, temos as seguintes variáveis desconhecidas: $x_{i,j}$, $y_{i,j}$, L_j , V_j e T_j . Assim, temos $N(2C+3)+2$ variáveis e, dessa forma, o sistema está indeterminado. Fazendo a diferença entre o número de variáveis e o número de equações, temos que o número de graus de liberdade deste é igual a dois, de modo a ter-se que especificar duas variáveis ou arranjar duas equações para torná-lo determinado. Vale salientar que, no procedimento acima, admite-se conhecer as cargas térmicas nos demais pratos, bem como as vazões de retirada lateral (SEADER et al., 2011).

3.4 *Inside Out*: Algoritmo de Convergência

As equações MESH formam um conjunto de equações algébricas não lineares cujo procedimento de resolução é dificultado caso não haja a utilização de métodos computacionais rigorosos nos simuladores comerciais.

Os métodos mais tradicionais de resolução desse conjunto de equações são: ponto de bolha (BP), soma das taxas (SR) e Newton-Raphson (NR). A ideia dos métodos BP e SR é dividir e agrupar as equações MESH, de modo que este sistema seja resolvido por etapas. Eles apresentam problemas quando os componentes da mistura possuem pontos de ebulição próximos. O método NR, cuja ideia é a solução simultânea das equações MESH, apresenta bons resultados para misturas não ideais, além de poder ser estendido para a maioria das configurações de colunas de destilação. Entretanto, como desvantagem há o fato de necessitar de uma boa estimativa inicial.

Nesses métodos, 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 são utilizados. Esses cálculos, assim como as derivadas das funções, se realizam em cada iteração, fazendo com que haja e/ou tenham problemas de convergência.

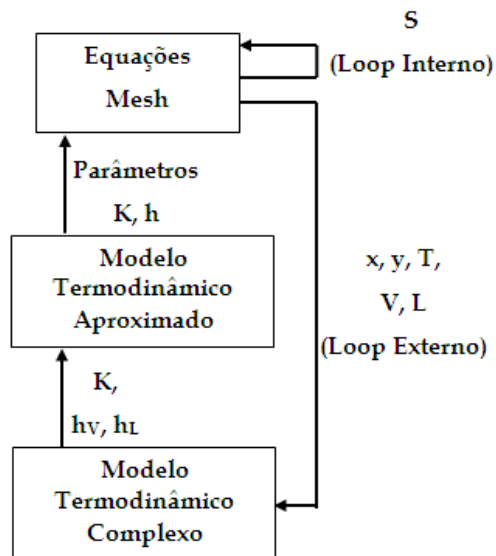
O algoritmo *Inside-Out* (IO), apresentado por Boston e Sullivan, em 1974, foi desenvolvido para reduzir o tempo computacional gasto para realizar os cálculos das propriedades termodinâmicas. O método apresenta bons resultados em problemas de destilação multicomponentes e multiestágios; seja a mistura ideal ou não. Além disso, pode ser estendido para a maioria das colunas de destilação existentes e não exige estimativas iniciais precisas.

Os métodos NR e IO são mais amplamente utilizados nos simuladores de processo, porque eles proporcionam flexibilidade na escolha de variáveis especificadas e são capazes de resolver um número mais amplo de problemas. No entanto, a primeira iteração é realizada, frequentemente, utilizando os métodos BP ou SR para fornecer estimativas iniciais.

O método IO, utilizado pelo *default* do modelo *Radfrac* para resolver as equações MESH no simulador *Aspen*[®] consiste de dois *loops*: um externo (*loop Outside*) e um interno

(*loop Inside*), conforme a Figura 3.3, que mostra a incorporação das correlações para o cálculo das propriedades termodinâmicas das Equações MESH.

Figura 3.3 – Incorporação das correlações para o cálculo das propriedades termodinâmicas dentro de loops de iteração para o método *Inside-out*.



Fonte: Adaptada de Seader et al. (2011).

As propriedades termodinâmicas são calculadas por meio de dois modelos presentes no loop externo: um simples, consistindo em um grupo aproximado de equações empíricas, utilizado frequentemente para convergir o *loop* interno; e um rigoroso e complexo grupo de equações utilizado ao menos uma vez no *loop* externo.

Os resultados do *loop* externo utilizando o modelo aproximado são enviados para o *loop* interno para resolução das equações MESH. Os do *loop* interno são enviados para o *loop* externo para atualização dos parâmetros das equações empíricas a partir do modelo rigoroso. O ciclo é repetido até que a convergência seja alcançada.

Qualquer tipo de modelo termodinâmico complexo pode ser incluído, 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). Eles são utilizados para gerar os parâmetros do modelo termodinâmico aproximado.

Os modelos aproximados foram desenvolvidos para facilitar o cálculo das temperaturas dos estágios e dos fatores de *stripping*. O modelo aproximado para constante de equilíbrio (valor-K) é baseado em Russel (1983) e Jelinek (1988), os quais diferem um pouco do de Boston e Sullivan (1974). Os aproximados usados para o cálculo das entalpias estão de acordo com Boston e Sullivan (1974) e Russell (1983).

Capítulo 4

Avaliação Econômica de Alternativas para Redução de Energia no Processo de Destilação Extrativa

Capítulo 4 - Avaliação Econômica de Estratégias para Redução de Energia do Processo de Destilação Extrativa

A fim de avaliar rigorosamente o uso de acoplamento térmico no processo de destilação extrativa, o principal objetivo deste capítulo é analisar três abordagens de redução de energia: otimização, integração térmica e acoplamento térmico. Estas três estratégias são concatenadas de modo a reduzir o custo anual total (TAC) e consumo específico de energia (SEC). Quatro configurações foram investigadas: duas sequências convencionais e duas sequências termicamente acopladas, onde cada tipo de sequência (convencional e acoplada) tem uma integração térmica.

Para aumentar a confiabilidade das conclusões, três misturas azeotrópicas foram investigadas: etanol e água (M1); tetrahydrofurano (THF) e água (M2); e acetona e metanol (M3). Os solventes foram etilenoglicol para M1 e M2, e água para M3. Estudos de caso da literatura foram utilizados como ponto de partida para a análise. Os resultados são apresentados em termos de custo anual total (TAC) e de consumo específico de energia (SEC).

As equações utilizadas para cálculo do TAC discutidas no item de avaliação econômica foram propostas por Luyben W.L. (2013), de acordo com Douglas (1988) e Turton et al. (2003).

O trabalho deste capítulo foi publicado no artigo (*Economic Evaluation of Energy Saving Alternatives in Extractive Distillation Process*) para a revista internacional *Computers & Chemical Engineering* e se encontra no apêndice.

4.1 Simulação do Processo

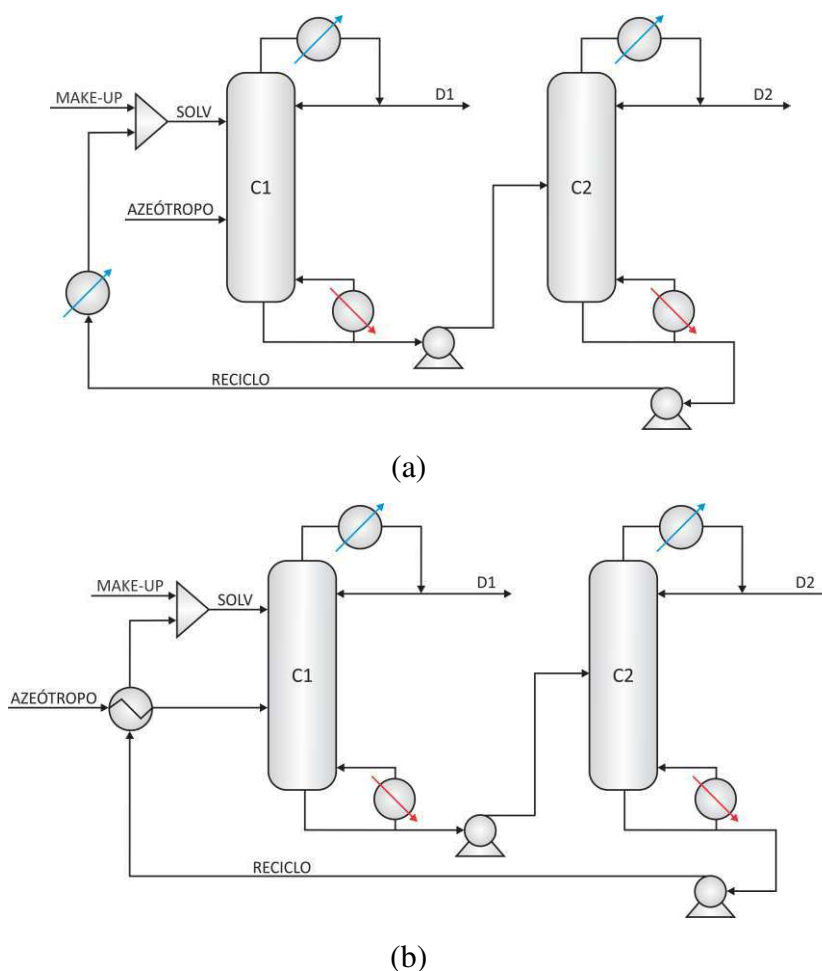
As simulações foram realizadas no estado estacionário, utilizando como ferramenta o simulador comercial *Aspen Plus*TM, versão 8.8 (2015).

A configuração convencional (CS) apresenta duas colunas, uma de destilação extrativa (C1) e outra de recuperação do solvente (C2), na qual há um refeedor e um condensador para cada uma delas. A mistura azeotrópica e o solvente são alimentados na coluna C1, cujo

produto de topo é o componente mais volátil. O produto de base da coluna C1 alimenta a coluna C2, na qual o solvente é separado do componente intermediário e reciclado de volta à coluna C1. Uma vez que há perda de alguma quantidade de solvente em ambos os produtos de topo (D1 e D2), deve haver uma corrente de *make-up* a fim de repor o solvente perdido.

As configurações convencionais são mostradas na Figura 4.1. A sequência convencional sem integração térmica (CS-) é mostrada na Figura 4.1a, enquanto a Figura 4.1b mostra a sequência convencional com integração térmica (CS+).

Figura 4.1 – Sequência de destilação extrativa convencional direta (CS) (a) sem integração térmica (CS-) (b) com integração térmica (CS+).

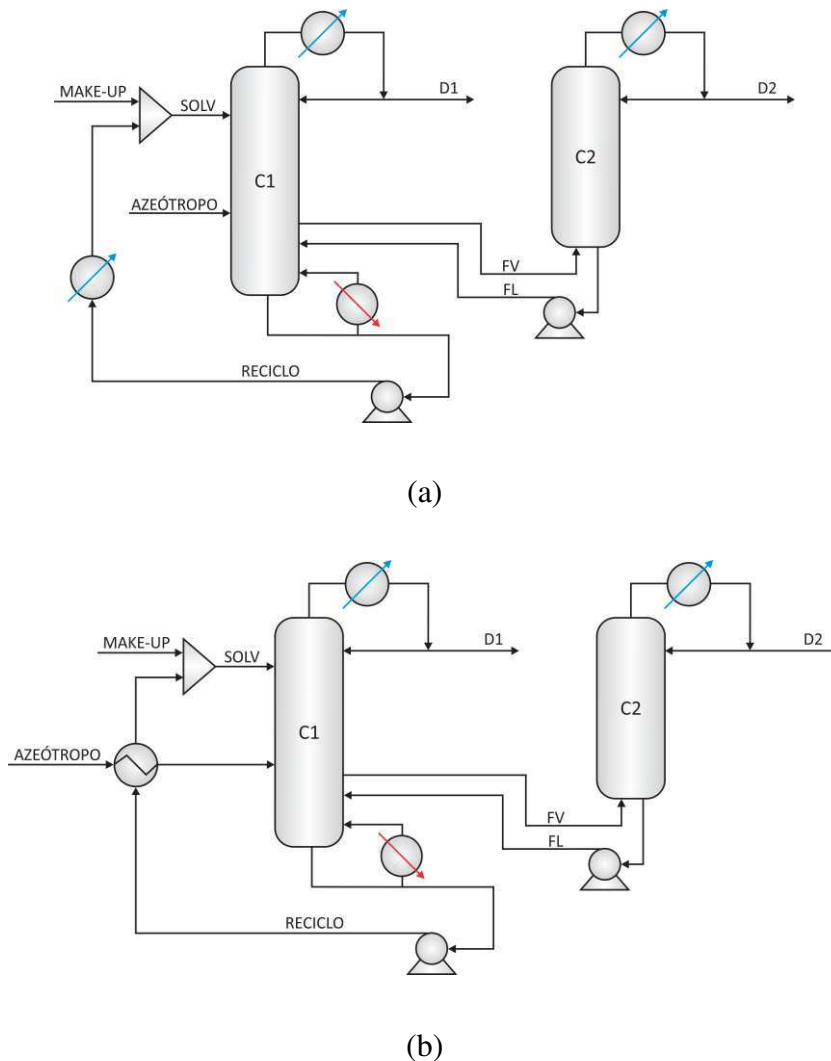


A configuração termicamente acoplada (TCS) abordada neste trabalho refere-se ao acoplamento térmico com retificador lateral obtido a partir da configuração convencional direta por meio de uma conexão térmica na fase vapor, o que elimina o refeedor da coluna C2 (TCS-I).

De acordo com Gutiérrez-Guerra et al. (2009), parte da seção de *stripping* de C2 deve ser transferida para C1, o que indica dizer que o tamanho da coluna extrativa aumentará. Todavia, para tirar proveito de colunas já em operação, Long e Lee (2013a) sugerem fazer uso do *retrofit* e manter o mesmo número de estágios em cada coluna. Assim, neste capítulo, o projeto TCS foi obtido de acordo com Gutiérrez-Guerra et al. (2009) ou Long e Lee (2013a).

As configurações termicamente acopladas são mostradas na Figura 4.2. A sequência termicamente acoplada sem integração térmica (TCS-) é mostrada na Figura 4.2a, enquanto a Figura 4.2b mostra a sequência termicamente acoplada com integração térmica (TCS+).

Figura 4.2 – Sequência de destilação extrativa termicamente acoplada a um retificador lateral
(a) sem integração térmica (TCS-) (b) com integração térmica (TCS+).



A integração térmica incluída nas sequências das figuras 4.1b e 4.2b tem o objetivo principal de aproveitar o alto conteúdo de energia da corrente de reciclo, uma vez que o este consiste essencialmente do componente com maior ponto de ebulição. Dessa forma, essa energia é aproveitada para aquecer a corrente de azeótropo, o que resulta em economia na carga térmica utilizada pelo refervedor de coluna extrativa.

As colunas de destilação dos fluxogramas mostrados nas figuras 4.1 e 4.2 foram modeladas com a rotina de *Radfrac*[®] do *Aspen Plus*[™]. Para representar o equilíbrio líquido-vapor (ELV), o modelo termodinâmico foi o mesmo encontrado na literatura consultada. Para calcular o coeficiente de atividade de M1 e M2, foi utilizado o modelo termodinâmico NRTL, enquanto UNIQUAC foi escolhido para M3. A fase vapor pôde ser considerada ideal, uma vez que trabalhou-se com pressões próximas à pressão atmosférica.

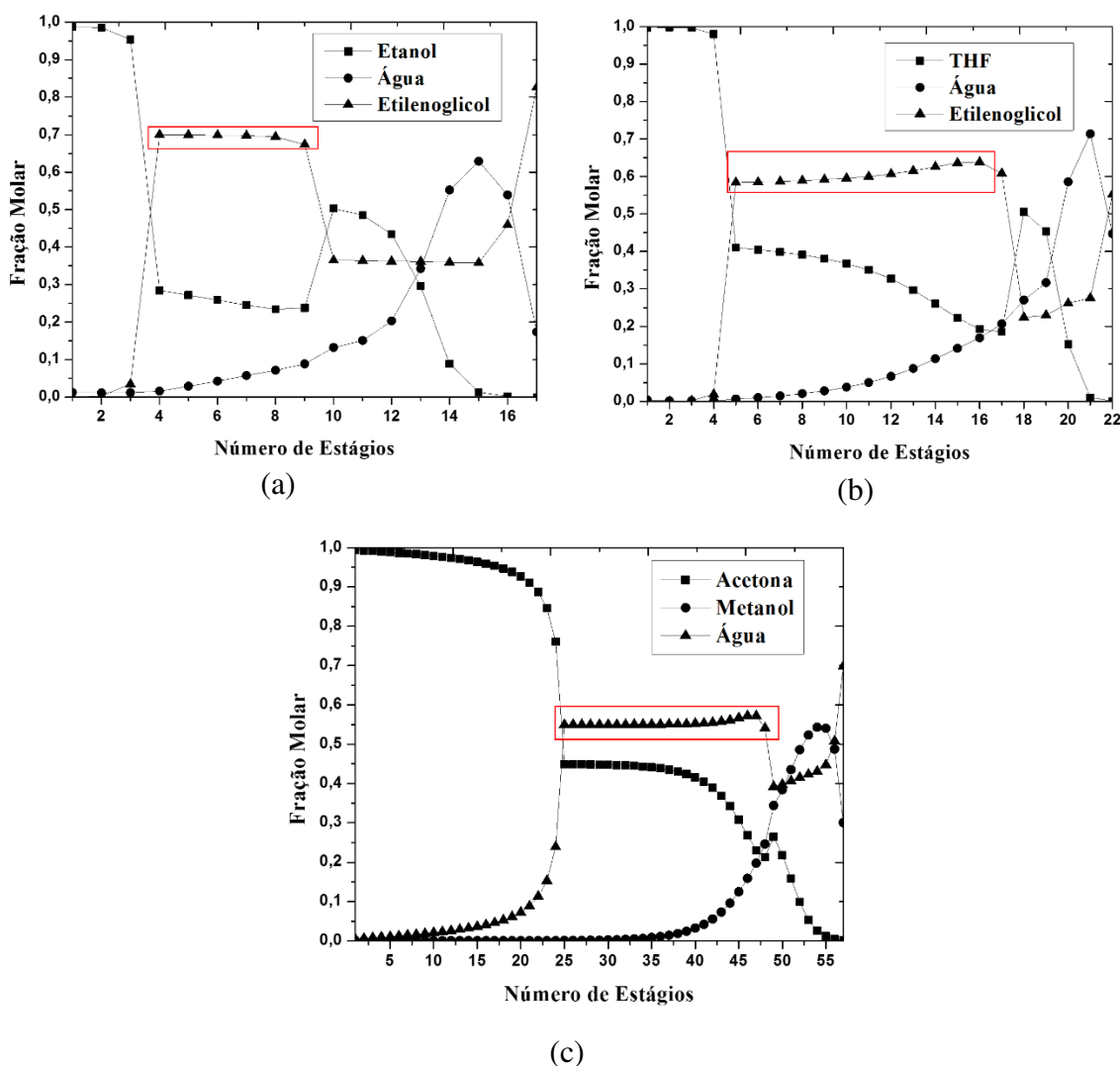
O *Aspen*[®] possibilita a inserção de sub-rotinas de Fortran para cálculos de modelos, e essa disponibilidade foi utilizada para o fechamento do balanço de massa do solvente por meio da ferramenta *Calculator*. Esta viabilizou a convergência do fluxograma, onde foi especificado que a vazão de *make-up* é igual a soma das perdas de solvente nas correntes de topo das duas colunas.

4.2 Procedimento de Otimização

A busca pelo ponto ótimo de operação neste trabalho está baseada em Figueirêdo et al. (2015b). De acordo com estes autores, o pré-requisito para a utilização desse procedimento é a presença de um patamar no perfil de composição da fase líquida do solvente na região extrativa, cuja característica é notória em todos os perfis de composição da fase líquida do solvente com alto ponto de ebulição.

A Figura 4.3 mostra os perfis de composição da fase líquida obtidos a partir das configurações TCS- otimizadas, com destaque para o patamar no perfil dos solventes, para os três estudos de caso: acetona/etanol/etilenoglicol (M1); THF/água/etilenoglicol (M2) e; acetona/metanol/água (M3).

Figura 4.3 – Perfis de composição da fase líquida (a) Etanol/água/ etilenoglicol (M1); (b) THF/água/etilenoglicol (M2); (c) Acetona/metanol/água (M3).



A especificação do teor de solvente no prato de alimentação do solvente garante solução única para a coluna de destilação extrativa (desde que uma solução física seja possível: fechamento dos balanços de massa e energia para atendimento das especificações). Portanto, garante-se a determinação do ótimo global em cada configuração estudada para todos sistemas químicos tomados como estudos de caso neste trabalho.

Na primeira etapa, para obtenção do teor de solvente e dos produtos com especificações desejadas, foi usada a ferramenta *Design Spec/Vary* do *Aspen Plus*[®]. Esta fixa o valor das variáveis e alcança as restrições por meio de variáveis manipuladas.

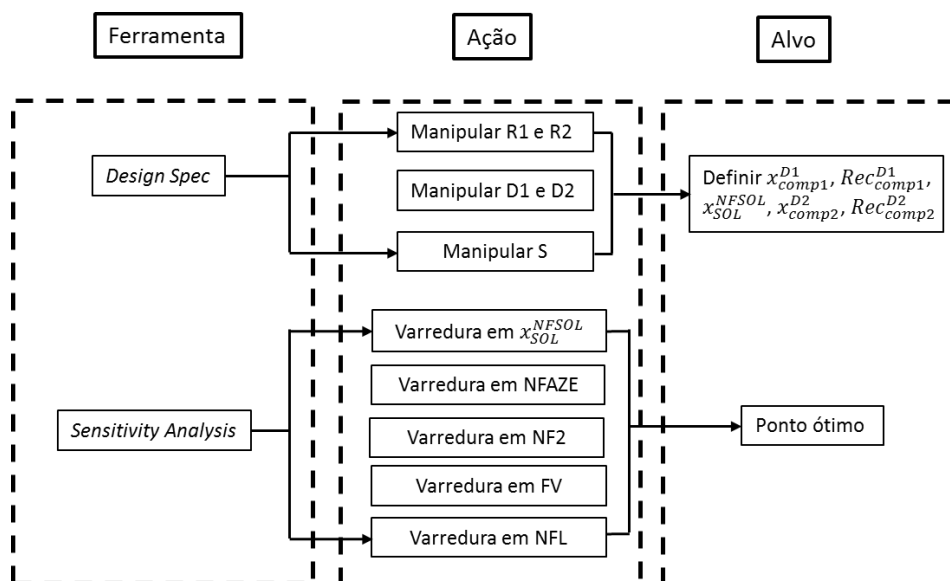
Para a coluna extrativa (C1), as restrições consideradas foram a pureza do componente mais volátil no topo da coluna (x_{comp1}^{D1}), sua fração recuperada (Rec_{comp1}^{D1}) e o teor de solvente no prato de alimentação do solvente (x_{SOL}^{NFSOL}). Para a de recuperação (C2), a restrição foi a pureza do componente intermediário no topo da coluna (x_{comp2}^{D2}) e sua fração recuperada (Rec_{comp2}^{D2}). Para alcançar as restrições da coluna C1, as variáveis manipuladas na extrativa foram a razão de refluxo (R1), a vazão de solvente (S) e a vazão de destilado (D1). No caso da coluna C2, as variáveis manipuladas foram a razão de refluxo (R2) e a vazão de destilado (D2) para a configuração convencional. Para a sequência acoplada, devido à ausência do refeedor, o grau de liberdade da coluna C2 diminui e tem-se apenas a pureza do componente intermediário no topo da coluna (x_{comp2}^{D2}) como restrição, sendo a razão de refluxo (R2) a variável manipulada.

Na segunda etapa do procedimento, foi efetuada uma análise de sensibilidade, usando a ferramenta *Sensitivity Analysis* do *Aspen Plus*®, sendo realizada uma varredura nas seguintes variáveis: teor do solvente em C1 (x_{SOL}^{NFSOL}), posição do prato de alimentação do azeótropo (NFAZE), posição do prato de alimentação da coluna C2 (NF2) para a CS e adicionalmente, no caso da TCS, a vazão de vapor da corrente lateral (FV) e prato de interconexão das correntes (NFL). O intervalo para análise de sensibilidade dessas variáveis foi definido baseado na convergência das simulações, que depende essencialmente da obediência das restrições estabelecidas para cada coluna. As restrições variam de sistema para sistema, dependendo do produto que se deseja obter e, portanto, serão detalhadas no item 4.4, que especifica os sistemas químicos estudados.

A Figura 4.4 apresenta as principais etapas desse procedimento de otimização. Em cada um dos quadros, encontram-se, respectivamente, as ferramentas do simulador que foram utilizadas, as variáveis manipuladas e as restrições requeridas para então encontrar o ótimo global.

O critério de otimização utilizado foi a minimização do custo anual total (TAC), o qual é definido como a soma dos custos de utilidade (operacional) com o de capital dividido pelo tempo necessário para recuperar o investimento (*payback*). As equações utilizadas para cálculo do TAC estão de acordo com o discutido por Luyben (2013) e serão mostradas na próxima seção.

Figura 4.4 – Etapas do procedimento de otimização.



Fonte: Adaptada de Figueirêdo et al. (2015b).

O uso desse procedimento sistemático gera uma matriz cujas dimensões dependem do número de casos convergidos durante a análise de sensibilidade. Cada linha da matriz é uma combinação entre as variáveis em que foram feitas as varreduras (x_{SOL}^{NFSOL} , NFAZE, NF2, FV, NFL) e cada coluna dessa matriz fornece o valor das variáveis resposta desejadas (R1, R2, S, D1, D2, SEC e TAC, etc.), permitindo identificar o ponto ótimo global do processo que resulta no menor TAC e no menor SEC.

O sucesso do procedimento está no fato de que a especificação do teor de solvente em seu prato de alimentação garante solução única para a coluna de destilação extrativa, desde que uma solução física - fechamento dos balanços de massa e energia para atendimento das especificações - seja possível. Isso é consistente, pois existe apenas um único par das variáveis [R1, S], que satisfaz o conjunto de equações algébricas não lineares as quais atinge o valor de x_{SOL}^{NFSOL} especificado. Vale salientar que outra premissa para a utilização do procedimento é fixar o número de estágios das colunas extrativa e de recuperação.

4.3 Avaliação Econômica

Há uma variedade de funções objetivas para avaliar o impacto econômico de um novo (ou já existente) processo químico. Alguns métodos de avaliação econômica são bastante

rigorosos e preferíveis, principalmente em casos que necessitam de medidas mais precisas de rentabilidade ao longo de um período de tempo prolongado. No entanto, uma série de pressupostos deve ser realizada na aplicação desses métodos, e a exatidão dessas suposições é geralmente limitada.

Dentre os meios para estimar os custos de uma planta química, os métodos *shortcut* apresentados por Douglas (1988) e Turton et al. (2003) possuem maior confiabilidade devido à elevada quantidade de dados de custos dos equipamentos disponíveis na elaboração das correlações.

O impacto econômico para o sistema de destilação extrativa deste trabalho será avaliado em termos do Custo Anual Total (TAC), cujo as equações foram implementadas utilizando o próprio *Aspen PlusTM*. O TAC incorpora os custos de investimento (associados com a construção de uma nova planta ou com as modificações de uma já existente) e os custos operacionais (associados com as operações diárias do processo). Os custos operacionais são expressos em unidades da moeda considerada (real, dólar, euro etc.) por unidade de tempo, e os de capital, são expressos em unidade da moeda considerada. Como são expressos em diferentes unidades, eles devem ter os métodos de cálculos combinados em critérios econômicos significativos. O custo de capital é dividido por um período de *payback*, definido por uma estimativa do tempo necessário para o processo reaver o investimento. Dessa forma, o TAC é dado conforme a Equação 4.1:

$$TAC = \frac{\text{Custo de capital}}{\text{Payback}} + \text{Custo operacional} \quad (4.1)$$

4.3.1 Custo Capital

Para os cálculos de custo de capital, é importante salientar que as principais peças de equipamentos em um sistema de destilação são os cascos das colunas e os trocadores de calor (condensadores e refeedores). Os itens menores, como as bombas e vasos de refluxo, serão desconsiderados nessa fase do projeto conceitual, e o custo com os internos da coluna é pequeno em comparação com o casco e os trocadores de calor. Entretanto, no caso de comparativos entre configurações que diferem significativamente em número de estágios, o custo com os pratos deve ser julgado.

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

Outra informação específica é sobre a utilização de um trocador de calor utilizado para o resfriamento da corrente de reciclo nas configurações sem integração térmica (CS- e TCS-), e de um para integração térmica com a corrente de azeótropo nas configurações com integração térmica (CS+ e TCS+).

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

O cálculo do comprimento da coluna (L) é relativamente fácil se o número de pratos é determinado. A distância típica entre os pratos é 0,6096m, podendo haver variações que são relevantes dependendo do diâmetro da coluna (TUTUTI-AVILA et al., 2014). Para um número de estágios total (N_T), o número de pratos é $N_T - 2$ (um estágio do vaso de refluxo e um do refeedor). Seguindo um *design* heurístico, é conveniente proporcionar um adicional de 20% na altura da coluna requerida apenas para os pratos. Portanto, o comprimento do casco pode ser estimado pela Equação 4.2:

$$L = 1,2(0,6096)(N_T - 2) \quad (4.2)$$

O diâmetro de uma coluna de destilação (D) é determinado pela velocidade máxima de vapor (v_{max}). Como taxas de fluxo deste mudam de prato para prato, aquele com velocidade de vapor mais elevada irá definir o diâmetro mínimo da coluna. Correlações de confiança estão disponíveis na literatura para determinar essa velocidade máxima.

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

$$Fator F = v_{max}\sqrt{\rho_V} \quad (4.3)$$

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

Então, a partir da velocidade máxima permitida e conhecendo a taxa de fluxo mássico de vapor \dot{m} e a densidade do vapor, dados disponíveis no bloco de cada coluna simulada, a área da seção transversal da coluna é calculada conforme a Equação 4.4:

$$A = \frac{\dot{m}}{\rho_V \cdot v_{max}} \quad (4.4)$$

Por conseguinte, sendo circular a área da seção transversal, o diâmetro é calculado pela Equação 4.5:

$$A = \frac{\pi D^2}{4} \quad (4.5)$$

Adicionalmente, o diâmetro pode ser obtido diretamente na ferramenta *Tray Sizing* do simulador *Aspen PlusTM* ao especificar o número e o tipo dos pratos, bem como o espaço entre eles. Assim, após a determinação do comprimento e do diâmetro, em metros, a correlação das equações 4.6 e 4.7 são utilizadas para o cálculo do custo com os cascos das colunas e do custo com os pratos, respectivamente, em dólar \$.

$$\text{Custo com o casco da coluna} = 17640(D)^{1,066}(L)^{0,802} \quad (4.6)$$

$$\text{Custo com os pratos da coluna} = 1962(D)^{1,55}(L) \quad (4.7)$$

Na correlação da equação 4.7, foi utilizado o fator de ajuste para o prato do tipo *bubble cap*.

Para determinar o custo com os trocadores de calor, a carga térmica é calculada pelo *Aspen PlusTM*, mas é necessário calcular a área de troca térmica em unidade m^2 desses dispositivos, dada na Equação 4.8:

$$A_{HE} = \frac{Q}{u\Delta T_{LM}} \quad (4.8)$$

Na qual:

✓ Q é carga térmica do condensador (Q_c), do refeedor (Q_r) ou do trocador de calor (Q_H) em kW. Estes valores são calculados pelo próprio *Aspen PlusTM*.

✓ u é o coeficiente global de transferência térmica, em $\text{kW/m}^2\text{K}$. O valor usual de u é de $0,852 \text{ kW/m}^2\text{K}$ para os condensadores e $0,568 \text{ kW/m}^2\text{K}$ para os refeedores.

O maior valor de u utilizado para o refeedor se deve ao fato da maior temperatura deste equipamento tornando-o mais suscetível às sujidades causadas pelo *coking* e pela queda de materiais pesados que caem para o fundo da coluna.

✓ ΔT_{LM} é a diferença de temperatura média logarítmica entre os fluidos, em K.

De forma geral, essa diferença é calculada através da Equação 4.9:

$$\Delta T_{LM} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln(\Delta T_1/\Delta T_2)} \quad (4.9)$$

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

Para os condensadores, as temperaturas de entrada e saída do fluido quente correspondem às temperaturas no topo das respectivas colunas, e as temperaturas de entrada e saída do fluido frio correspondem às temperaturas de resfriamento. No caso dos trocadores de calor, as temperaturas de entrada e saída do fluido quente correspondem às existentes na corrente de processo; e as de entrada e saída do fluido frio correspondem às temperaturas da água de resfriamento. Para os refeedores, a diferença direta entre a temperatura do fluido de aquecimento e a do fluido de processo (temperatura na base da coluna) é considerável.

Após o cálculo das áreas de troca térmica em metros, é possível estimar os custos com a aquisição dos trocadores de calor (condensadores e refeedores). A correlação utilizada é dada pela Equação 4.10:

$$\text{Custo com trocador de calor} = 7296 (A_{HE})^{0,65} \quad (4.10)$$

4.3.2 Custo Operacional

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

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

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

A Tabela 4.1 apresenta as especificações de temperatura e pressão das utilidades disponíveis pelo simulador. A ferramenta *Utilities* do Aspen PlusTM foi utilizada para selecionar a utilidade e especificar o valor agregado, conforme a literatura consultada (\$/GJ ou \$/t). O custo de operação de cada refeedor é então calculado utilizando um tempo ininterrupto de 8766 horas/ano considerado no *default* do simulador.

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

Tabela 4.1 – Especificações das utilidades.

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

Fonte: Aspen Plus V.8.8 (2015).

4.4 Estudos de caso

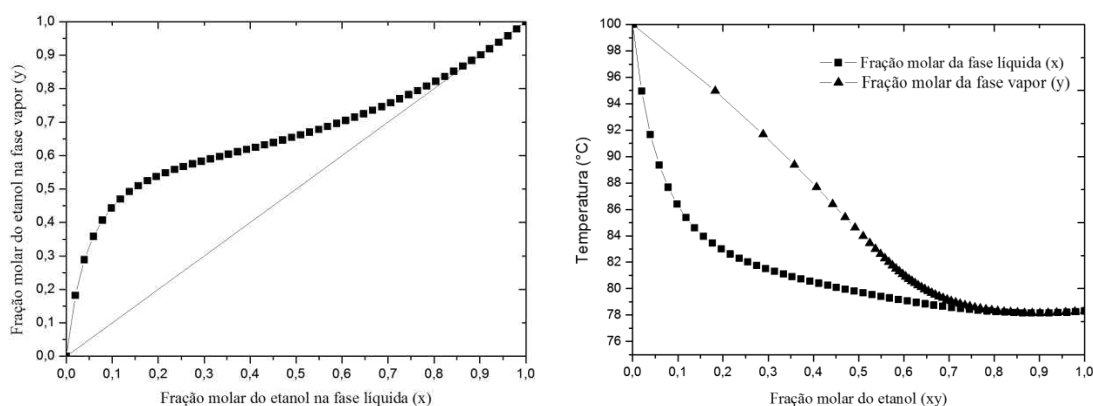
Três misturas (M1, M2 e M3) foram consideradas para cada diagrama investigado, totalizando doze casos. O ponto de partida de todas as simulações foi a sequência convencional. Além disso, os dados iniciais (número de estágios, pressão, temperatura, composição e vazão) foram baseados em estudos na literatura. Para garantir uma comparação rigorosa entre os resultados obtidos por este trabalho e os resultados na literatura, as especificações de pureza dos produtos foram mantidas na mesma base em que foram encontrados na literatura consultada, bem como a qualidade e o preço do vapor usado nos refeedores e o período de retorno do investimento (*payback*).

Vale salientar que algumas das informações necessárias para simulações neste estudo não foram prontamente disponíveis nos artigos usados como ponto de partida, por exemplo, a fração recuperada. Neste caso, todas as simulações foram reproduzidas exatamente como os autores sugeriram, de modo que foi possível coletar os dados necessários.

4.4.1 Mistura Etanol/Água (M1)

A mistura de etanol e água forma um azeótropo de mínimo ponto de ebulição a 78 °C e 1 atm, com uma composição molar de 89% de etanol. A formação desse azeótropo é verificada nos diagramas xy e T-xy mostrados na Figura 4.5. Os valores foram estimados pelo simulador *Aspen PlusTM* utilizando-se o modelo NRTL.

Figura 4.5 – Curva xy e T-xy para o sistema etanol/água (M1).



Etilenoglicol pode ser utilizado como solvente para efetivar a separação desses componentes. Etanol e água devem sair praticamente puros no topo da coluna extrativa C1 e

coluna de recuperação C2, respectivamente, enquanto o etilenoglicol é o produto de base de C2 e é reciclado para o início do processo.

O *design* e as condições de funcionamento foram baseados no trabalho de Tututi-Avila et al. (2014), como mostrado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Principais dados para o caso base de M1.

Parâmetro	Configuração			
	CS		TCS	
	C1	C2	C1	C2
Número de estágios	17	19	21	17
Pressão (atm)	1	1	1	1
Vazão de alimentação do azeótropo (kmol/h)	45,36	–	45,36	–
Estágio de alimentação do solvente	4	–	3	–
Estágio de interconexão	–	–	17	17
Temperatura de alimentação do azeótropo (K)	351	–	351	–
Fração molar de ETOH na alimentação do azeótropo	0,84	–	0,84	–
Fração molar de EG na corrente de <i>make-up</i>	1,0	–	1,0	–

Dados coletados de Tututi-Avila et al. (2014).

Para ambas as configurações (CS e TCS), a pureza e a fração recuperada de etanol obtidas no topo da C1 foram 99,5 massa% e 99,99 mol%, respectivamente. As mesmas especificações foram usadas para a água em C2 no CS (e somente a mesma pureza para C2 em TCS, devido a diminuição do grau de liberdade pela ausência do refeedor). Os valores dessas especificações estão na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Principais especificações para o caso base de M1.

Especificação	Configuração	
	CS	TCS
x_{ETOH}^{D1} (massa%)	99,5	99,5
Rec_{ETOH}^{D1} (mol%)	99,99	99,99
x_{H2O}^{D2} (massa%)	99,5	99,5
Rec_{H2O}^{D2} (mol%)	99,99	-

Para o cálculo do TAC, um *payback* de 10 anos foi considerado. Os refeeders de todas as seqüências consideradas utilizaram vapor de alta pressão, ao custo de 9,88\$/GJ.

Após aplicação do procedimento de otimização, os resultados otimizados devem ser recolhidos. A Figura 4.6 representa uma parte dos resultados obtidos para simulações de CS-. Observe que a matriz completa tem 49 linhas. Nos casos de 1 a 7, apenas o estágio de alimentação da coluna C2 é variado. Para os casos de 8 a 16, o teor de solvente agora assume um valor de 0,55 e o estágio de alimentação da coluna C2 é novamente variado, e assim por diante.

Figura 4.6 – Exemplo da matriz de resultados obtidos para a simulação CS-.

Row/Case	xEG	Azeo Feed Stage C1	Feed Stage C2	TAC	SEC	S	R1	R2	D1	D2	QR1	QR2	DC1	DC2
				\$/ano	kW/kmol	KMOL/HR			KMOL/HR	KMOL/HR	KW	KW	METER	METER
1	0,5	10	6	324263,6	25,43276	24,58249	0,767013	0,314055	38,58454	6,783991	807,9636	160,9887	0,699742	0,328351
2	0,5	10	7	324129,9	25,42232	24,58506	0,767023	0,308796	38,58454	6,78399	807,9697	160,5849	0,699744	0,327942
3	0,5	10	8	323961,1	25,40871	24,56001	0,766338	0,307804	38,58454	6,783996	807,5675	160,4685	0,699605	0,32782
4	0,5	10	9	324157,3	25,42454	24,59015	0,767136	0,30893	38,58454	6,78399	808,037	160,6021	0,699767	0,32796
5	0,5	10	10	324118,5	25,4211	24,56522	0,766502	0,312582	38,58454	6,783995	807,6632	160,845	0,699638	0,328202
6	0,5	10	11	324683,5	25,46566	24,59061	0,767156	0,329148	38,58454	6,78399	808,0488	162,1571	0,699771	0,329534
7	0,5	10	12	326225,3	25,58618	24,59011	0,767135	0,38907	38,58454	6,78399	808,0365	166,7609	0,699766	0,334149
.
.
.
31	0,7	10	8	294941	23,04789	32,2747	0,441941	0,411326	38,5764	6,795476	699,44	178,6522	0,630128	0,347248
.
.
.
49	0,8	10	12	312106,1	24,40427	42,75807	0,341281	0,951031	38,56254	6,815035	698,4186	231,3498	0,606555	0,396744

O número de colunas para esta matriz dos resultados depende apenas quantas informações são desejadas. O intervalo de incerteza em que XEG, NFAZE e NF2 foram variados dependem somente a convergência de balanço de massa e energia. O caso em que assinala o menor TAC e SEC é o melhor ponto de operação, como destacado na linha 31.

Os resultados das principais variáveis que resultaram no mínimo TAC foram coletados e apresentados nos fluxogramas a seguir. Nos fluxogramas das figuras 4.7 e 4.8 estão apresentados os principais resultados ótimos para a configuração convencional sem integração térmica (CS-) e para a configuração termicamente acoplada sem integração térmica, respectivamente (TCS-).

Figura 4.7 – Resultados ótimos de M1 para sequência de destilação extrativa convencional sem integração térmica (CS-).

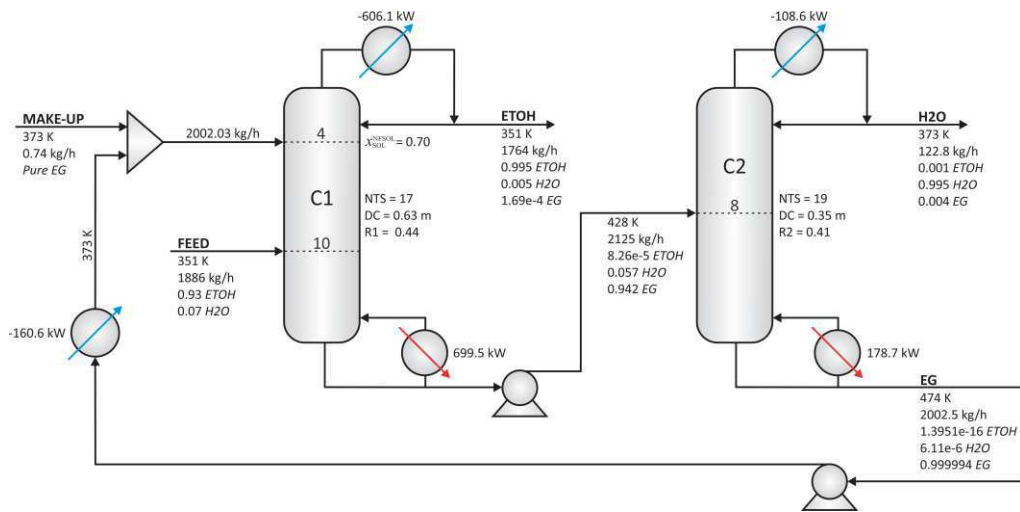
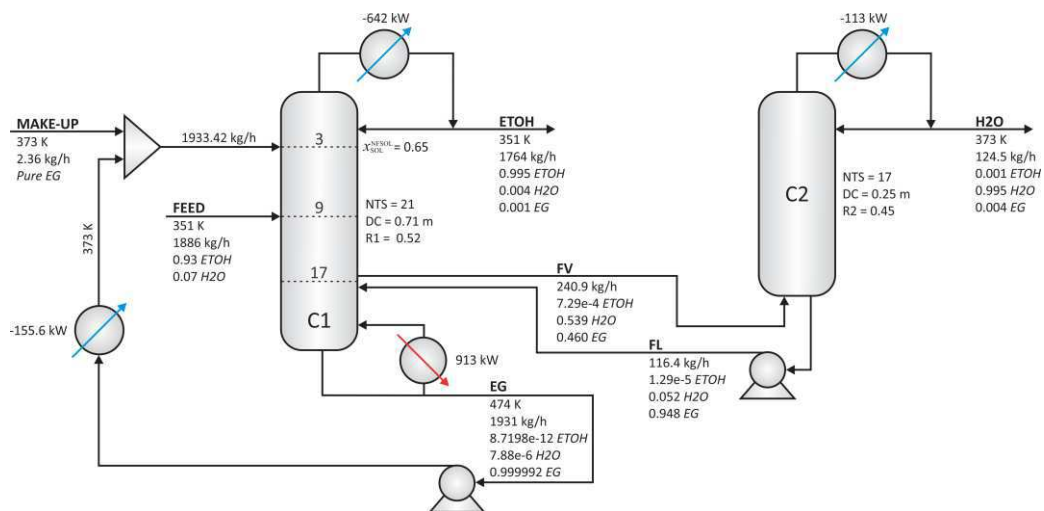


Figura 4.8 – Resultados ótimos de M1 para sequência de destilação extrativa termicamente acoplada sem integração térmica (TCS-).



Os fluxogramas das figuras 4.9 e 4.10 apresentam, respectivamente, os resultados otimizados para a configuração convencional com integração térmica (CS+) e para a configuração termicamente acoplada com integração térmica (TCS+), respectivamente. Para todos os fluxogramas observa-se a manutenção das especificações.

Figura 4.9 – Resultados ótimos de M1 para sequência de destilação extrativa convencional com integração térmica (CS+).

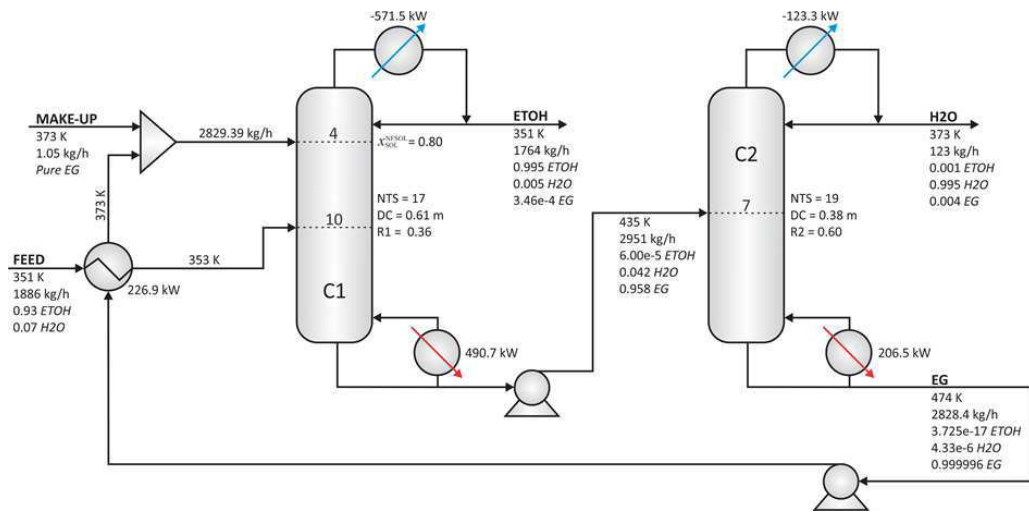
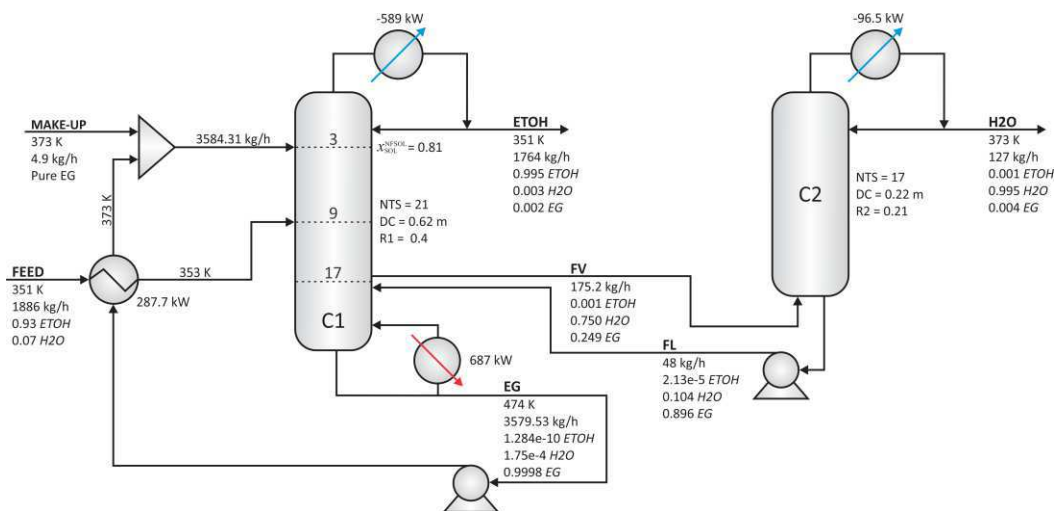


Figura 4.10 – Resultados ótimos de M1 para sequência de destilação extrativa termicamente acoplada com integração térmica (TCS+).



A Tabela 4.4 apresenta o resumo dos resultados da literatura e das quatro configurações avaliadas (Figuras 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10).

Tabela 4.4 – Resultados comparativos para as sequências investigadas (M1).

Parâmetro	(CS)	(CS-)	(CS+)	(TCS)	(TCS-)	(TCS+)
	Literatura*	Figura 4.7	Figura 4.9	Literatura*	Figura 4.8	Figura 4.10
SEC (kW/kmol)	29,86	23,05	18,30	26,05	23,97	18,03
TAC (10 ⁵ \$/ano)	3,782	2,949	2,390	3,312	3,080	2,31

*Tututi-Avila et al., 2014.

Observa-se que houve uma redução de 22,8% no TAC e SEC, comparando o CS- (Figura 4.7) com a literatura considerada como caso base (TUTUTI-AVILA et al, 2014). Quanto a TCS- (Figura 4.8), a redução foi de 8% e 7% para a SEC e TAC, respectivamente. Além disso, o resultado deste trabalho diverge da pesquisa tomada como ponto de partida, a qual assinala o TCS ser mais rentável que CS. Neste trabalho, CS- fornece melhorias de cerca de 4% para o TAC e SEC em comparação com TCS-. Estes resultados indicam o êxito ao encontrar os melhores pontos de operação para todas as configurações ao utilizar o procedimento de otimização de Figueirêdo et al. (2015b).

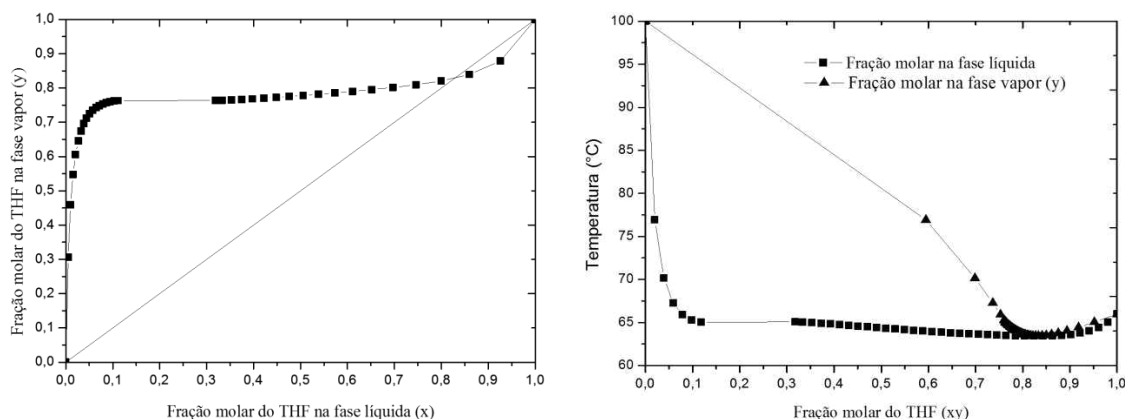
A integração térmica na CS+ foi eficiente e diminui em 20,6% o SEC e 19% no TAC, respectivamente, em relação à CS-. Já na configuração TCS+, essa redução foi de 24,8% na SEC e de 25% no TAC, em relação à TCS-. Desse modo, nota-se que, em qualquer configuração, é satisfatório o uso da integração térmica, pois repercute tanto em redução do TAC quanto do SEC.

A melhor alternativa, em termos de SEC e TAC, foi TCS + (Figura 4.10). No entanto, o ganho não foi muito significativo em relação ao CS + (Figura 4.9) (1,5% e 3,3% para a SEC e TAC, respectivamente). Portanto, pode ser considerado que essas duas configurações têm o mesmo desempenho.

4.4.2 Mistura Tetrahidrofurano/Água (M2)

A uma composição de 83% molar e 63,4 °C à 1 atm de pressão, THF forma um azeótropo de mínimo ponto de ebulição com a água, conforme observado pelos diagramas x-y e T-xy da Figura 4.11 com valores estimados pelo simulador *Aspen Plus*[®] utilizando-se o modelo NRTL.

Figura 4.11 – Curva xy e T-xy para o sistema THF/água (M2).



Esse azeótropo é quebrado usando etilenoglicol como solvente. THF e água são os produtos das colunas C1 e C2, respectivamente, enquanto o etilenoglicol é o produto de base de C2 é reciclado para o início do processo.

Os dados de Fan et al. (2013) foram o ponto de partida para esse estudo de caso. Eles exploraram apenas a CS da destilação extrativa. Portanto, o número de estágios das colunas da TCS foi obtido a partir da CS, usando as recomendações sugeridas por Gutiérrez-Guerra et al. (2009). Os dados iniciais de cada configuração são mostrados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Principais dados para o caso base de M2.

Parâmetro	Configuração			
	CS		TCS	
	C1	C2	C1	C2
Número de estágios	22	14	29	7
Pressão (atm)	1,1	1,1	1,1	1,1
Vazão de alimentação do azeótropo (kg/h)	3000	–	3000	–
Estágio de alimentação do solvente	5	–	5	–
Estágio de interconexão	–	–	22	7
Temperatura de alimentação do azeótropo (K)	320	–	320	–
Fração mássica do THF na alimentação do azeótropo	0,9	–	0,9	–
Fração molar do THF na corrente de <i>make-up</i>	1,0	–	1,0	–

Dados coletados de Fan et al. (2013)

Para a CS, devido a uma temperatura mais baixa na base da coluna (399K), vapor de média pressão ao custo reduzido de 14,19\$/GJ pôde ser usado no refeedor da C1, enquanto que o refeedor da C2 utilizou vapor de alta pressão (17,7\$/GJ). Já para a TCS, utilizou-se vapor de alta pressão. Um *payback* de 3 anos foi considerado (FAN et al., 2013).

Os fluxogramas das figuras 4.12 e 4.13 apresentam os principais resultados para a configuração convencional sem integração térmica (CS-) e para a configuração termicamente acoplada sem integração térmica (TCS-).

Figura 4.12 – Resultados ótimos de M2 para sequência de destilação extrativa convencional sem integração térmica (CS-).

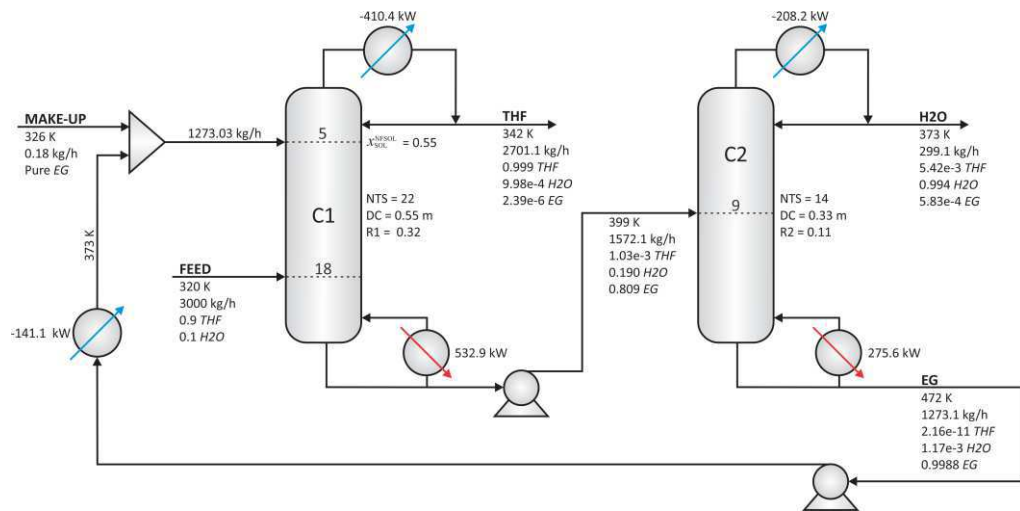
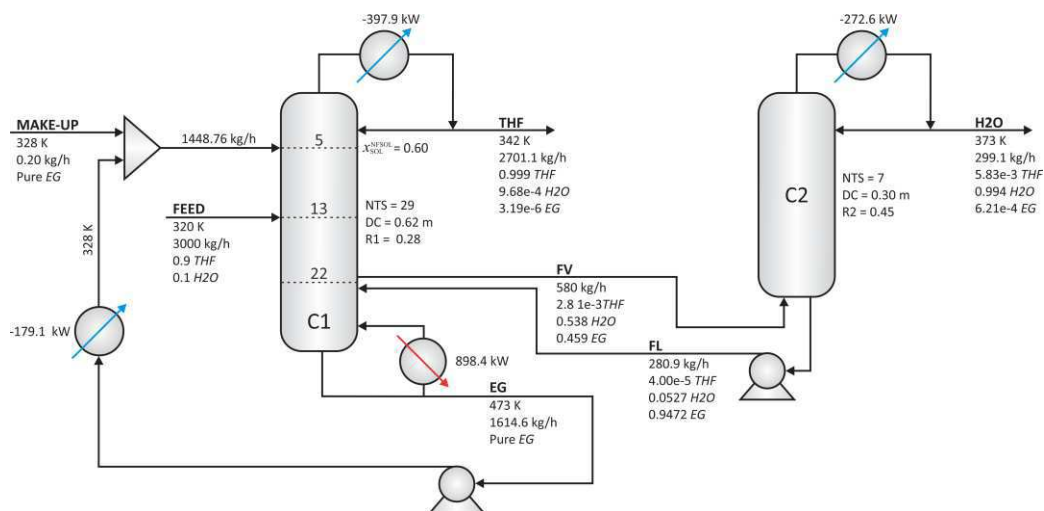


Figura 4.13 – Resultados ótimos de M2 para sequência de destilação extrativa termicamente acoplada sem integração térmica (TCS-).



Os fluxogramas das figuras 4.14 e 4.15 apresentam os resultados para a configuração convencional com integração térmica (CS+) e para a configuração termicamente acoplada com integração térmica (TCS+), respectivamente.

Figura 4.14 – Resultados ótimos de M2 para sequência de destilação extrativa convencional com integração térmica (CS+).

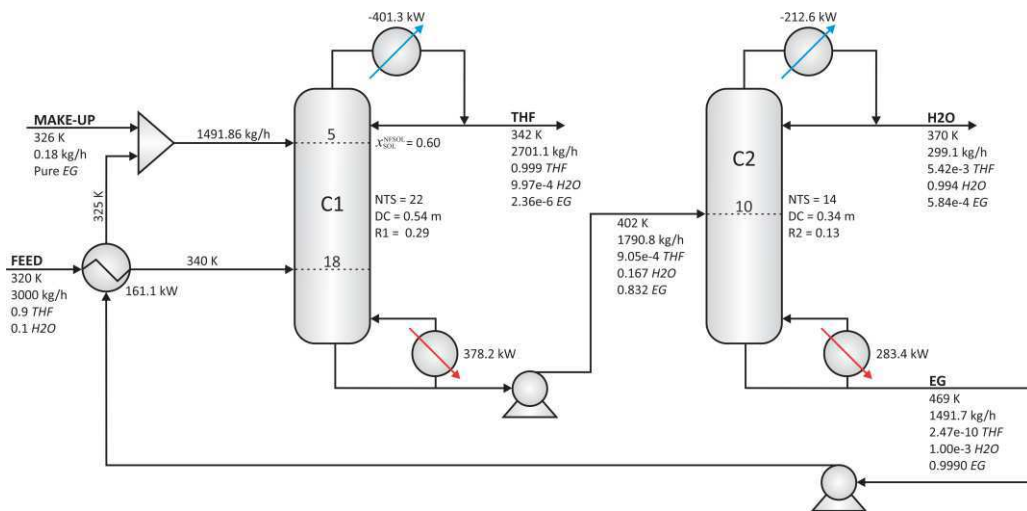
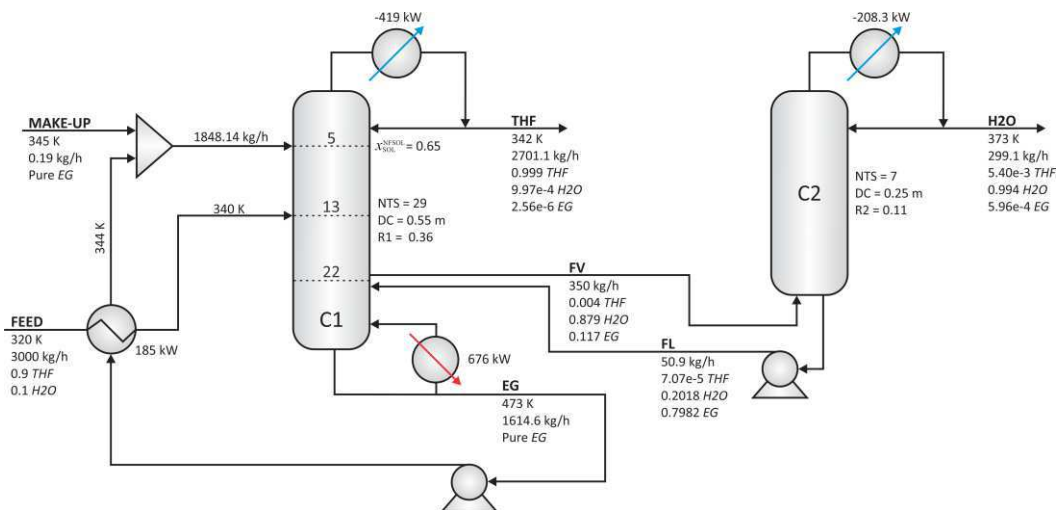


Figura 4.15 – Resultados ótimos de M2 para sequência de destilação extrativa termicamente acoplada com integração térmica (TCS+).



A Tabela 4.6 mostra os resultados comparativos para mínimo SEC e TAC para todas as quatro configurações analisadas, bem como da literatura tomada como caso base (FAN et al., 2013a). A TCS- (Figura 4.13) mostra que SEC e TAC são, respectivamente, 9,7% e 22%

maiores que CS- (Figura 4.12). Comparando o CS da literatura tomada como um caso base com CS-, os resultados do estudo mostraram SEC e TAC de CS- sofreram uma redução de 19,8% e 43,6%, respectivamente.

Após a integração térmica, a melhor escolha para realizar essa separação foi o CS+ (Figura 4.14), sendo que a SEC e TAC são, respectivamente, 18,2% e 12,4% menores do que CS-. Em TCS + (Figura 4.15), a integração térmica resultou em economias de 23,8% e 21,6% para TAC comparado a TCS-. Como no estudo de caso anterior, incluindo integração térmica também é vantajoso do ponto de vista da SEC e TAC.

Observe que não há nenhum valor para TAC e SEC na literatura de TCS, pois, na pesquisa realizada, essa mistura não foi ainda investigada usando esse tipo de acoplamento térmico.

Tabela 4.6 – Resultados comparativos para as sequências investigadas (M2).

Parâmetro	(CS) Literatura*	(CS-) Figura 4.12	(CS+) Figura 4.14	(TCS) Literatura	(TCS-) Figura 4.13	(TCS+) Figura 4.15
SEC (kW/kmol)	26,94	21,604	17,673	-	23,710	18,060
TAC (10 ⁵ \$/ano)	8,55	4,818	4,221	-	5,878	4,610

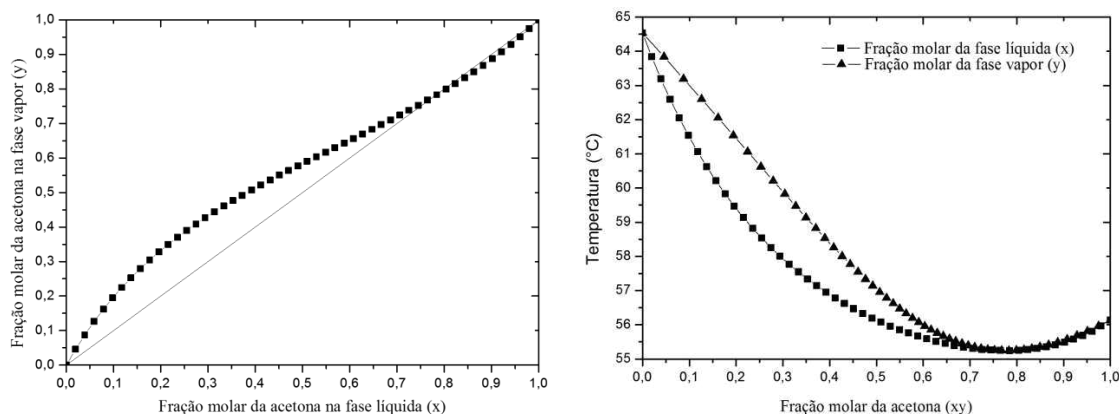
*Fan et al., 2013.

4.4.3 Mistura Acetona/Metanol (M3)

À pressão atmosférica, 55 °C e 79,07 mol% de acetona, este componente forma um azeótropo de mínimo ponto de ebulição com metanol. A água é um dos solventes eficiente na quebra desse azeótropo. Na Figura 4.16 estão representados os diagramas xy e T-xy para o sistema acetona/metanol à 1atm, com valores estimados pelo simulador *Aspen Plus*TM, utilizando-se o modelo UNIQUAC.

Quando a destilação extrativa de CS é usada para quebrar o azeótropo, acetona e metanol são os produtos principais de C1 e C2, respectivamente. O *design* e os parâmetros operacionais do CS e TCS baseiam-se em Luyben (2008) e Long e Lee (2013a), respectivamente.

Figura 4.16 – Curva xy e T-xy para o sistema acetona/metanol (M3).



De acordo com a Tabela 4.7, Long e Lee (2013a) mantiveram os tamanhos de ambas as colunas em relação à CS e este arranjo dos estágios difere do sugerido por Gutiérrez-Guerra et al. (2009).

Tabela 4.7 – Principais dados para o caso base de M3.

Parâmetro	Configuração			
	CS*		TCS**	
	C1	C2	C1	C2
Número de estágios	57	26	57	26
Pressão (atm)	1	1	1	1
Vazão de alimentação do azeótropo (kmol/h)	540	–	540	–
Estágio de alimentação do solvente	25	–	25	–
Estágio de interconexão	–	–	51	26
Temperatura de alimentação do azeótropo (K)	320	–	320	–
Fração molar da acetona no estágio da alimentação do azeótropo	0,5	–	0,5	–
Fração molar de H ₂ O na corrente de <i>makeup</i>	1,0	–	1,0	–

Dados coletados de Luyben (2008)* e Long e Lee (2013a)**.

Para CS e TCS, a pureza e recuperação de acetona para C1 (x_{ACE}^{D1} e Rec_{ACE}^{D1}) foram 99,4 e 99,66mol%, respectivamente. Para C2 de CS, esses valores para metanol (x_{MET}^{D2} e Rec_{MET}^{D2}) foram 99,5mol% e 99,8mol%, respectivamente. Quanto à TCS, a pureza do metanol no topo da C2 (x_{MET}^{D2}) foi 99,5mol%. Para todos os referedores em ambas as sequências, utilizou-se vapor de baixa pressão (4,7\$/GJ). Um *payback* de três anos foi definido (LUYBEN, 2008).

Nos fluxogramas das figuras 4.17, 4.18, 4.19 e 4.20 estão apresentados os principais resultados ótimos para minimização do TAC.

Figura 4.17 – Resultados ótimos de M3 para sequência de destilação extrativa convencional sem integração térmica (CS-).

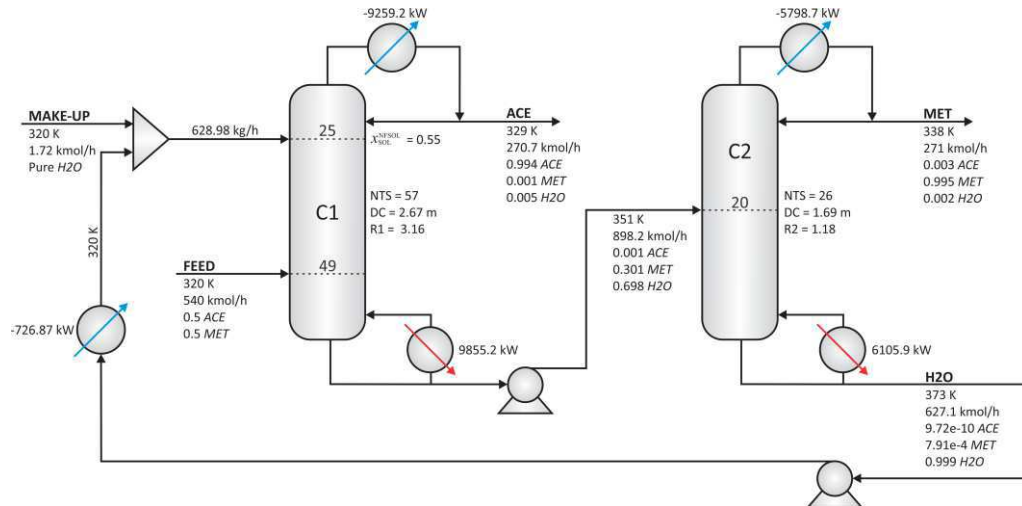


Figura 4.18 – Resultados ótimos de M3 para sequência de destilação extrativa termicamente acoplada sem integração térmica (TCS-).

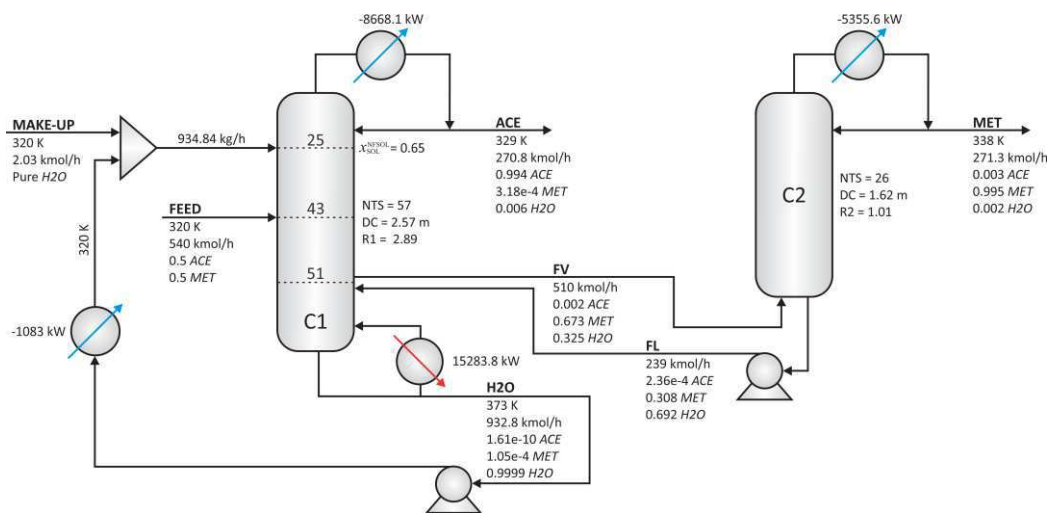


Figura 4.19 – Resultados ótimos de M3 para sequência de destilação extrativa convencional com integração térmica (CS+).

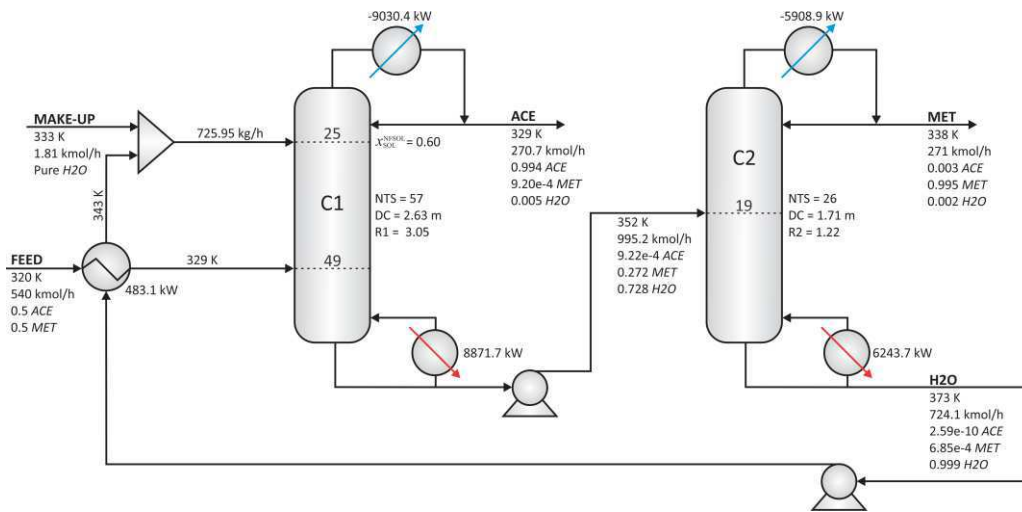
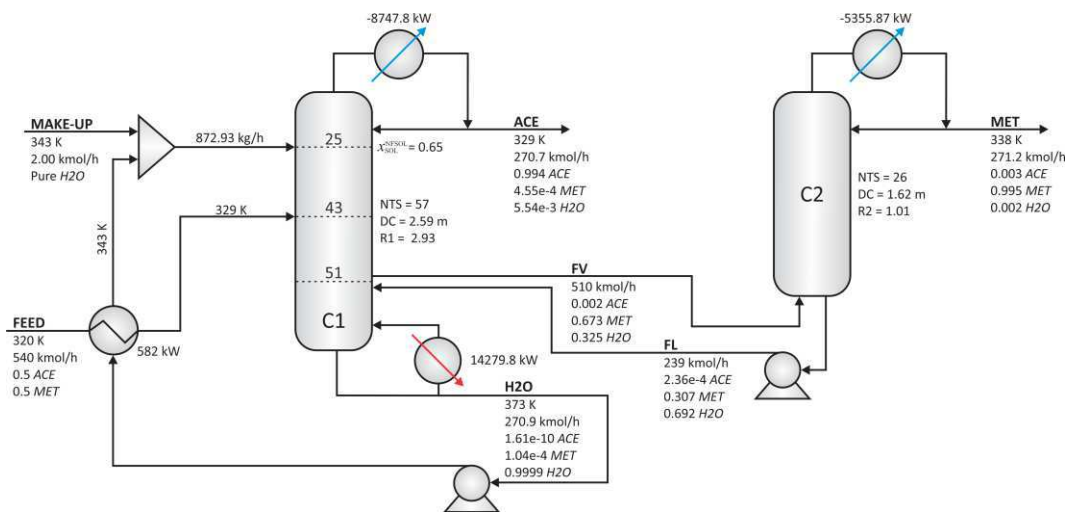


Figura 4.20 – Resultados ótimos de M3 para sequência de destilação extrativa termicamente acoplada com integração térmica (TCS+).



A Tabela 4.8 mostra os resultados de TAC e SEC para todas as configurações avaliadas. A melhor opção, em termos de TAC e SEC foi a sequência de TCS + (Figura 4.20). Uma redução para SEC e TAC foram aproximadamente 5% maior, em comparação com aqueles para CS + (Figura 4.19).

A TCS- (Figura 4.18) apresenta melhorias por volta de 4% tanto para a SEC quanto para o TAC, comparativamente à CS- (Figura 4.17). Long e Lee (2013a) concluíram que a TCS consumia uma quantidade de energia 31% menor que a CS. Embora a conclusão deste

estudo seja a mesma feita por Long e Lee (2013), existe uma discrepância entre os resultados. A explicação pode estar no fato de que os autores não usaram o ótimo global em cada configuração para fazer uma comparação rigorosa. Como mencionado anteriormente, fazer uma comparação entre ótimos globais é uma característica importante do procedimento utilizado neste trabalho.

O pré-aquecimento através da corrente de azeótropo na CS+ reduziu a SEC em 5,3% e o TAC em 4,2%, com relação à CS-. Já na TCS+, a economia foi de 6,6% na SEC e de 5,2% no TAC, com relação à TCS-. Esta economia está em concordância com o obtido nas misturas M1 e M2.

Tabela 4.8 – Resultados ótimos para as configurações investigadas (M3).

Sequência	(CS)	(CS-)	(CS+)	(TCS)	(TCS-)	(TCS+)
	Literatura*	Figura 4.17	Figura 4.19	Literatura**	Figura 4.18	Figura 4.20
SEC (kW/kmol)	68,75	59,2	56,7	61,41	56,79	53,05
TAC (10 ⁶ /ano)	3,75	3,338	3,196	3,45***	3,204	3,037

*Luyben, 2008.

**Long and Lee, 2013a.

***TAC calculada por este estudo (TAC não foi calculada por Long and Lee (2013a)).

4.5 Comparativo dos Resultados do TAC

A Tabela 4.9 resume os resultados em termos de TAC apresentados no item anterior. Nota-se que, ao contrário do que a literatura sugere (GUTIÉRREZ-GUERRA et al, 2009; HERNANDEZ, 2008; LONG; LEE 2013a), as TCS não apresentaram sempre os melhores resultados, como pode ser verificado para mistura M2.

Tabela 4.9 – Comparação das configurações nas diferentes misturas investigadas.

Mistura	Parâmetro	Configuração			
		CS-	CS+	TCS-	TCS+
M1	Mínimo TAC (\$/ano)				X
M2			X		
M3					X

Resultados superiores em termos de desempenho de CS com relação à TCS também foram obtidos por Wu et al. (2013) para a separação via destilação extrativa de sistemas distintos (álcool isopropílico/água; dimetilcarbonato/metanol e acetona/metanol). Os autores relataram como principal razão o solvente pesado que é requerido na destilação extrativa para aumentar a volatilidade relativa dos componentes originais. Esse fato, frequentemente, resulta em vapor mais barato sendo usado na coluna extrativa, mas um vapor mais caro é necessário para a coluna de recuperação. O estudo concluiu então que se vapor de mesma qualidade puder ser utilizado para ambas as colunas, economia na carga térmica total da DWC pode ser diretamente convertida em economia de vapor e custo total. Essa conclusão é contestada na análise de M1, uma vez que o mesmo tipo de vapor foi requerido em ambas as colunas, mas, o TAC da CS-foi 4,2% inferior ao TCS-.

Considerando os estudos de casos extraídos da literatura como ponto de partida (sem integração térmica) e usando os dados sugeridos pelos autores, o procedimento de otimização com base em Figueirêdo et al (2015b) constatou valores de TAC sempre inferiores aos encontrados na literatura, o que confirma o sucesso da abordagem sistemática em busca do ponto ideal global da operação. Essa comparação é mostrada na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Comparação entre os resultados atuais e da literatura.

Mistura	Parâmetro	Trabalho atual	Literatura
M1	Mínimo TAC (\$/ano)	X	
M2		X	
M3		X	

A inclusão da integração térmica nas sequencias apresentou uma redução no TAC para todas as misturas investigadas quando comparadas com as sequências sem integração térmica, conforme a Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Comparação entre as sequências com e sem integração térmica.

Mistura	Parâmetro	Sequências sem Integração térmica	Sequências com Integração térmica
M1	Mínimo TAC (\$/ano)		X
M2			X
M3			X

Ao comparar duas abordagens com diferentes *layouts* de destilação extrativa (CS+ e TCS-), como mostrado na Tabela 4.12, nota-se ser mais vantajoso incluir o pré-aquecimento da corrente de reciclo da sequência convencional do que usar uma sequência termicamente acoplada, sem pré-aquecimento. Para a mistura de M1, a integração térmica economizou 22,4% no TAC comparado com a sequência de acoplamento térmico. Para M2, esse valor foi cerca de 28,2%, enquanto para M3 foi apenas 0,25%. Essa menor economia observada em M3 está associada à pequena elevação da temperatura do azeotrópo proporcionada pela integração das correntes. Portanto, integração térmica nas sequências convencionais parece ser uma alternativa competitiva com o acoplamento térmico no processo de destilação extrativa.

Tabela 4.12 – Comparação entre as configurações CS+ e TCS-.

Mistura	Parâmetro	CS+	TCS-
M1	Mínimo TAC (\$/ano)	X	
M2		X	
M3		X	

4.6 Conclusões

Foram analisadas três abordagens de redução de energia para o processo de destilação extrativa: otimização, integração térmica e acoplamento térmico.

O uso do procedimento de otimização mostrou-se eficiente na redução dos custos do processo de destilação extrativa, tanto da CS quanto da TCS, uma vez que apresentou reduções (de SEC e TAC) em comparação com todos os fluxogramas da literatura analisados. A maioria dos fluxogramas analisados (M1 e M2) sem integração térmica apresentou melhores resultados para a CS, divergindo das pesquisas tomadas como ponto de partida, as quais assinalam a superioridade da TCS.

A inclusão da integração térmica para pré-aquecer a alimentação do azeótropo com a corrente de base da coluna de recuperação do solvente foi aplicada aos fluxogramas e apresentou-se como mais uma estratégia na busca por economias do processo de destilação extrativa. Melhorias significativas para SEC e TAC, variando de 5 a 25%, foram alcançadas com o uso dessa estratégia, o que a torna competitiva com o uso do acoplamento térmico.

Capítulo 5

Estratégia Sistemática para Obtenção de Colunas Extrativas de Parede Dividida

Capítulo 5 - Estratégia Sistemática para Obtenção de Colunas Extrativas de Parede Dividida

Esse capítulo estenderá a análise rigorosa, abordada anteriormente, para configurações com colunas de parede dividida (DWC). Para tanto, a equivalência em termos de estágio de equilíbrio entre TCS (TCS-I e TCS-II) e DWC foi desenvolvida.

Outro questionamento abordado é a divergência encontrada na literatura sobre as estratégias de obtenção de DWC e os diferentes números de estágios, os quais não configuram necessariamente um *design* ótimo.

Nesse sentido, é proposto uma estratégia sistemática para obtenção de uma configuração DWC otimizada, em termos operacionais e de *design* e, conseqüentemente, é realizado um comparativo rigoroso entre DWC e CS (também otimizada), para sistemas de separação via destilação extrativa. Para realizar o estudo, utilizou-se como base pesquisas referentes à produção de etanol anidro: Tututi-Avila et al. (2014) e Kiss e Suszwalak (2012); e à separação da mistura ciclohexano/benzeno: Sun et al., 2014.

5.1 Simulação do Processo

De forma geral (modelos termodinâmicos, rotinas, procedimento de otimização, equações para análise econômica, etc.), as simulações foram realizadas conforme descrito no capítulo anterior. Para avaliar o impacto econômico e energético das configurações consideradas, além do custo anual total (TAC) e do consumo específico de energia (SEC), os parâmetros de custo operacional total (TOC) e de custo de investimento total (TIC) foram analisados individualmente.

O procedimento de otimização utilizado, proposto por Figueirêdo et al. (2015b) é de fundamental importância, pois a comparação rigorosa deve ser realizada entre arranjos no ótimo global. Entretanto, neste procedimento, a localização do ótimo global para CS e TCS é garantida desde que o número de estágios de cada coluna esteja especificado. Este fato é bem contornado associando ao procedimento a utilização de uma metodologia heurística para otimizar o número de estágios.

5.2 Procedimento de Equivalência entre DWC e TCS

A representatividade de uma DWC deve ser realizada por meio de uma configuração que apresente um arranjo correspondente. Entretanto, em trabalhos que utilizam intensificação de processos através de colunas com parede dividida, diferentes arranjos são utilizados para simulação de uma DWC, sem comprovação da equivalência entre os mesmos.

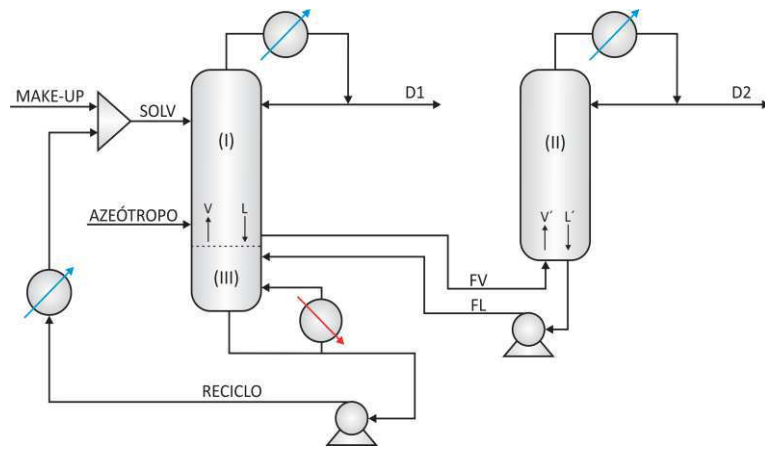
Desse modo, esse item mostra a obtenção da equivalência em termos de estágios de equilíbrio entre configurações termicamente acopladas e DWC. Essa equivalência é assegurada procedendo de modo que as vazões, de líquido e vapor, percorram uma mesma área e mesma quantidade de estágios em ambas as configurações. Para a configuração do tipo TCS-I, a equivalência de estágios de equilíbrio com a DWC é obtida executando os seguintes passos:

1. Dividir as duas colunas da TCS-I em três regiões ((I), (II) e (III)); de acordo com a Figura 5.1a. Observar que estágio de interconexão das correntes (NFV/NFL) divide a coluna C1 nas regiões (I) e (III) e que a região (II) é constituída por toda a coluna C2.
2. Obter a DWC localizando inicialmente a região (III), para em seguida posicionar a parede dividindo as regiões (I) e (II) de acordo com seus diâmetros conforme a Figura 5.1b. Observar que a região (III) está diretamente ligada ao único refeedor do sistema e que o vapor da região (III) é dividido entre V e V' para as regiões (I) e (II), respectivamente.

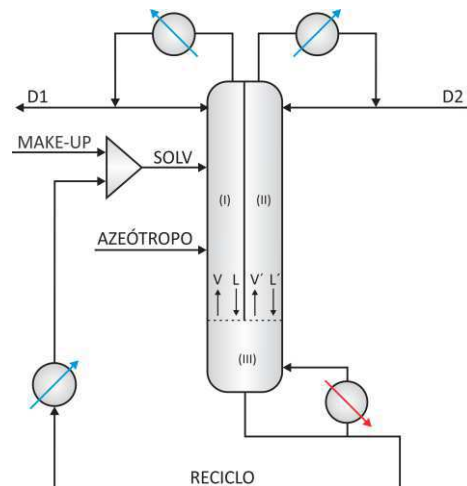
A equivalência de estágios de equilíbrio também pode ser obtida entre as configurações TCS-II (Figura 5.1c) e DWC. Para isso, o mesmo raciocínio é aplicado, observando que, nesse caso, o refeedor da TCS-II e a região (III) pertencem à coluna C2 e que vapor é dividido para as regiões (I) e (II) de ambas as configurações.

Portanto, o caminho inverso também é possível, ou seja, partindo da Figura 5.1c é possível chegar à Figura 5.1a. Com isto, em relação ao número de estágios de equilíbrio, TCS-II é equivalente à TCS-I e, conseqüentemente são equivalentes à DWC. Desse modo, tanto TCS-I quanto TCS-II são arranjos que podem ser utilizados nas simulações de DWC. Com intuito de padronização, a configuração TCS-I foi utilizada neste trabalho.

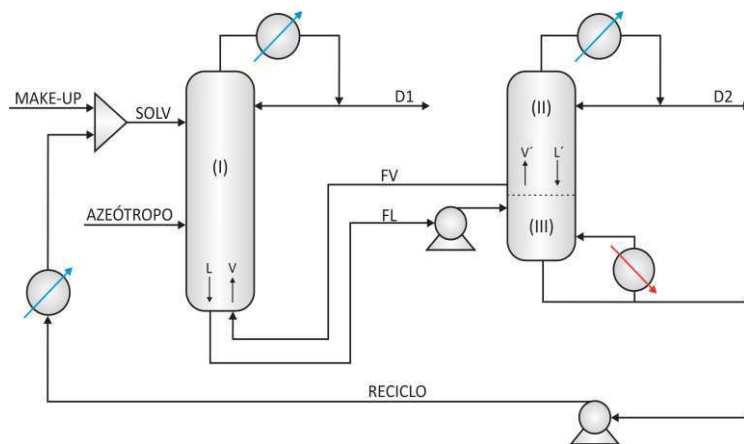
Figura 5.1 – Equivalência em termos de estágio de equilíbrio entre TCS-I (a), DWC (b) e TCS-II (c).



(a)



(b)



(c)

5.3 Comparativo Usual entre CS e DWC

A comparação usual entre CS e DWC foi realizada utilizando as seguintes referências da literatura: Kiss e Suszwalak, 2012; Tututi-Avila et al., 2014; Sun et al., 2014. Nos três casos o número de estágios das colunas foi mantido inalterado, de acordo com cada uma das respectivas referências. Tututi-Avila et al. (2014), denominado de Caso I, e Kiss e Suszwalak (2012), denominado de Caso II, avaliam a separação da mistura etanol/água, usando etileno glicol como solvente, enquanto Sun et al. (2014), denominado de Caso III, refere-se à separação da mistura benzeno/ciclohexano, utilizando o furfural como solvente.

Em função da falta de algumas informações importantes relativas aos fluxogramas nestes artigos tomados como base, decidiu-se padronizar, para cada sistema químico, as condições operacionais em termos de mesmas especificações de entrada (temperatura, pressão, vazão, composição) e de produto (pureza e fração recuperada). Para tornar possível a reprodução dos resultados obtidos neste trabalho, todos os dados necessários são mostrados nos fluxogramas apresentados nas figuras a seguir.

O Caso I está ilustrado nas figuras 5.2 e 5.3 para as configurações CS e TCS-I, respectivamente, otimizado segundo o procedimento de Figueiredo et al. (2015b). Vale salientar que esta otimização difere do método (algoritmo genético) utilizado por Tututi-Avila et al., 2014, no qual o número de estágios das colunas foi incluído como variável de decisão.

Figura 5.2 – Resultados ótimos para CS com números de estágios das colunas propostos por Tututi-Avila et al. (2014).

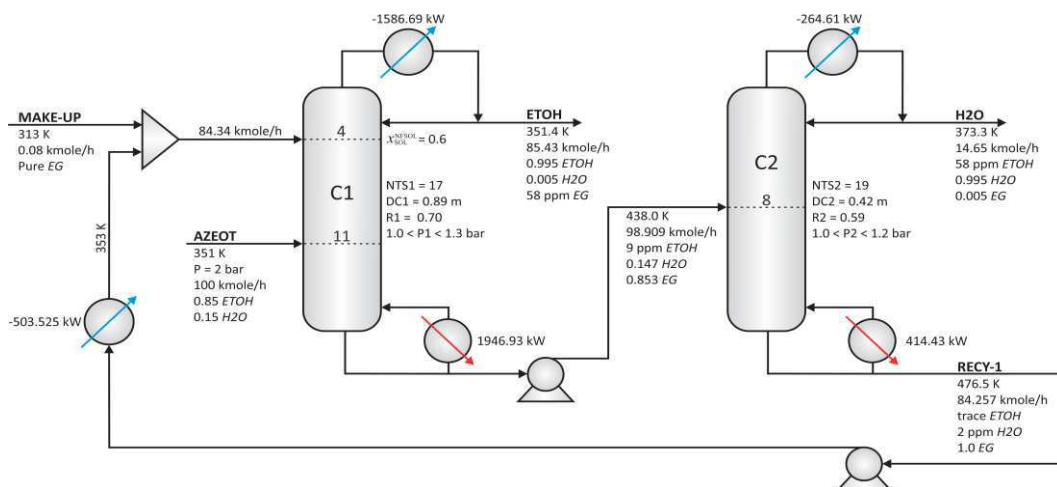
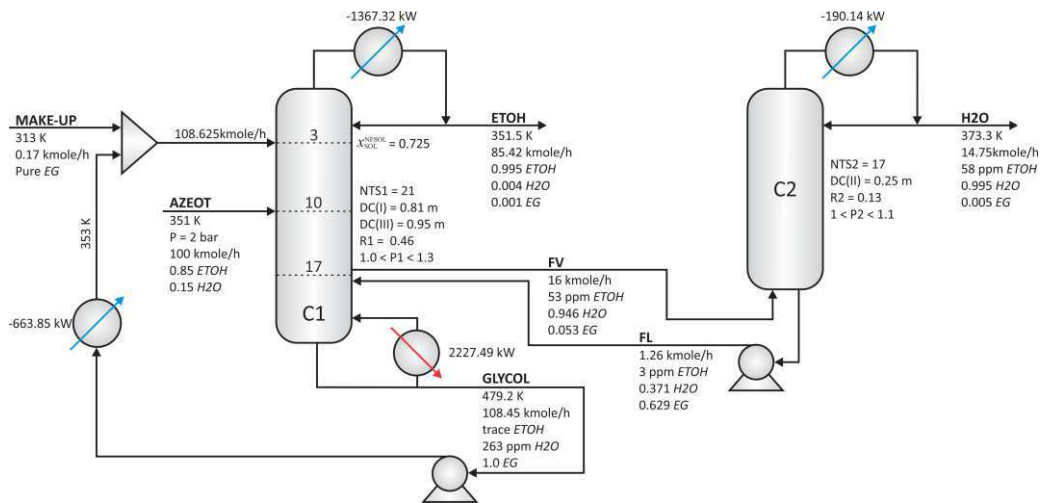


Figura 5.3 – Resultados ótimos para TCS-I com números de estágios das colunas propostos por Tututi-Avila et al. (2014).

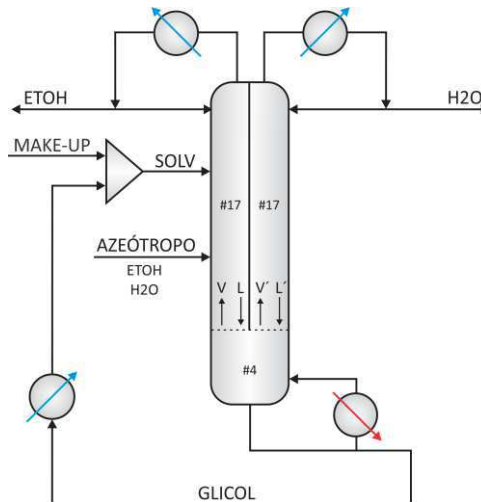


Os autores referenciados neste caso I utilizaram do termo “termodinamicamente equivalente”, garantindo que os resultados da simulação de uma TCS-I equivalem aos resultados de uma DWC. Entretanto, neste trabalho, para obter uma DWC de forma rigorosa, ilustrada na Figura 5.4, considerou-se o procedimento de equivalência em termos de estágios de equilíbrio a uma TCS-I, conforme descrito anteriormente.

Adicionalmente à equivalência de estágios de equilíbrio, a utilização do procedimento de Figueiredo et al. (2015b) é determinante na comparação entre CS e DWC, uma vez que essa otimização garante a localização do ótimo global.

É interessante observar que o número de estágios otimizados pelo método do algoritmo genético de cada coluna da TCS-I da Figura 5.3 não é muito diferente. Isto torna possível a obtenção de uma DWC com o mesmo número de estágios nas regiões I e II, conforme mostra a Figura 5.4, o que gera duas seções de retificação para obter, separados, os dois componentes envolvidos na mistura azeotrópica binária. Na prática, esse é um exemplo típico, denominado aqui de DWC usual, para o qual a parede se estende até o topo da coluna, com cada condensador disposto em cada lado da coluna, que serve para fornecer a vazão líquida para as duas seções ao longo da parede.

Figura 5.4 – DWC usual equivalente à TCS-I da Figura 5.3 (Caso I).



O Caso II está ilustrado nas figuras 5.5 e 5.6 para as configurações CS e TCS-I, respectivamente, e também otimizado segundo o procedimento de Figueiredo et al. (2015b). Diferentemente, o método de otimização da Programação Quadrática Sequencial (SQP) junto à uma análise de sensibilidade para a otimização do número de estágios, foi utilizado por Kiss e Suszwalak (2012).

Figura 5.5 – Resultados ótimos para CS com números de estágios das colunas propostos por Kiss e Suszwalak (2012).

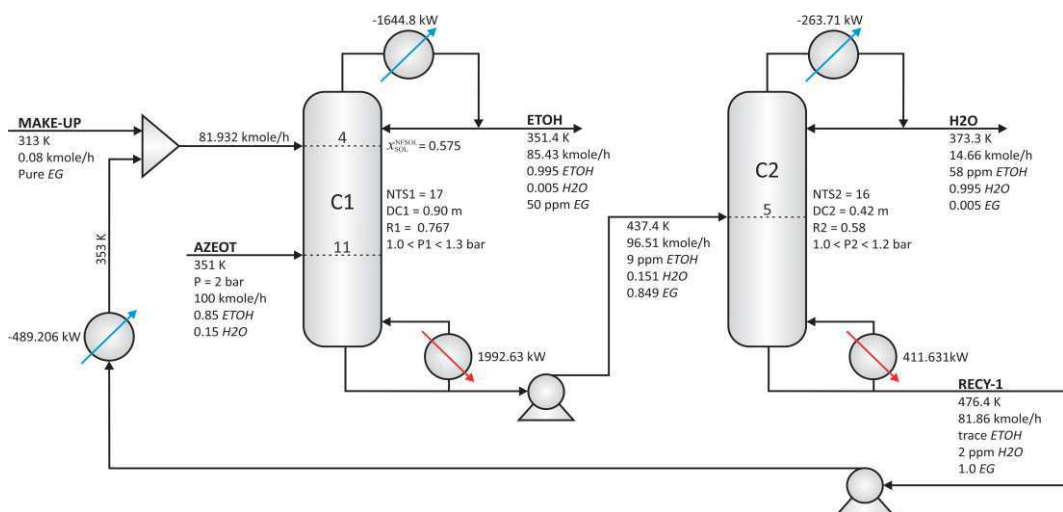
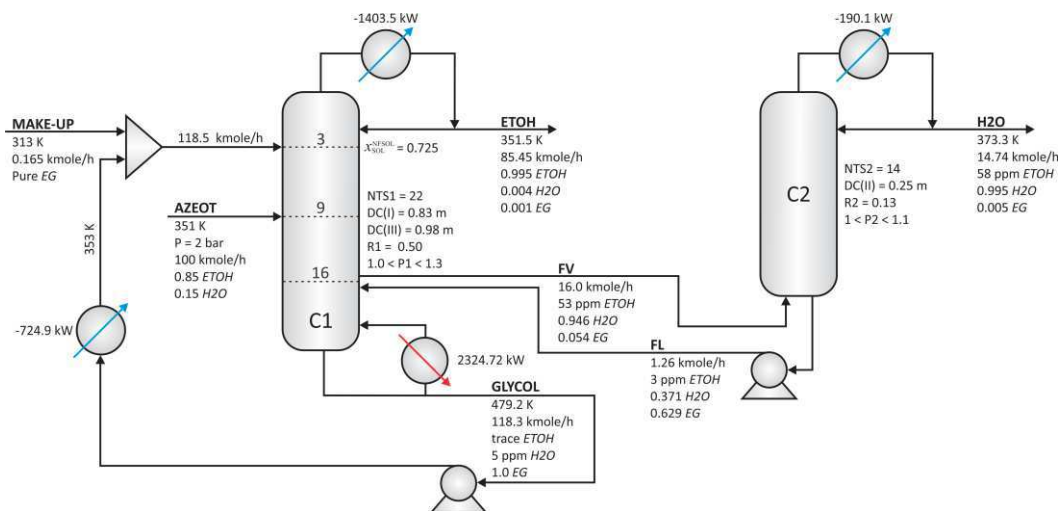
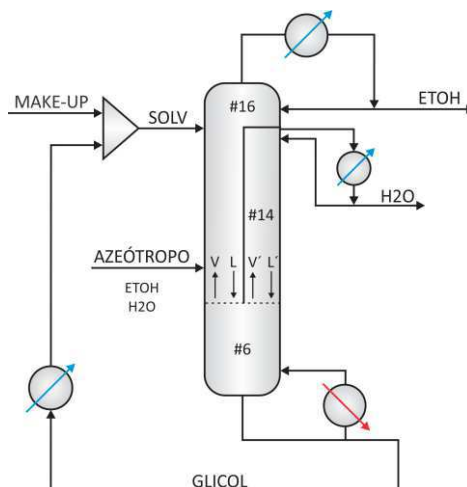


Figura 5.6 – Resultados ótimos para TCS-I equivalente à TCS-II com números de estágios das colunas propostos por Kiss e Suszwalak (2012).



A TCS proposta por Kiss e Suszwalak (2012) é do tipo TCS-II, de modo que, para manter a sistemática da comparação usando apenas TCS-I, inicialmente obteve-se a DWC equivalente à TCS-II e, a partir da DWC resultante, a TCS-I foi obtida utilizando o procedimento de equivalência de estágios de equilíbrio descrito anteriormente. O fluxograma obtido está ilustrado na Figura 5.6. A DWC equivalente é ilustrada na Figura 5.7 e, nesse caso, aumentando um pouco o espaçamento dos pratos da região (II), a parede da DWC poderia se estender próximo ao topo da coluna (DWC usual), visto que o número de estágios nas regiões I e II é bem próximo.

Figura 5.7 – DWC usual equivalente à TCS-I da Figura 5.6 (Caso II).



O Caso III está ilustrado nas figuras 5.8 e 5.9 para as configurações CS e TCS-I, respectivamente, otimizado segundo o procedimento de Figueiredo et al. (2015b); enquanto Sun et al. (2014) usaram algoritmo genético como método de otimização com o número de estágios das colunas incluído como variável de decisão.

Sun et al. (2014) também admitem a consideração da “equivalência termodinâmica” e utilizam um sistema com três colunas termicamente acopladas para simular uma DWC. Fazendo uma analogia desse sistema com a equivalência em termos de estágio de equilíbrio é possível simular a DWC do sistema proposto por esses autores como uma TCS-I.

Figura 5.8 – Resultados ótimos para CS com números de estágios das colunas propostos por Sun et al. (2014).

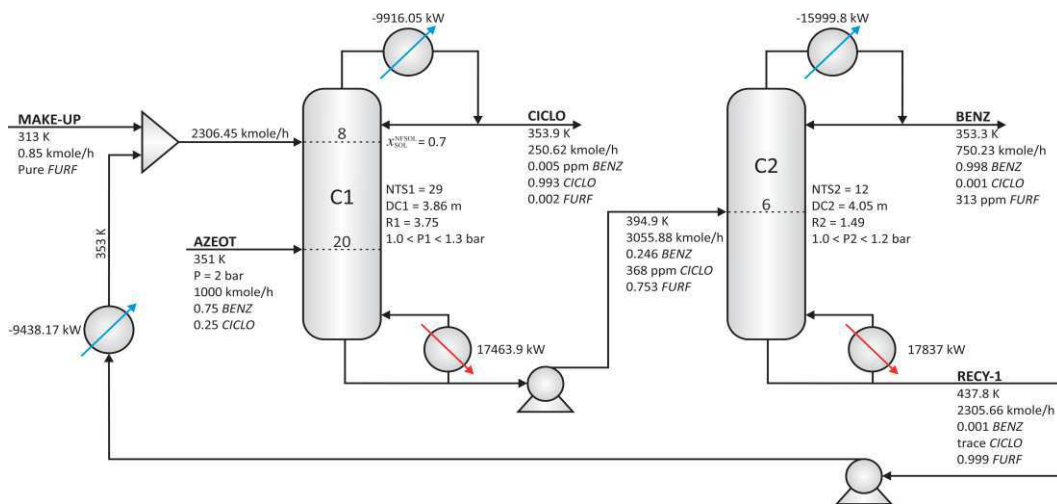
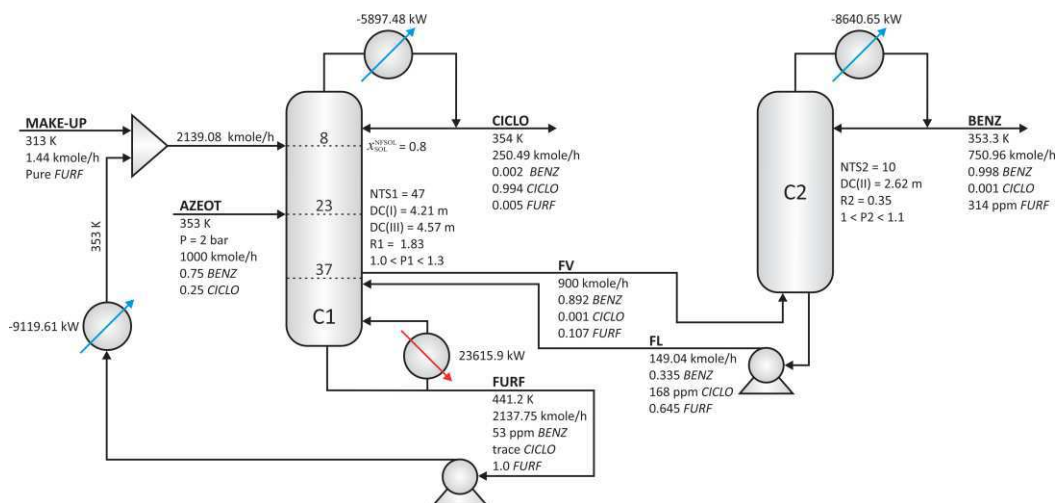
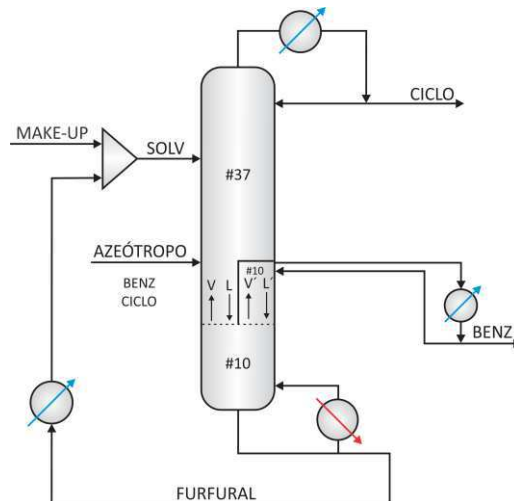


Figura 5.9 – Resultados ótimos para TCS-I com números de estágios das colunas propostos por Sun et al. (2014).



A Figura 5.10 ilustra a DWC equivalente à TCS-I da Figura 5.9 e, conforme pode ser observado, o número de estágios nas regiões I e II é bem diferente; nesse caso denominada de DWC não usual. De acordo com Bravo-Bravo et al. (2010a), a divisão simétrica de estágios nos dois lados da parede pode não corresponder ao melhor arranjo com requisitos energéticos mínimos.

Figura 5.10 – DWC não usual equivalente à TCS-I da Figura 5.9 (Caso III).



A Tabela 5.1 apresenta o resumo da comparação entre os resultados econômico (TIC, TOC e TAC) e energético (SEC) de todos fluxogramas para os três casos analisados. Apesar das configurações DWC serem todas acompanhadas da redução do consumo de energia (carga térmica), essa redução nem sempre repercute na diminuição do TAC.

Os menores resultados em termos de TAC estão destacados na cor cinza e, conforme pode ser observado para os Casos I e II, ao contrário das referências usadas como base, o TAC da CS foi menor do que o da DWC. Por outro lado, para o Caso III, o TAC da DWC é menor do que o da CS. Os resultados para o caso III contrariam a observação feita por Wu et al. 2013 que, a DWC seria favorecida apenas quando vapor de mesma qualidade for utilizado nos refeedores das colunas.

Tabela 5.1 – Resultados comparativos entre CS e DWC para os três casos.

Desempenho Econômico e Energético	Caso I		Caso II		Caso III	
	CS	DWC usual	CS	DWC usual	CS	DWC não usual
	17 e 19 estágios (Figura 5.2)	21 e 17 estágios (Figura 5.4)	17 e 16 estágios (Figura 5.5)	22 e 14 estágios (Figura 5.7)	29 e 12 estágios (Figura 5.8)	47 e 10 estágios (Figura 5.10)
TIC (US\$/ano) (% diferença)	152.355 (0%)	156.160 (+2,50%)	151.122 (0%)	162.600 (+7,60%)	1.434.041 (0%)	1.419.151 (-1,04%)
TOC (US\$/ano) (% diferença)	634.256 (0%)	694.508 (+9,50%)	645.238 (0%)	724.823 (+12,33%)	4.677.198 (0%)	3.923.924 (-16,11%)
TAC (US\$/ano) (% diferença)	786.611 (0%)	850.668 (+8,14%)	796.360 (0%)	887.423 (+11,43%)	6.111.241 (0%)	5.343.072 (-12,60%)
Q _{r1} (kW) (% diferença)	1.946,9 (0%)	2.227,4 (+14,41%)	1.992,6 (0%)	2.234,7 (+12,14%)	17.463,9 (0%)	23.615,9 (+35,23%)
Q _{r2} (kW)	414,4	-	411,6	-	17.837,0	-
Q _{r1} + Q _{r2} (kW) (% diferença)	2.361,3 (0%)	2.227,4 (-5,67%)	2.404,3 (0%)	2.234,7 (-6,93%)	35.300,9 (0%)	23.615,9 (-33,10%)
SEC (kW/kmol)	27,642 (0%)	26,075 (-5,67%)	28,144 (0%)	27,213 (-3,30%)	140,86 (0%)	94,280 (33,07%)
Vapor	MPS/HPS	HPS	MPS/HPS	HPS	LPS/MPS	MPS

5.3 Estratégia Sistemática para Obtenção de DWC otimizada

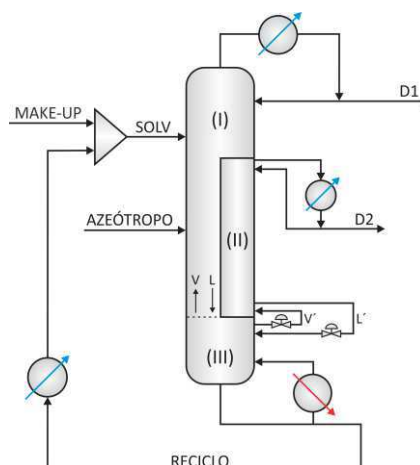
Embora nos resultados Tabela 5.1 já se obteve a determinação do ótimo global com o uso do procedimento de otimização baseado no teor de solvente, as configurações DWC usual e não usual, podem não estar otimizadas, com relação ao número de estágios. O número de estágios em cada coluna, e conseqüentemente, o número de estágios nas regiões de uma DWC é mais um fator determinante na busca de configurações otimizadas.

Percebe-se então que a arbitrariedade no dimensionamento de configurações DWC's pode levar à comparativos inconsistentes e, conseqüentemente, ao favorecimento de uma ou outra configuração. Ademais, as DWC's usual e não usual não apresentam garantia de semelhança em termos operacionais com a TCS.

Dessa forma, considerando os seguintes itens: procedimento da equivalência de equilíbrio; procedimento de otimização de Figueiredo et al. (2015b) e procedimento heurístico para a otimização do número de estágios das colunas para a TCS, segue uma nova estratégia sistemática de modo a obter-se uma DWC otimizada, equivalente a uma TCS-I, em termos de estágios de equilíbrio e em termos operacionais, a partir de uma TCS-I otimizada. As etapas a serem seguidos são:

1. Otimizar TCS-I utilizando o procedimento de Figueiredo et al. (2015b);
2. Otimizar TCS-I em termos de números de estágios das colunas C1 e C2 de forma heurística. As variações no número de estágios das colunas C1 e C2 foram realizadas conforme as seguintes disposições: i) com o número de estágios propostos pelos casos base I, II e III do item anterior; ii) com o aumento no número de estágios na coluna C1; iii) com o aumento no número de estágios da coluna C2; iv) com aumento no número de estágios das colunas C1 e C2; e v) com o deslocamento da seção de exaustão da coluna de recuperação para a coluna extrativa (procedimento proposto por Gutiérrez-Guerra (2009)).
3. Obter a DWC utilizando a equivalência de estágios de equilíbrio (descrito no item 5.2);
4. Fechar as duas extremidades da região (II), horizontalmente, a fim de garantir que V e V' e L e L' tanto em TCS-I quanto em DWC, sejam idênticas, tornando-as análogas operacionalmente, e obtendo a DWC otimizada conforme a Figura 5.11.

Figura 5.11 – DWC otimizada.



5.4 Comparativo Rigoroso entre CS e DWC

Obtendo-se assim, a partir da estratégia descrita anteriormente, uma DWC otimizada, faz-se necessário também a obtenção de uma CS otimizada, em termos de projeto e operacional, a fim de tornar possível uma comparação rigorosa entre as configurações DWC e CS. Da mesma maneira para a configuração TCS-I, a configuração CS otimizada é obtida utilizando o procedimento de Figueiredo et al. (2015b) e otimizando o número de estágios das colunas C1 e C2, de modo heurístico, semelhante ao procedimento em TCS-I.

Este item mostra os resultados obtidos pelo comparativo rigoroso entre as configurações CS e DWC otimizadas para os dois sistemas químicos considerados. Utilizando as especificações utilizadas nos casos I e II deste trabalho, para o sistema etanol/água/etilenoglicol, o menor TAC para a CS foi obtido para uma sequência constituída por 24 e 15 estágios para C1 e C2, respectivamente, conforme mostra a Figura 5.12. Vapor de média (8,22\$/GJ) e alta pressão (9,88\$/GJ) foi usado nos refeedores da C1 e C2, respectivamente. A Figura 5.13 mostra a TCS-I obtida a partir do fluxograma da Figura 5.12, cujo acoplamento foi realizado transferindo a seção de exaustão de C2 para C1, conforme proposto por Gutierrez-Guerra et al. (2009). A sequência de destilação apresenta C1 e C2 com 34 e 5 estágios, respectivamente. Outras tentativas de acoplamento resultaram em maiores valores para o TAC. Em função da temperatura da base de C1 na TCS-I e conforme esperado, vapor de alta pressão foi usado para essa configuração.

Figura 5.12 – Fluxograma para CS otimizada do sistema etanol/água/etilenoglicol.

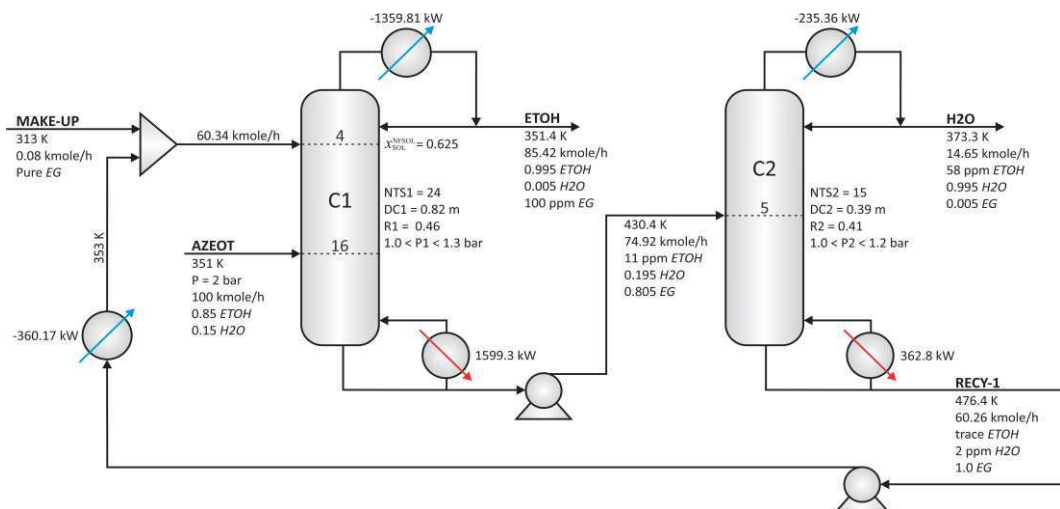
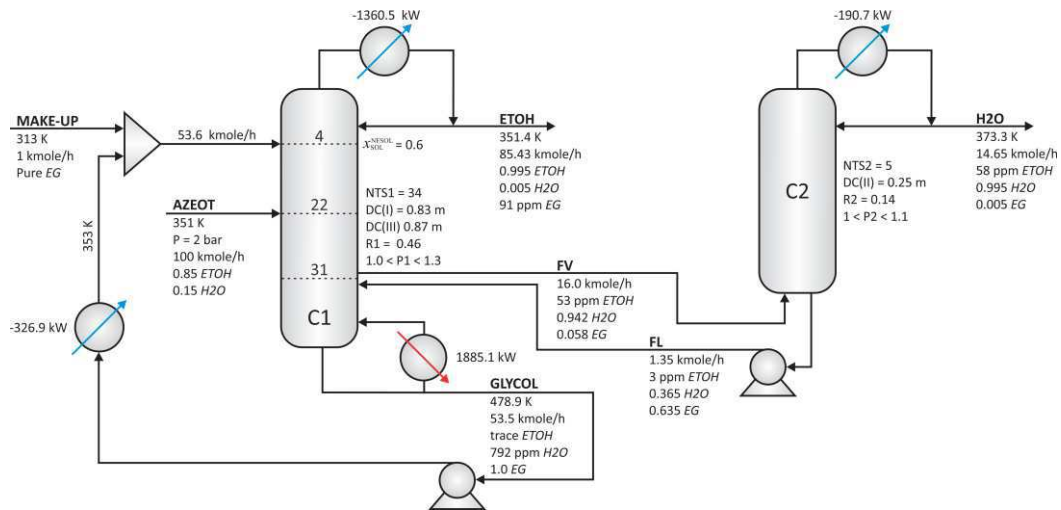


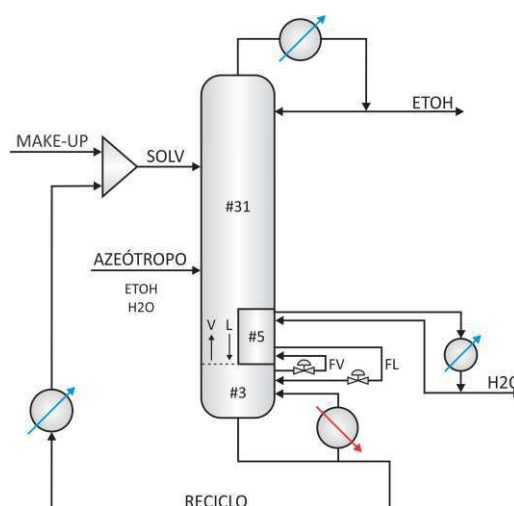
Figura 5.13 – Fluxograma para TCS-I otimizada do sistema etanol/água/etilenoglicol.



É importante enfatizar que para realização da comparação entre as CS e a TCS-I, as especificações de composição (etanol no topo de C1 e água no topo de C2) e fração recuperada (etanol na corrente de topo de C1) foram iguais.

De acordo com o procedimento descrito no item anterior, a DWC ótima equivalente à TCS-I é mostrada na Figura 5.14, onde observa-se que as regiões (I), (II) e (III) da DWC possuem, respectivamente, 31, 5 e 3 estágios.

Figura 5.14 – DWC otimizada equivalente a TCS-I otimizada para o sistema etanol/água/etilenoglicol.

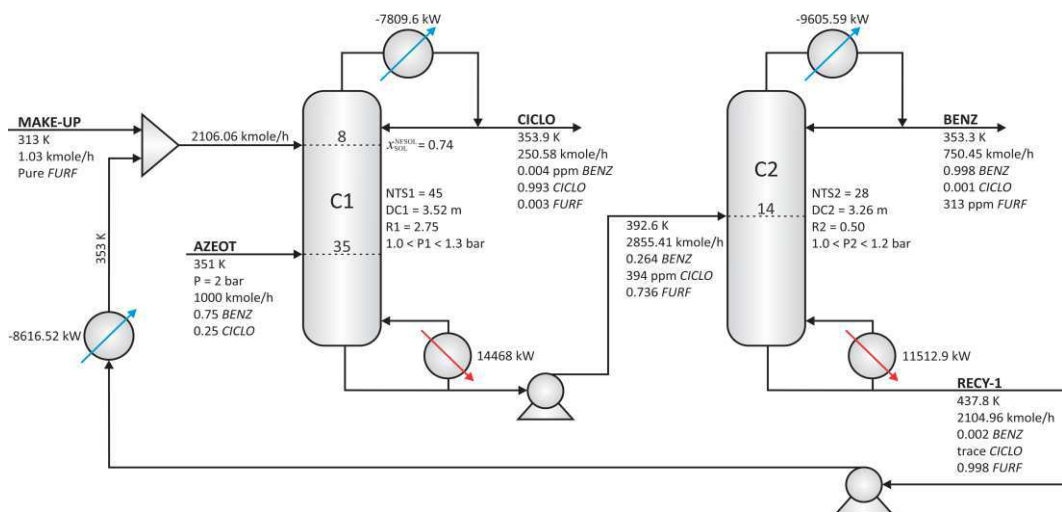


O procedimento de obtenção da DWC otimizada também foi aplicado para a mistura do caso III do item anterior. Do mesmo modo, simulações com diferentes números de estágios

para C1 e C2, aplicando o procedimento de Figueiredo et al. (2015b) foram realizadas a fim de se obter a CS ótima e a TCS-I ótima.

A Figura 5.15 mostra o fluxograma com o melhor desempenho em termos de TAC para a CS, onde observa-se que C1 e C2 possuem 45 e 28 estágios, respectivamente. Vapor de baixa pressão (6,6\$/t) e média pressão (10,5\$/t) foi usado para suprir a demanda energética das colunas C1 e C2, respectivamente.

Figura 5.15 – Fluxograma para CS otimizada do sistema benzeno/ciclohexano/furfural.



A Figura 5.16 mostra a TCS-I que apresentou menor TAC, a qual é composta por 57 e 10 estágios nas colunas C1 e C2, respectivamente. Na distribuição de estágios, em relação à CS, parte da seção de exaustão da C2 é transferida para C1, o que segue na mesma linha do procedimento proposto por Gutiérrez-Guerra (2009). Vapor de média pressão foi usado para suprir a demanda energética do sistema.

A DWC equivalente à TCS-I da Figura 5.16 é mostrada na Figura 5.17 onde observa-se que as regiões (I), (II) e (III) da DWC possuem, respectivamente, 47, 10 e 10 estágios; ou seja, novamente, mesmo havendo uma grande disparidade entre o número de estágio nas regiões I e II, foi a DWC que apresentou melhor desempenho econômico.

Figura 5.16 – Fluxograma para TCS-I otimizada do sistema benzeno/ciclohexano/furfural.

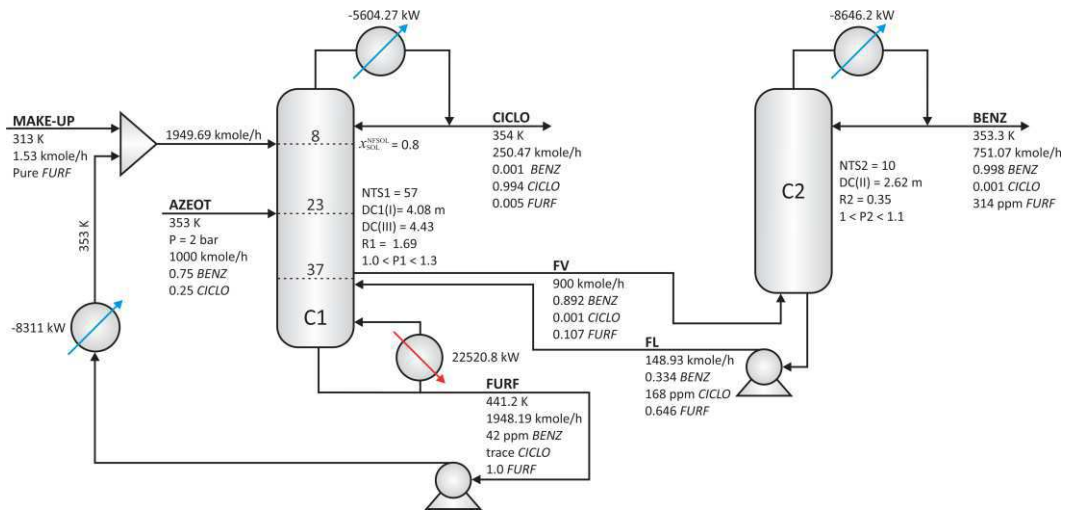
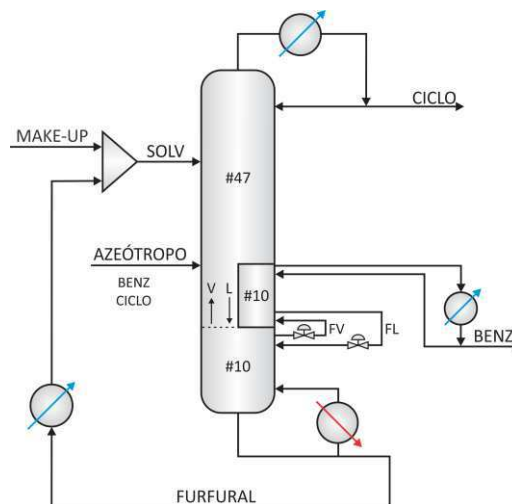


Figura 5.17 – DWC otimizada equivalente a TCS-I ideal para o sistema benzeno/ciclohexano/furfural.



A Tabela 5.2 apresenta os principais resultados para avaliação do desempenho (energético e econômico) dos fluxogramas otimizados. Para o sistema etanol/água/etilenoglicol, a DWC da Tabela 5.2 apresenta TAC inferior (742,363 US\$/ano) às CS's da Tabela 5.1 (786,611 e 796,360 US\$/ano). No caso do sistema benzeno/ciclohexano/furfural o resultado é contrário: a CS da Tabela 5.2 apresenta TAC inferior (4702,283 US\$/ano) à DWC (5343,072 US\$/ano) da Tabela 5.1. Essa comparação entre os números das tabelas 5.1 e 5.2 demonstram a importância do número de estágios das colunas na comparação do desempenho de CS e DWC. Os melhores resultados de TAC foram

obtidos para colunas com o número de estágios bem distintos nas regiões I e II, entretanto, essas colunas não superaram os sistemas convencionais otimizados.

Tabela 5.2 – Resultados comparativos entre CS otimizada e DWC otimizada para os sistemas estudados.

Desempenho Econômico e Energético	Sistema etanol/água/etilenoglicol		Sistema benzeno/ciclohexano/furfural	
	CS otimizada	DWC otimizada	CS otimizada	DWC otimizada
	24 e 15 estágios (Figura 5.12)	34 e 5 estágios (Figura 5.14)	45 e 28 estágios (Figura 5.15)	57 e 10 estágios (Figura 5.17)
TIC (US\$/ano) (% diferença)	194.886 (0%)	154.619 (-20,66%)	1.532.884 (0%)	1.565.833 (+2,15%)
TOC (US\$/ano) (% diferença)	527.954 (0%)	587,743 (+11,32)	3.332.452 (0%)	3.741.967 (+12,29%)
TAC (US\$/ano) (% diferença)	722.840 (0%)	742.363 (+2,70%)	4.865.336 (0%)	5.307.800 (+9,09%)
Q_{r1} (kW) (% diferença)	1.599,3 (0%)	1.885,0 (+17,88%)	14.467,9 (0%)	22.520,7 (+55,66%)
Q_{r2} (kW)	362,8	-	11.512,8	-
$Q_{r1} + Q_{r2}$ (kW) (% diferença)	1.962,1 (0%)	1.885,0 (-3,93%)	25.980,8 (0%)	22.520,7 (-13,32%)
SEC (kW/kmol)	22,967 (0%)	22,067 (-3,92%)	103,682 (0%)	89,922 (-13,27%)
Vapor	MPS/HPS	HPS	LPS/MPS	MPS

5.5 Conclusões

Dois exemplos de sistemas químicos, cujo os componentes foram separados via processo de destilação extrativa foram considerados a fim de avaliar a viabilidade do uso de DWC como configuração alternativa. A utilização de um procedimento de otimização que garante o ótimo global, juntamente com a constatação da influência do número de estágios sobre o desempenho do processo levou a conclusão que comparativos equivocados podem ser realizados beneficiando a escolha de uma ou outra configuração.

Para realização de um comparativo rigoroso entre configurações (CS e DWC), foi desenvolvido uma estratégia para a obtenção de uma DWC otimizada em termos operacionais e de *design*, simulada por meio de uma TCS-I sob o ponto de vista de equivalência de equilíbrio de estágios. Sob esse escopo, as DWC's ótimas obtidas tiveram um melhor desempenho energético, porém não um melhor desempenho econômico (menor TAC). De fato, a DWC reduz os custos energéticos, mas quantitativamente, essa redução depende de qual CS tomou-se como referencial.

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Capítulo 6 - Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Foram analisadas rigorosamente quatro abordagens de redução de energia para o processo de destilação extrativa: otimização, integração térmica, acoplamento térmico e, especificamente, colunas extrativas de parede dividida.

Em estudos comparativos com casos base da literatura, o procedimento de otimização utilizado neste trabalho encontrou resultados do TAC sempre inferiores. Ou seja, o procedimento com base no teor de solvente mostrou-se ser bem-sucedido na determinação do ótimo global para operação de CS e TCS. Neste sentido, a comparação entre pontos ótimos efetivos para CS e TCS mostra que, o uso do acoplamento térmico na destilação extrativa não resulta em redução de custos de até 30%, embora a literatura sugere que ele o faz.

Adicionalmente, a inclusão da integração térmica em CS e TCS levou à redução de TAC para todas as misturas sob investigação, quando comparada, com as sequências sem essa integração. Se já houver um CS em operação (o que é mais usual), é economicamente mais vantajoso pré-aquecer o azeotrópo com a corrente de reciclo da coluna de recuperação do que substituir a CS por um TCS.

Sob escopo de DWC, a equivalência em termos de estágio de equilíbrio entre TCS-I e DWC, e TCS-II e DWC garante a devida utilização de ambas as configurações com acoplamento térmico para simulação de uma DWC.

A estratégia para a obtenção de uma DWC otimizada (em termos operacionais e de *design*), e correspondente a uma TCS sob o ponto de vista de equilíbrio de estágios, levou a um comparativo criterioso entre configurações CS e DWC. As DWC's otimizadas obtidas, apesar de um melhor desempenho energético, não apresentaram um menor TAC. Esse resultado corrobora com os estudos mais atuais que, para destilação extrativa, a economia total para sistemas acoplados é limitada.

De acordo com a literatura consultada, a decisão sobre o tipo de configuração mais economicamente viável para uma aplicação industrial deve ser tomada com base nos seguintes fatores: qualidade do vapor requerido nos refeedores; tipo de solvente utilizado; e percentual de redução de energia. Entretanto, com base nos resultados deste trabalho, contra argumenta-se que não existem fatores determinantes pontuais para escolher da melhor configuração. Portanto, para assegurar a opção mais econômica em termos de custo total do processo e em termos de redução energética, deve-se proceder todo o procedimento de comparação rigorosa apresentado neste trabalho.

Como sugestões para trabalhos futuros propõe-se uma abordagem intrínseca do termo eficiência termodinâmica, a partir da avaliação de termos como perda exergética e déficit de entalpia, investigando a relação destes termos com o efeito *remixing* e com o TAC. Esta sugestão baseia-se no fato de que o termo “eficiência termodinâmica” é usado nas publicações sem comprovação e especificação de parâmetros analisados.

Outra sugestão para trabalhos futuros seria o estudo acerca das trocas térmicas em torno da parede dividida, mais especificamente sobre qual influência das trocas térmicas nos custos do processo de destilação extrativa. Na literatura, há restrições impostas com o uso de isolamento térmico da parede dividida, entretanto, os estudos são incipientes e não demonstrativos sobre a influência da troca térmica nos custos.

Alguns autores atribuem à complexidade no sistema de controle como uma das desvantagens das TCS e DWC. Em contrapartida, outros estudos afirmam obter melhorias nas propriedades de controlabilidade, e que as respostas em malha fechada são similares as obtidas pelo sistema convencional de destilação extrativa. Nesse sentido, para tentar afastar mais um questionamento sobre as configurações com acoplamento térmico, avaliações de dinâmica e propostas de sistemas de controles são sugestões a serem seguidas para a continuidade desse trabalho.

Referências

AGRAWAL, R.; FIDKOWSKI, Z. T. Are Thermally Coupled Distillation Columns Always Thermodynamically More Efficient for Ternary Distillations. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 37, pp. 3444 -3454, 1998.

AMMINUDIN K. A; SMITH R. Design and optimization of fully thermally coupled distillation columns. Part 2: application of dividing wall columns in retrofit. **Chemical Engineering Research Design**.v.79, pp. 716 -724, 2001.

ARIFIN, S.; CHIEN, I. Combined Preconcentrator/Recovery Column Design for Isopropyl Alcohol Dehydration Process. **Industrial and Engineering Chemistry Research**.v.46, pp. 2525 - 2543, 2008

ASPEN TECHNOLOGY, Inc. Aspen Plus User Guide: Rate-Based Distillation. 2014

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

BIEGLER, L. T.; GROSSMANN, I. E.; WESTERBERG, A. W. **Systematic methods of chemical process design**. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall PTR, 796p.1997.

BOSTON, J.F.; S.L. SULLIVAN, Jr. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. v.52, pp. 52–63. 1974.

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

BRAVO-BRAVO, C.; HERNÁNDEZ, J. G. S.; HERNÁNDEZ, S.; ANTONIO, C. G., PETRICIOLET A. B., RAMÍREZ A. B. Optimization of an Extractive Dividing Wall Column Using Genetic Algorithms. **20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering**, 2010b.

BRITO, R. P. Processo de destilação extrativa: modelagem dinâmica, simulação e avaliação de nova configuração. Campinas, 1997. 202 f. **Tese de Doutorado em Engenharia Química** – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

BRITO, K. D. Efeito do Teor de Solvente sobre o Custo Anual Total, Consumo Específico de Energia e Eficiência Termodinâmica na Obtenção de Etanol Anidro via Destilação Extrativa: Configurações Convencional e Termicamente Acoplada. Campina Grande, 2014. **Tese de Doutorado em Engenharia Química** – Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande.

CABALLERO, J. A.; GROSSMANN, I. E. Design of Distillation Sequences: From Conventional to Fully Thermally Coupled Systems. **Computers and Chemical Engineering**, v. 28, pp. 2307-2329, 2004.

- CABALLERO, J. A. Logic hybrid simulation-optimization algorithm for distillation design. **Computers & Chemical Engineering**. v. 72. pp. 284-299. 2015.
- DAI, X., YE, Q., QIN, J., YU, H., SUO, X., LI, R. Energy-Saving Dividing-Wall Column Design And Control For Benzene Extraction Distillation Via Mixed Entrainer. **Chemical Engineering and Processing**. v. 100, pp. 49-64, 2016.
- DEJANOVIC, I.; MATIJASEVIC, L. OLUJIC, Z. Dividing Wall Column – A Breakthrough towards Sustainable Distilling. **Chemical Engineering and Process**. v. 49, 559. 2010.
- DELGADO-DELGADO, R.D.; HERNÁNDEZ, S.; MUÑOZ, F. O.; HERNÁNDEZ, J. G.; MONTOYA, J. C. From Simulation Studies to Experimental Tests in a Reactive Dividing Wall Distillation Column. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, pp. 855-862, 2012.
- DELGADO-DELGADO, R.D.; BARROSO-MUÑOZ,F.O.; SEGOGIA-HERNÁNDEZ, J.G.; HERNÁNDEZ-ESCOTO,H.;CASTRO-MONTOYA, A.J.;RICO-RAMÍREZ, V. Multiple Steady States in Thermally Coupled Distillation Sequences: Revisiting the Design, Energy Optimization, and Control. **Industrial &Engineering Chemistry Research**. v.53. pp. 17515-17521. 2014a.
- DELGADO-DELGADO, R.; HERNÁNDEZ, S.; MUNOZ, F.O.B.; HERNÁNDEZ, J.G.S.; RAMÍREZ, V.R. **Some operational aspects and applications of dividing wall columns: energy requirements and carbon dioxide emissions**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2014b.
- DIAS, M. O. S.; MATEUS, F.A.D.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M.R.W.; ROSSELL, C.E.V. Anhydrous Bioethanol for Fuel and Chemicals – Evaluations of Alternative Distillations and Solvents. **18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering (Escape18)**, Lyon. Amsterdam: Elsevier, 2008.
- DIAS, M.; ENSINAS, A.; NEBRAC, S.; MACIEL, R.; ROSSELLA, C.; WOLF, M. Production of Bioethanol and Other Bio-based Materials from Sugarcane Bagasse: Integration to Conventional Bioethanol Production Process. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, pp. 1206-1216, 2009.
- DOUGLAS, J. M. **Conceptual Design of Chemical Processes**. 1. ed. [S.l.]: McGraw Hill, 1988.
- DUENAS, R. M.; GUERRA, R. G.; HERNÁNDEZ, J. G. S.; HERNÁNDEZ, S. Analysis of control properties of intensified distillation sequences: Reactive and extractive cases. **Chemical Engineering Research and Design**, v.89, pp. 2215-2227, 2011.
- EMTIR, M. M. K. Economic and Controllability Analysis of Energy-Integrated Distillation Schemes. **Tese de Doutorado, Budapest University of Technology And Economics**, 2002.
- ERRICO, M.; RONG, B.; TOLA, G.; SPANO, M. Optimal Synthesis of Distillation Systems for Bioethanol Separation. Part 1: Extractive Distillation with Simple Columns. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 52, pp. 1612–1619, 2013.

ERRICO, M.; RONG, B.G. Synthesis of new separation processes for bioethanol production by extractive distillation. **Separation and Purification Technology**. v. 96, pp. 58-67. 2012.

FAN, Z.; ZHANG, X.; CAI, W.; WANG, F. Design and Control of Extraction Distillation for Dehydration of Tetrahydrofuran. **Chemical Engineering Technology**. v.36, pp.829-839, 2013.

FIGUEIRÊDO, M. F.; GUEDES, B.P.; 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 and Design**, v.89, pp. 341-346, 2011.

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

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

FIGUEROA, J.E.J. Análise e otimização do processo de obtenção de etanol anidro, empregando líquidos iônicos. Campinas, 2011. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química- UNICAMP.

GADALLA, M.; JOBSON, M.; SMITH, R. Shortcut models for retrofit design os distillation columns. **Chemical Engineering Research and Design**, v.81, pp. 971-986, 2003.

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

GORAK, A.; SORENSEN, E. **Distillation Fundamentals and Principles**. 1. ed. Oxford, UK: Elsevier, 2014.

GRASSI, V.G. Process Design and Control of Extractive Distillation. Air Products an Chemicals, Inc. 1992 (LUYBEN, W.L. (ed), Practical Distillation Control. Van Nostrand Reinhold, 1992.

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

HERNÁNDEZ, S. Analysis of Energy-Efficient Complex Distillation Options to Purify Bioethanol. **Chemical Engineering and Technology**, v. 31, pp. 597-603, 2008.

HERNÁNDEZ, S.; HERNÁNDEZ, J. G.; RIVERA, M. P.; GUTIÉRREZ, C. A.; RAMÍREZ, A. B.; YESCAS, R. M. Analysis of Energy Consumption of Distillation Options to Obtain High Purity Bioethanol. **Bioethanol: Production, Benefits and Economics**, 1ed.,pp. 119-134, 2009.

- HUANG, S.; LI, W.; Li, Ye; MA, J.; SHEN, C.; XU, C. Process Assessment of Distillation Using Intermediate Entrainer: Conventional Sequences to the Corresponding Dividing-Wall Columns. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 55, pp.1655-1666, 2016
- JELINEK, J., **Computers and Chemical Engineering**. v.12, pp.195–198, 1988.
- KAIBEL, B.; JANSEN, H.; ZICH, E.; OLUJIC, Z. Unfixed dividing wall technology for packed and tray distillation columns, Distillation & Absorption, **Industrial Chemical Engineering**, London, England, pp.252-266, 2006.
- KISS, A.A.; J.J.; PRAGT, C.J.G. van STRIEN, Reactive dividing wall columns – how to get more with less resources? **Chemical Engineering Communications**.v. 196, pp. 1366-1374, 2009. KISS; REWARAD, 2011
- KISS, A.; SUSZWALAK A, D. Enhanced Bioethanol Dehydration by Extractive and Azeotropic Distillation in Dividing-Wall Columns **Separation and Purification Technology**, v 86, pp. 70-78, 2012.
- KISS, A. A.; BLIDEA, C. S. A control perspective on process intensification in dividing-wall columns. **Chemical Engineering and Processing**. v. 50, pp. 281-292, 2011.
- KISS, A.A. Novel applications of dividing-wall column technology to biofuel production process. 2013. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v.88. pp. 1387-1404. 2013.
- KISTER, H.Z. Distillation Design. McGraw-Hill. New York, USA.1edition. 1992
- KOTAI, B.; LANG, P.; MODLA, G., Batch Extractive Distillation as a Hybrid Process: Separation of Minimum Boiling Azeotropes, **Chemical Engineering Science**, v. 62, pp. 6816-6826, 2007.
- LEI, Z.; LI, C.; CHEN, B. Extractive Distillation: A Review. **Separation and purification reviews**, v.32, n.2, p.121-213, 2003.
- LING, H.; LUYBEN, W.L. Temperature Control of the BTX divided-wall column. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 49, pp. 189-203, 2009.
- LONG, N.V.D.; LEE, M. Optimal Retrofit Design of Extractive Distillation to Energy Efficient Thermally Coupled Distillation Scheme. **AIChE Journal**. v. 59, pp.1175-1182, 2013a.
- LONG, N.V.D.; LEE, M. Optimal retrofit of a side stream column to a dividing wall column for energy efficiency maximization. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 91, pp. 2291-2298, 2013b.
- LONG, N.V.D.; LEE, M. Review of Retrofitting Distillation Columns Using Thermally Coupled Distillation Sequences and Dividing Wall Columns to Improve Energy Efficiency. **Journal of Chemical Engineering of Japan**. v. 47, pp. 87-108, 2014.

- LUYBEN, W. (2013) Distillation design and control using aspen simulation. 2. ed. [S.l.]: Wiley.
- LUYBEN, W.L. Comparison of Extractive Distillation and Pressure-Swing Distillation for Acetone-Methanol Separation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v.47, pp. 2696-2707. 2008.
- LUYBEN, W.L. Comparison of Extractive Distillation and Pressure-Swing Distillation for Acetone/Chloroform Separation. **Computers and Chemical Engineering**. v. 50. pp. 1-7. 2012.
- LUYBEN, W.L. Improved design of an extractive distillation system with an intermediate-boiling solvent. **Separation and Purification Technology**. v. 156, pp. 336-347. 2015.
- LUYBEN, W.L. Control Comparison of Conventional and Thermally Coupled Ternary Extractive Distillation Process. **Chemical Engineering Research and Design**. 2016.
- LUYBEN, W. L.; CHIEN, I. C. **Design and Control of Distillation Systems for Separation Azeotropes**. New Jersey: Wiley, 2010.
- MÁRQUEZ, C.; SEGOVIA, J.; HERNÁNDEZ, S.; ERRICO, M.; RONG, R. Dynamic Behavior of Alternative Separation Processes for Ethanol Dehydration by Extractive Distillation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 52, pp 17554-17561, 2013.
- MEIRELLES, A.; WEISS, S.; HERFURTH, H. Ethanol dehydration by extractive distillation. **J. Chemical Technology & Biotechnology**. v. 58, pp. 181-188, 1992.
- MIDORI, S.; ZHENG, S.N.; YAMADA, I. Azeotropic distillation process with vertical divided-wall column. **Kagaku Kogaku Ronbunshu**. V. 27, pp. 756-760, 2001.
- MODLA, G. Energy Saving Methods for the Separation of a Minimum Boiling Point Azeotrope Using an Intermediate Entrainer. **Energy**, v. 50, pp. 103-109, 2013.
- MONRO, D.A. Fractionating apparatus and method of fractionation, US-Patent-No.2134882 (1938)
- MUELLER; I.; KENIG, E.Y. Reactive distillation in a dividing wall column ratebased modeling and simulation. **Industrial Chemistry Research**. v.46, pp. 3709-3719, 2007.
- OJEDA, M.;HERNÁNDEZ, J.; HERNÁNDEZ, S.; AGUIRRE, A.; KISS, A. Design and Optimization of an Ethanol Dehydration Process Using Stochastic Methods. **Separation and Purification Technology**. v. 105, pp. 90-97, 2013.
- PETLYUK, F. B.; PLATONOV, V. M.; SLAVINSKII, D. M. Thermodynamically Optimal Method For Separating Multicomponent Mixtures. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 5, p. 555-561, 1965.
- RUSSELL, R.A., **Chemical Engineering**. 90 (20), 53-59 (1983).

- SANGAL, V. K.; KUMAR, V.; MISHRA, I. M. Optimization of a divided wall column for the separation of c4-c6 normal paraffin mixture using box-behnken design. **Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly**, v.9, n.1, p.107–119, 2013.
- SCHULTZ, M.A.; O'BRIEN, D.E.; HOEHN, R.K.; LUEBKE, C.P.; STEWART, D.G. Innovative flowschemes using dividing wall columns. 16th European Symposium of Computer Aided Process Engineering, Elsevier, Garmish-Partenkirchen, Germany, pp. 695–700. 2006,
- SEADER, J. D., HENLEY, E. J., ROPER, D.K. **Separation Process Principles**. Third edition, New York: Wiley, 2011.
- HERNÁNDEZ, S.; HERNÁNDEZ, J. G.; RAMÍREZ, V. R. Thermodynamically Equivalent distillation Schemes to the Petlyuk Column for Ternary Mixtures. **Energy**, v. 31, p. 2176–2183, 2006.
- SMITH, J.; VAN NESS, H.; ABBOTT, M. **Introducción a la termodinámica en ingeniería química**. Editorial McGraw Hill Interamericana, Sexta edição, 2001.
- SUN, L.; WANG, Q.; LI, L.; ZHAI, J. LIU, YULIANG. Design and Control of Extractive Dividing Wall Column for Separating Benzene/Cyclohexane Mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 53, pp. 8120-8131, 2014.
- TAVAN, Y.; SHAHHOSSEINI, S.; HOSSEINI, S. Feed-Splitting Technique in the Extractive Distillation of CO₂ – Ethane Azeotropic Process. **Separation Purification Technology**. 2014.
- TORRES-ORTEGA, C.E.; SEGOVIA-HERNANDEZ, J.G.; HERNÁNDEZ, S.; HERNÁNDEZ, H.; BONILA-PETRICIOLET, A.; MAYA-YESCAS, R. **10th International Symposium on Process Systems Engineering**. 2009.
- TRIANAFYLLOU, C.; SMITH, R. The Design and Optimization of FullyThermally Coupled Distillation Columns. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**. v. 70, p. 118, 1992.
- TURTON, R.; BAILIE, R. C.; WHITING, W. B.; SHAEIWITZ, J. A.; BHATTACHARYYA, D. Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes. 2. ed. [S.l.]: Prentice Hall, 2003.
- TUTUTI-AVILA, S.; GUTIÉRREZ. A.J.; HAHN, J. Control analysis of an extractive dividing-wall column used for ethanol dehydration. **Chemical Engineering Processing**. v. 82, pp. 88-100. 2014.
- WANG, S.J.; YU, C.C.; HUANG.H.P. Plant-wide design and control of DMC synthesis process via reactive distillation and thermally coupled extractive distillation. **Computers and Chemical Engineering**. v. 34, pp. 361-373. 2010.
- WRIGHT, R.O. Fractionation apparatus, US Patent No. 2471134, 1949.
- WU, Y.C.; HSU, P.H.C.; CHIEN, I.L. Critical Assessment of the Energy-Saving Potential of an Extractive Dividing-Wall Column. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 52, pp. 5384-5399, 2013.

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

YEOMANS, H.; GROSSMANN, I. Optimal design of complex distillation column using rigorous tray-by-tray disjunctive programming models. **Industrial & Engineering Chemical Research**, v. 39, n. 11, pp. 4326-4335, 2000.

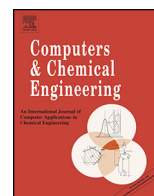
YILDIRIM, O.; KISS, A.; KENING, E. Dividing Wall Columns in Chemical Process Industry: A Review on Current Activities. **Separation and Purification Technology**. v. 80, pp. 403-417, 2011.

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

APÊNDICE

APÊNDICE

Artigo publicado na Revista *Computers & Chemical Engineering*.



Economic evaluation of energy saving alternatives in extractive distillation process



K.D. Brito, G.M. Cordeiro, M.F. Figueirêdo, L.G.S. Vasconcelos, R.P. Brito*

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 February 2016
Received in revised form 30 May 2016
Accepted 18 June 2016
Available online 27 June 2016

Keywords:

Extractive distillation
Optimization
Thermal integration and thermal coupling
Energy saving

ABSTRACT

Until now, there has not been consensus about the superiority of thermally coupled sequence over the conventional sequence in the extractive distillation process. In this sense, the main goal of this paper is to analyze three approaches for saving energy in the extractive distillation process: optimization, thermal integration and thermal coupling. Three azeotropic mixtures were investigated: ethanol and water (M1); tetrahydrofuran and water (M2); and acetone and methanol (M3). The solvents were ethylene glycol for M1 and M2, and water for M3. The results are shown in terms of the total annual cost (TAC) and specific energy consumption (SEC), and revealed that a thermally coupled extractive distillation sequence with a side rectifier did not always present the best results. Taking the case studies from literature as a starting point (without thermal integration), the optimization procedure used in this work found that TACs are always lower. The inclusion of thermal integration in configurations led to reducing TAC for all mixtures under investigation when compared to the sequences without this integration. When comparing two modifications in the layout of extractive distillation, it can be seen that it is more advantageous to use the preheating of the azeotropic feed with the recycle stream from the recovery column of the conventional sequence than using a thermally coupled sequence.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Even though the first distillation column was designed as long ago as 1813 (Gorak and Sorensen, 2014), these devices still account for more than 90% of all separations. Furthermore, they consume about 3% of the total energy consumption in the United States, which corresponds to 2.87×10^{18} J per year. Capital investment in these distillation systems reaches about \$8 billion USD (Caballero, 2015).

As to the separation of mixtures which include azeotropes or close boiling components, energy consumption is even more critical. Methods such as extractive or azeotropic distillation, pressure swing, pervaporation and hybrid methods (a combination of the previous ones) have been used to perform these separations. However, until now, extractive distillation is still the best choice for use on an industrial scale (Márquez et al., 2013).

The major intrinsic obstacles to this process are related to the high energy consumption and the large space for possible solutions. This latter problem is a result of two additional decision variables:

the solvent feed and the stage at which the solvent should be introduced. Several studies have been published in the last 30 or so years to overcome these obstacles, among which are: how to choose the most appropriate solvent, the best operating point and the best design.

As for finding the best operating point, the literature reports the use of simulators, graphical methods, sensitivity analysis, optimization techniques, heuristic and stochastic methods (Lynn and Hanson, 1986; Meirelles et al., 1992; Bruggemann and Marquardt, 2004; Gil et al., 2008; Utaiwan et al., 2008; Czuczaiia et al., 2008; Emhamed et al., 2008; Kossack et al., 2008; Bravo et al., 2010; Figueirêdo et al., 2011; Duenas et al., 2011; Lastari et al., 2012; Bessa et al., 2012; Shirsat et al., 2013; Ojeda et al., 2013).

Beyond the two strategies used with the aim of reducing energy consumption by extractive distillation (process optimization and thermal integration procedure), the process intensification technique, such as the use of divided wall column (DWC) and thermal coupling of columns (TCS), is considered by several researchers as the most promising alternative to reduce the energy consumption of distillation processes, which can be extended to the extractive distillation process (Hernández, 2008; Bravo et al., 2010; Wang et al., 2010; Duenas et al., 2011; Errico and Rong, 2012; Kiss and Suszwalak, 2012; Long and Lee, 2013b; Xia et al., 2012; Modla, 2013; Tututi-Avila et al., 2014). These alternative configurations

* Corresponding author.

E-mail addresses: romildo.brito@ufcg.edu.br, brito.romildo@outlook.com (R.P. Brito).

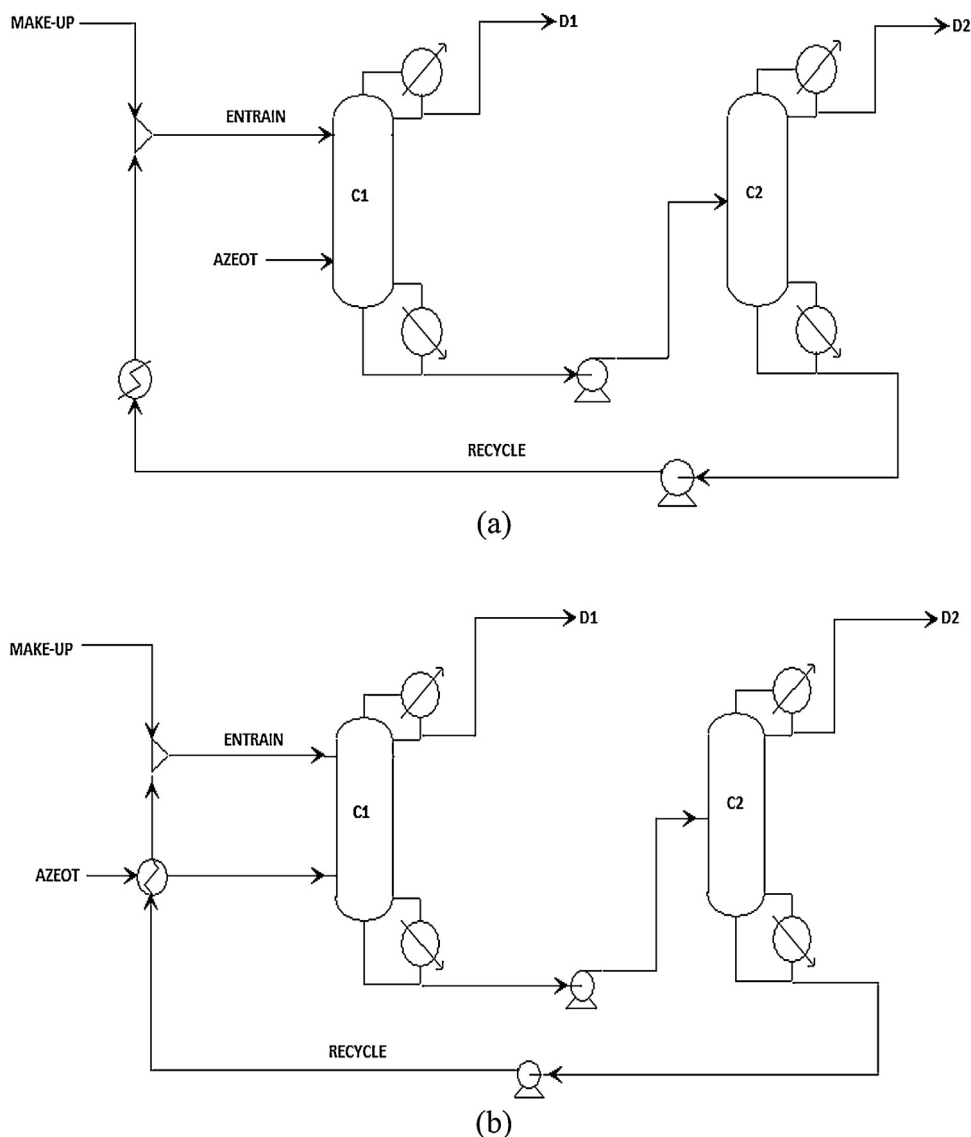


Fig. 1. Conventional extractive distillation sequence: (a) without thermal integration (CS-) and (b) with thermal integration (CS+).

aim to reduce the number of reboilers and/or condensers of distillation columns by using vapor streams and/or liquid, which can result in up to 30% reductions in energy consumption (Triantafyllou and Smith, 1992; Gutiérrez-Guerra et al., 2009; Kiss and Suszwalak, 2012). Some researchers also suggest thermal coupling adaptations (retrofit) in existing hardware (Long and Lee, 2014).

2. Problem definition

The use of thermal coupling is still questionable and there is no potential consensus regarding the reduction of total costs for extractive distillation systems. The work of Wu et al. (2013) put in question if thermal coupling is, in fact, the best option to reduce costs of the extractive distillation process, since for certain chemical systems, higher TAC values were observed in TCS and DWC when compared to conventional sequences, even with a reduction in reboiler heat duty. The authors reported the necessity of using high boiling point solvent in the extractive distillation process as the main reason, which requires high pressure steam in a solvent recovery column.

Sun et al. (2014) also agree that despite being a promising technology for reducing energy use, TCS and DWC have limited energy

savings potential. The results obtained by these authors show that a reduction in reboiler heat duty does not necessarily imply in a decrease or a proportional decrease in terms of TAC. Therefore, in addition to the total heat duty, the cost with steam and TAC should be carefully checked in the design of thermally coupled sequence.

Recently, Figueirêdo et al. (2015a,b) included a new parameter to evaluate the extractive distillation process; the solvent content. This parameter corresponds to the solvent liquid composition of its feed stage. Specifying the number of stages of each column, the authors proposed a systematic procedure that makes use of this parameter to find the range of all possible solutions, which necessarily includes the global optimum point of operation. The evaluation of solvent content simultaneously considers two variables that dictate the feasibility of separation and the costs of extractive distillation process: the reflux ratio (R) of the extractive column and the solvent flowrate (S).

In addition to the optimization procedure, Figueirêdo et al. (2015b) used the preheating of the azeotrope feed stream by the heat integration with the bottom stream of the recovery column. This change resulted in reducing specific energy consumption (SEC) by 17.9% and the total annual cost (TAC) by 21.9%, compared to the configuration without thermal integration.

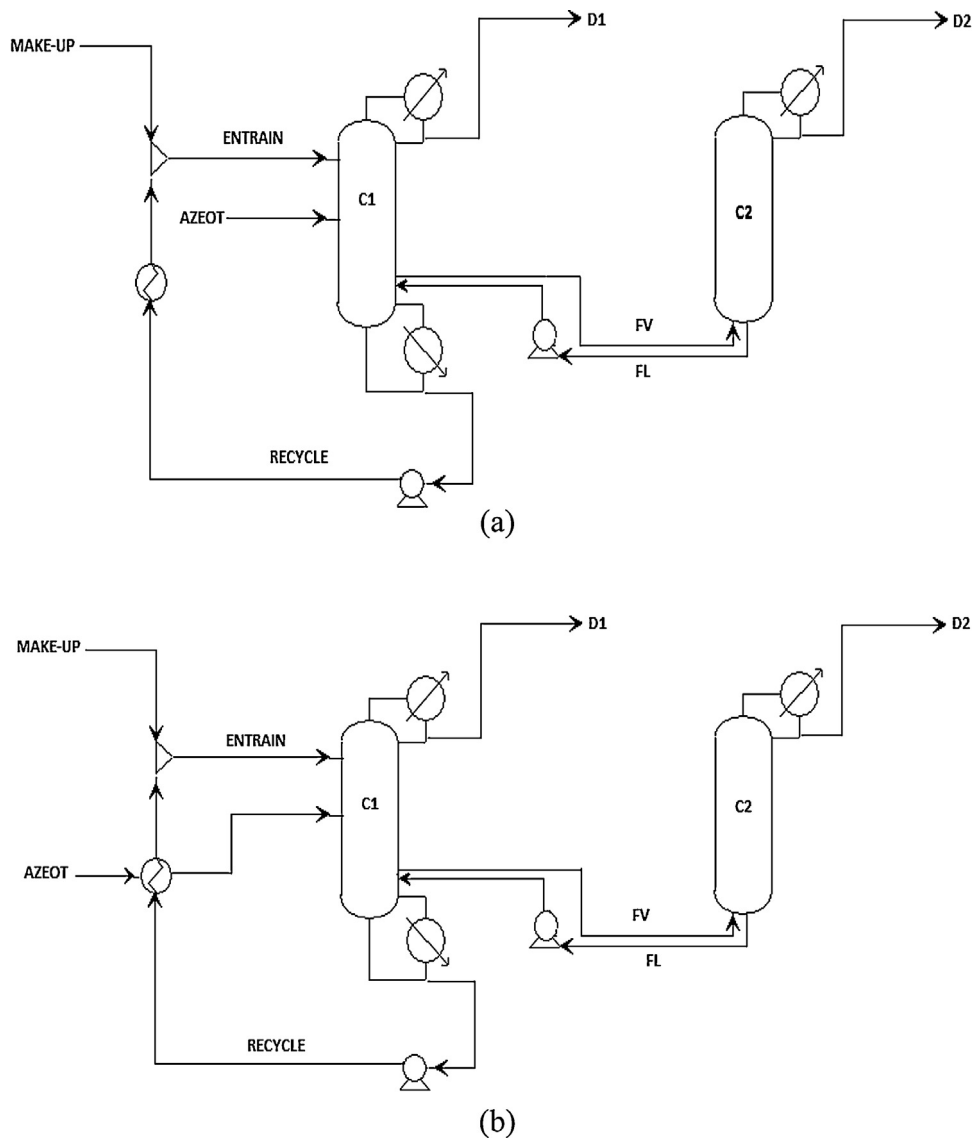


Fig. 2. Thermally coupled extractive distillation sequence with a side rectifier: (a) without thermal integration (TCS-) and (b) with thermal integration (TCS+).

In this sense, in order to rigorously assess the use of thermal coupling in the process of extractive distillation, the main goal of this paper is to analyze three energy reduction approaches: optimization (Figueirêdo et al., 2015a,b), thermal integration and thermal coupling. In addition, these three strategies are concatenated in order to reduce the SEC and TAC. Four configurations were investigated: two conventional sequences and two thermally coupled sequences, in which each type of sequence (conventional and coupled) has one thermal integration. Because we are comparing real optimum points of operation (global optimum), this paper aims to elucidate a little more about the performance of studied sequences.

To increase the reliability of conclusions, this paper investigated three azeotropic mixtures: ethanol and water (M1); tetrahydrofuran (THF) and water (M2); and acetone and methanol (M3). The solvents were ethylene glycol for M1 and M2, and water for M3.

3. Modeling, simulation and optimization

The configurations under investigation are shown in Figs. 1 and 2. The conventional sequence without heat integration (CS-) is shown in 1a, while 2a shows the thermally coupled sequence with a side rectifier without heat integration (TCS-).

Conventional and coupled sequences with thermal integration (CS+ and TCS+) are shown in Figs. 1b and 2b, respectively.

The conventional sequence (CS) has two columns, one extractive column (C1) and one recovery column (C2), for each of which there is a reboiler and a condenser. The azeotropic mixture and the solvent feed are fed in column C1. The most volatile component exits at the top of C1. The bottom product of C1 feeds column C2, where the solvent is separated from the intermediate component and recycled back to C1. Since a small amount of solvent is wasted in both top products (D1 and D2), there must be a make-up stream to replace lost solvent.

The TCS discussed in this paper refers to partial thermal coupling in which the reboiler is removed from the recovery column. This is one of the most studied types of sequence in the literature for extractive distillation purposes (Gutiérrez-Guerra et al., 2009; Long and Lee, 2013a; Tututi-Avila et al., 2014).

The TCS is obtained by a thermal connection, which eliminates the reboiler of column C2 in CS. According to Gutiérrez-Guerra et al. (2009) the stripping section of column C2 should be transferred to C1, or in other words, the size of the extractive column will increase. To take advantage of columns in operation, Long and Lee (2013a) suggest maintaining the same number of stages in each column.

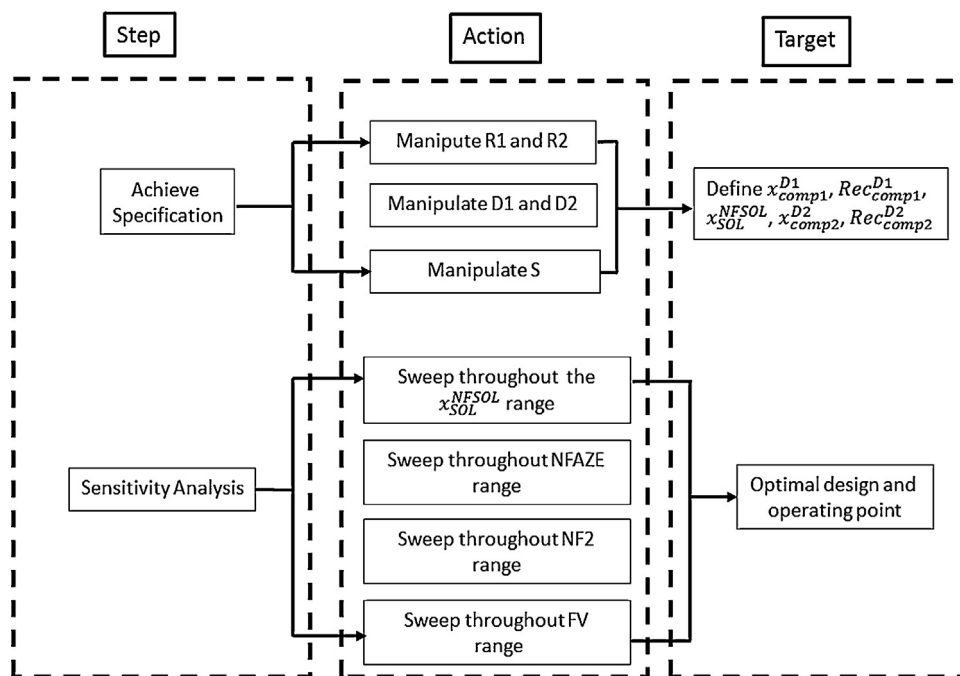


Fig. 3. Main steps of the approach search for the global optimum.

Thus, in this paper, the TCS design was obtained in accordance with Gutiérrez-Guerra et al. (2009) or Long and Lee (2013a).

The thermal integration included in the sequences of Figs. 1b and 2b takes advantage of the high energy content of the recycle stream that essentially consists of the component with the highest boiling point. Therefore, this energy is used to heat the azeotrope stream, which results in savings in duty that would be required by the extractive column reboiler.

It is worth noting that the paper published by Gutiérrez-Guerra et al. (2009) does not include the recycle stream, which is an essential feature of a complete extractive distillation process. If the recovery column and the solvent recycle stream are included in the problem formulation, the challenge is even greater; savings in the extractive column can result in higher energy consumption in the recovery column (Gorak and Schoenmakers, 2014). Thus, the optimal scenario of an isolated extractive column may be different when the entire process is considered.

The flowsheets shown in Figs. 1 and 2 were simulated using Aspen®, with the Radfrac® routine. To represent vapor-liquid equilibrium (VLE), the thermodynamic model was the same found in the consulted literature. To calculate the activity coefficient of M1 and M2, the NRTL thermodynamic model was used, while UNIQUAC was chosen for M3. The fugacity coefficient of all three mixtures was calculated using the Redlich-Kwong Equation.

The search for the global optimum point of operation in this study is based on Figueirêdo et al. (2015a). In the first step, the solvent content and desired product specifications are obtained. For the extractive column (C1) of CS and TCS, the constraints considered were the purity of the more volatile component at the top of the column (x_{comp1}^{D1}), its fractional recovery (Rec_{comp1}^{D1}) and the solvent content in the solvent feed stage (x_{SOL}^{NFSOL}). For the recovery column (C2) of CS, the constraints were the purity of the intermediate component at the top of the column (x_{comp2}^{D2}) and its fractional recovery (Rec_{comp2}^{D2}). To ensure that the specifications of C1 will be maintained, the reflux ratio (R1), the solvent feed (S) and the distillate flowrate (D1) were chosen as manipulated variables. As for C2, the manipulated variables were the reflux ratio (R2) and the distillate flowrate (D2) of the conventional sequence. With regard

to the coupled sequence and due to the absence of the reboiler, the degree of freedom of C2 decreases and only one restriction is necessary, namely, the purity of the intermediate component at the top of the column (x_{comp2}^{D2}); in this case, the reflux ratio (R2) was the manipulated variable.

In the second step, a sensitivity analysis is carried out to scan the following variables: the solvent content in C1 (x_{SOL}^{NFSOL}), the position of the azeotrope feed stage (NFAZE), the position of the feed stage in C2 (NF2) relative to CS and, for TCS, the vapor flowrate (VF) of the side stream. The interval for conducting a sensitivity analysis of these variables was defined based on the convergence of simulations, which depends on compliance with the restrictions laid down for each column.

Fig. 3 illustrates the steps of the optimization procedure used in this paper. More details can be found in Figueirêdo et al. (2015a,b).

The optimization criterion was the minimization of TAC, which is defined as the sum of the annual capital cost and utility cost. Annual capital cost is assumed to be the capital investment divided by a payback period. The equations for calculating the TAC were obtained from Luyben and Chien (2010) and Turton et al. (2003). The diameters of the columns can vary in each case of the sensitivity analysis and this information is essential for calculating the TAC. To compute the costs of utilities, the decision on which type of steam to use in the reboiler is based on the difference between the temperature of the steam and the process fluid, which should be at least 10°C (Wu et al., 2013).

The use of this systematic procedure generates a matrix where each row is a combination of variables that resulted from the scan (x_{SOL}^{NFSOL} , NFAZE, NF2, FV) and each column of this matrix gives the response of the desired variables (R1, R2, S, D1, D2, SEC and TAC, etc.). In doing this, the global optimum point of operation of the process that results in the lowest TAC and SEC can be identified.

4. Case studies

Three mixtures (M1–M3) were considered for each flowsheet investigated, which gives a total of twelve cases. The starting point of all simulations was the conventional sequence. In addition, the

Table 1
Main values for base case for M1.

Parameter	Configuration			
	CS		TCS	
	C1	C2	C1	C2
Number of stages	17	19	21	17
Pressure (atm)	1	1	1	1
Azeotrope feed flowrate (kmol/h)	45.36	–	45.36	–
Feed stage solvent	4	–	3	–
Interconnection stage	–	–	17	17
Azeotrope feed temperature (K)	351	–	351	–
Mole fraction of ETOH in the azeotrope feed	0.84	–	0.84	–
Mole fraction of EG in the make-up stream	1.0	–	1.0	–

Data collected from Tututi-Avila et al. (2014).

initial data (number of stages, pressure, temperature, composition and flowrate) were based on studies in the literature.

To ensure a strict comparison between the results obtained by this work and the results in the literature, the purity specifications of products were maintained on the same basis as were found in the consulted literature, as well as the type and price of steam used in reboilers and its payback period. Some of the information necessary for simulations in this study were not readily available in papers that were used as the starting point, for example, the fractional recovery. In this case, we reproduced all these simulations exactly as the authors suggested. In doing this, we were able to collect the missing data.

To clarify the notations used in this work, CS and TCS (without the “–” or “+” sign) always refer to the literature cases (which were used for comparison purposes, in terms of TAC and SEC). On the other hand, all the cases simulated by the authors of the present paper are mentioned with an acronym with a “–” or “+” sign; for example, CS–, CS+, TCS– or TCS+. The “–” means that there is no thermal integration and “+” means that the thermal integration is present. Besides that, the optimization procedure was applied using the solvent content in all the sequences represented by acronyms with a sign (“–” or “+”). The cases considered as the starting point used other optimization procedures.

4.1. Ethanol/water/ethyleneglycol mixture (M1)

An ethanol-water mixture has a minimum-boiling azeotrope at 78 °C and 1 atm, with a molar composition of 89% ethanol. The solvent most commonly used to break this azeotrope is ethylene glycol (Knapp and Doherty, 1992; Meirelles et al., 1992; Dias et al., 2008; Bastidas et al., 2010; Kiss and Suszwalak, 2012; Errico and Rong, 2012; Ojeda et al., 2013). Almost pure ethanol and water exits at the top of columns C1 and C2, respectively, while pure ethylene glycol must be recycled to the beginning of the process. The design and operating conditions were based on the paper by Tututi-Avila et al. (2014), as shown in Table 1. For both configurations (CS and TCS), the purity and fractional recovery of ethanol obtained at the top of C1 were 99.5 wt% and 99.99 mol%, respectively. The same specifications were used for the water in C2 in CS (and only the same purity for C2 in TCS). To estimate the TAC, a 10-year payback and high-pressure steam (\$9.88/GJ) in the reboilers of all sequences were considered (Tututi-Avila et al., 2014).

Fig. 4 shows a part of the results obtained for simulations of CS– (Fig. 5), after the optimization procedure; the complete matrix has 49 rows. In case 1–7, only the feed stage of column C2 is varied, and for cases 8–16, solvent content now assumes a value of 0.55 and feed stage of column C2 is again varied, and so on. The number of columns for this matrix of results only depends on how much information you need to know. The uncertainty interval in which x_{SOL}^{NFSOL} , NFAZE and NF2 were varied only depend on the convergence of

Table 2
Comparative results for the sequences under investigation (M1).

Parameter	Literature ^a	CS–	CS+	Literature ^a	TCS–	TCS+
	CS			TCS		
SEC (kW/kmol)	29.86	23.05	18.30	26.05	23.97	18.03
TAC (10 ⁵ \$/year)	3.782	2.949	2.390	3.312	3.080	2.31

^a Tututi-Avila et al. (2014).

mass and energy balance. The case which indicated the lowest TAC and SEC were chosen as the best point of operation, as highlighted in row 31.

The optimal values of the main variables that resulted in the minimum TAC and SEC are shown in Figs. 5–8.

In comparing the above result with the literature considered as a base case (Tututi-Avila et al., 2014), it was observed that there was a 22% decrease in TAC and SEC, taking into account the CS– (Fig. 5). As for TCS– (Fig. 6), the reduction was 8% and 7% for SEC and TAC, respectively. Furthermore, the result of this work diverges from the research that was the starting point, which points out that TCS is more profitable than CS; in this work, CS– provides improvements of around 4% for TAC and SEC in comparison to TCS–. These results indicate that successfully finding the best operating points occurs when the optimization procedure by Figueirêdo et al. (2015a) is used.

Taking Table 1 as a starting point, the azeotrope feed was thermally integrated with the recycle stream for both configurations (Figs. 7 and 8). The best choice in terms of SEC and TAC was TCS+ (Fig. 8). However, the improvement was quite small with respect to CS+ (Fig. 7) (1.5% and 3.3% for SEC and TAC, respectively). Hence, it can be considered that these two configurations have the same performance.

The thermal integration in CS+ was enough to decrease SEC by approximately 20.6% and TAC by 19%, in contrast to CS–. In TCS+, this reduction was nearly 24.8% for SEC and 25% for TAC, in comparison to TCS–. Thus, note that regardless of the configuration chosen, the use of thermal integration results in energy savings in both SEC and TAC.

Table 2 presents a summary for both literature results and the four evaluated configurations (Figs. 5–8).

4.2. Tetrahydrofuran/water/ethylene glycol mixture (M2)

Tetrahydrofuran (THF) forms a minimum-boiling azeotrope with water, with a composition of 95.09 wt% and 1 atm, and it can be broken using ethylene glycol as solvent. THF and water are the top products of columns C1 and C2, respectively. Data from Fan et al. (2013) were the starting point for this case study. They only explored the CS of extractive distillation. Therefore, the layout of stages for the TCS was obtained from CS, using recommendations suggested by Gutiérrez-Guerra et al. (2009). The initial data of each configuration are shown in Table 3.

For CS and TCS, the specifications of C1 were 99.9 wt% and 99.94 wt% for purity and fractional recovery of THF, respectively. For C2, these values were 99.4 wt% (value for CS and TCS) and 99.5 wt% (only for CS), respectively. Medium-pressure steam (\$14.19/GJ) was used in C1, while C2 used high-pressure steam (\$17.7/GJ). In TCS, only high-pressure steam was used. A 3-year payback was set (Fan et al., 2013). The optimal results for the response variables that led to minimum SEC and TAC are shown in Figs. 9–12.

TCS– (Fig. 10) shows that SEC and TAC are, respectively, 9.7% and 22% higher than they are for CS– (Fig. 9). Comparing CS of the literature taken as a base case with CS–, the results from this study showed SEC and TAC of CS– were reduced by 19.8% and 43.6%, respectively.

Case	xEG	NFAZE	NF2	TAC	SEC	S	R1	R2	D1	D2	QR1	QR2	DC1	DC2
--	--	--	--	\$/year	kW/kmol	kmol/h	--	--	kmol/h	kmol/h	kW	kW	m	m
1	0.5	10	6	324263	25.43	24.58	0.77	0.31	38,58	6.78	807.96	160.99	0.70	0.33
2	0.5	10	7	324129	25.42	24.58	0.77	0.31	38,58	6.78	807.97	160.58	0.70	0.33
3	0.5	10	8	323961	25.41	24.56	0.77	0.31	38,58	6.78	807.57	160.47	0.70	0.33
4	0.5	10	9	324157	25.42	24.59	0.77	0.31	38,58	6.78	808.04	160.6	0.70	0.33
5	0.5	10	10	324118	25.42	24.56	0.77	0.31	38,58	6.78	807.66	160.84	0.70	0.33
6	0.5	10	11	324683	25.46	24.59	0.77	0.33	38,58	6.78	808.05	162.16	0.70	0.33
7	0.5	10	12	326225	25.59	24.59	0.77	0.39	38,58	6.78	808.04	166.76	0.70	0.33
...														
31	0.7	10	8	294940	23.05	32.27	0.44	0.41	38.58	6.79	699.44	178.65	0.63	0.35
...														
49	0.8	10	12	312106	24.4	42.76	0.34	0.95	38.56	6.81	698.42	231.35	0.61	0.4

Fig. 4. Example of a matrix of results obtained for CS-.

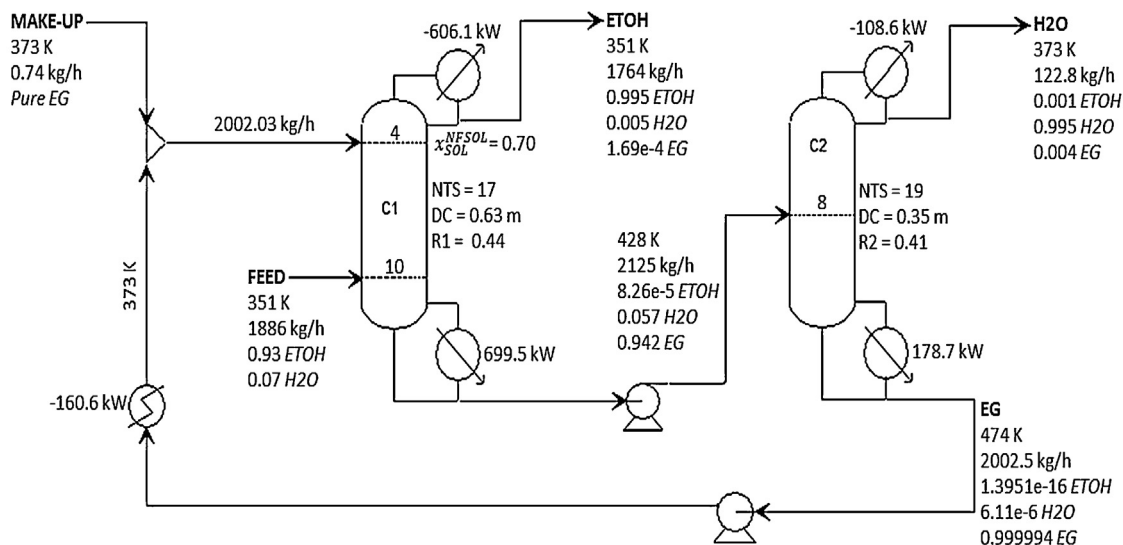


Fig. 5. Optimal results for M1 for conventional extractive distillation sequence without thermal integration (CS-).

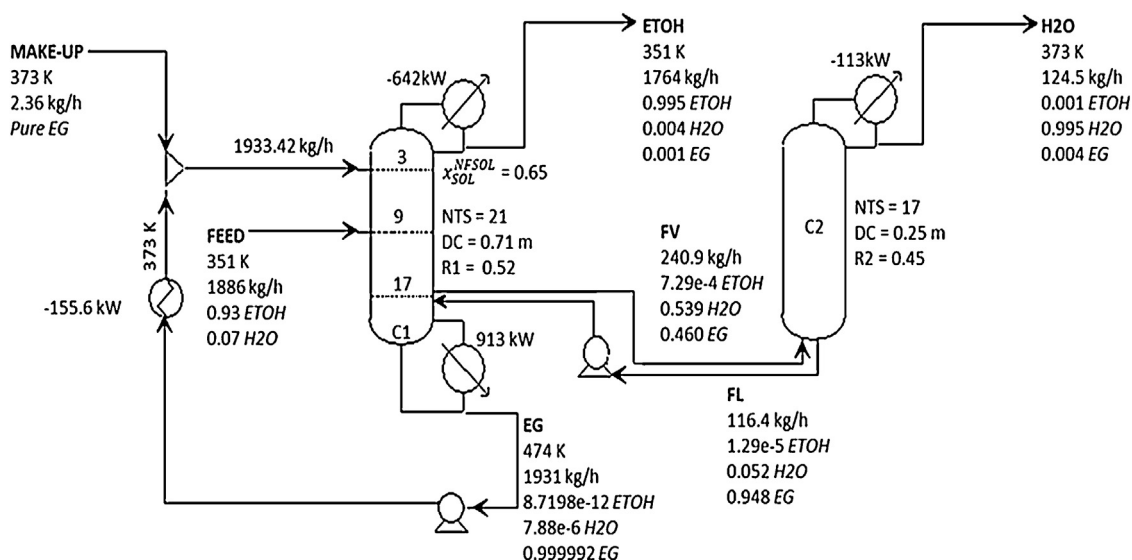


Fig. 6. Optimal results for M1 for thermally coupled extractive distillation sequence without thermal integration (TCS-).

After thermal integration, CS+ (Fig. 11) shows SEC and TAC are, respectively, 18.2% and 12.4% lower than CS-. In TCS+ (Fig. 12), heat integration resulted in a SEC saving of 23.8% and of 21.6% for TAC compared to TCS-. As in the previous case study, including thermal

integration is also advantageous from the point of view of SEC and TAC.

Table 4 shows the comparative results for minimum SEC and TAC after including thermal integration in the flowsheets. Given

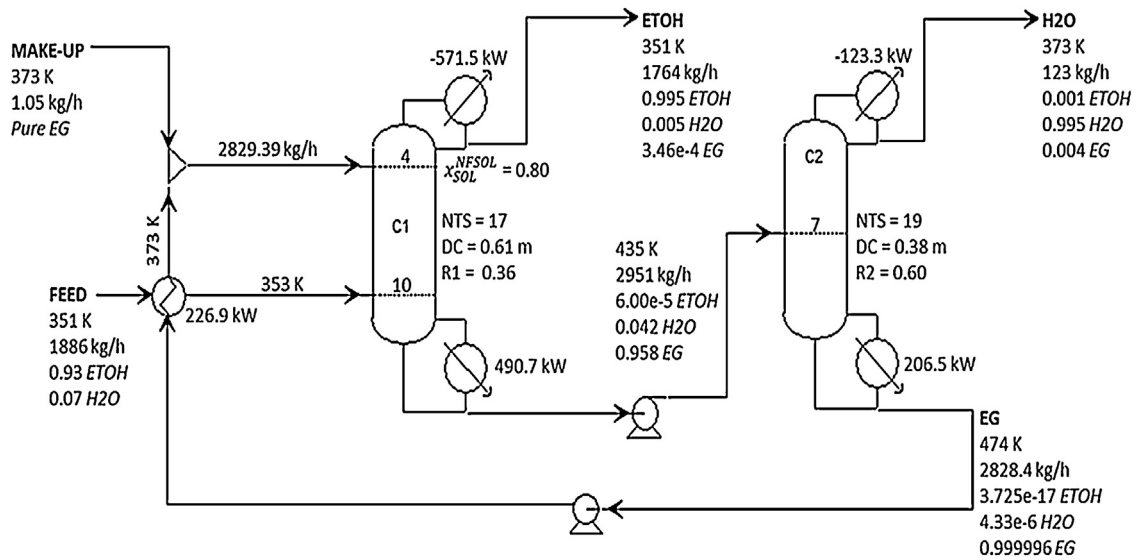


Fig. 7. Optimal results for M1 for conventional extractive distillation sequence with thermal integration (CS+).

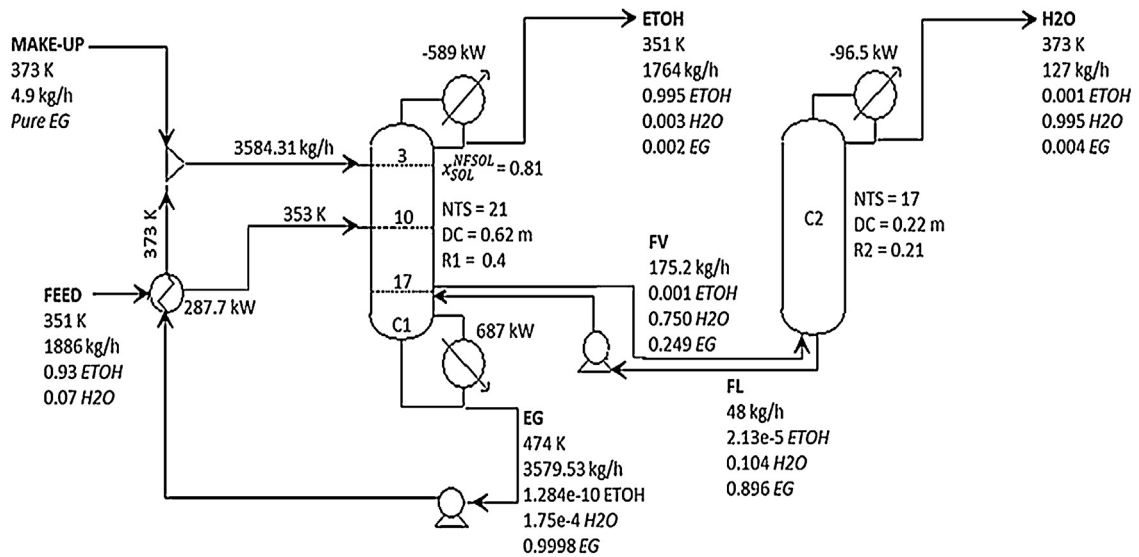


Fig. 8. Optimal results for M1 for thermally coupled extractive distillation sequence with thermal integration (TCS+).

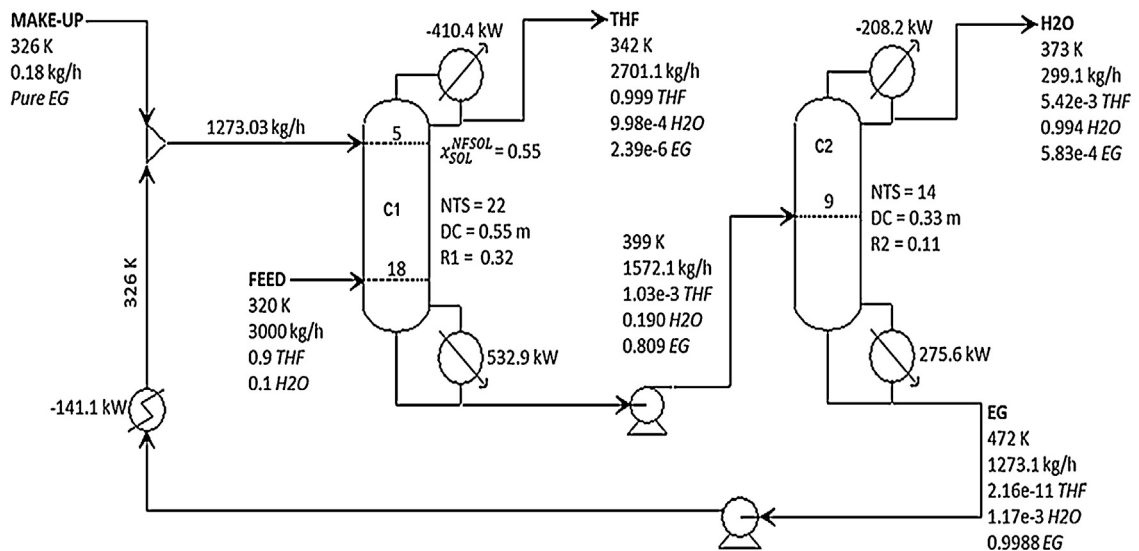


Fig. 9. Optimal results for M2 for conventional extractive distillation sequence without thermal integration (CS-).

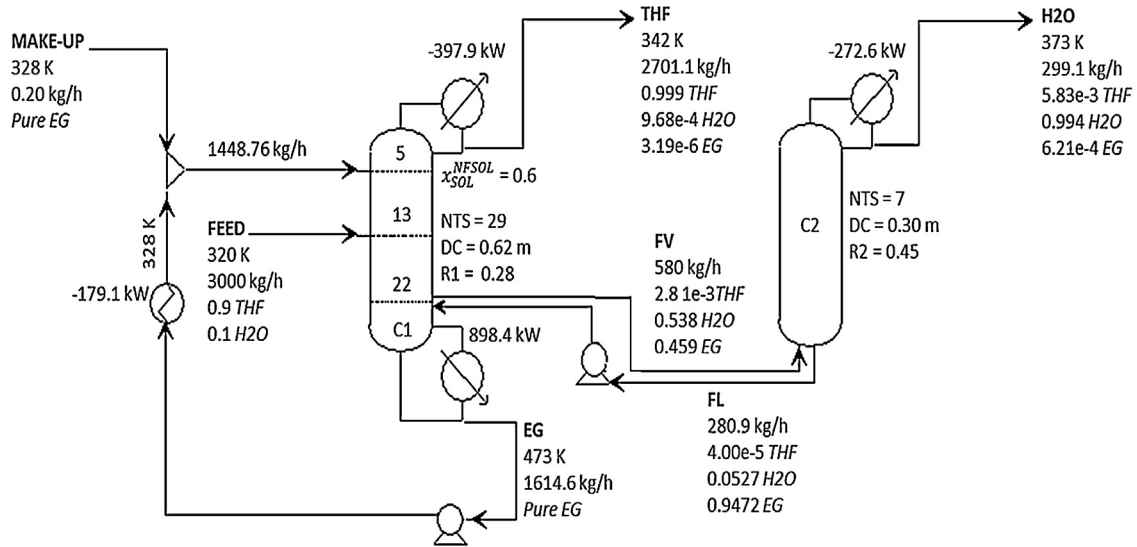


Fig. 10. Optimal results for M2 for thermally coupled extractive distillation sequence without thermal integration (TCS-).

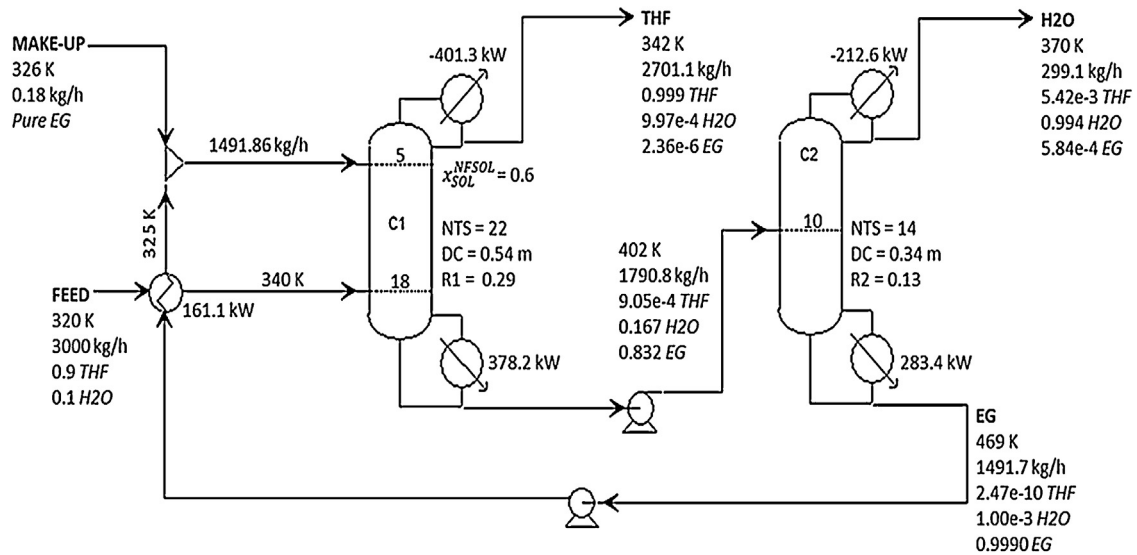


Fig. 11. Optimal results for M2 for conventional extractive distillation sequence with thermal integration (CS+).

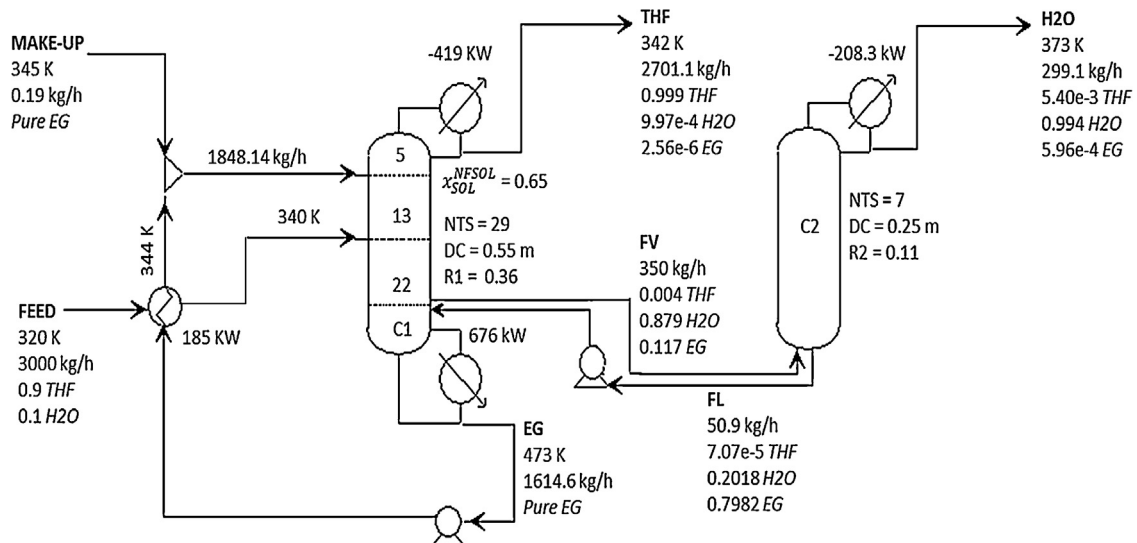


Fig. 12. Optimal results for M2 for thermally coupled extractive distillation sequence with thermal integration (TCS+).

Table 3
Main values for base case for M2.

Parameter	Configuration			
	CS		TCS	
	C1	C2	C1	C2
Number of stages	22	14	29	7
Pressure (atm)	1.1	1.1	1.1	1.1
Azeotrope feed flowrate (kg/h)	3000	–	3000	–
Feed stage solvent	5	–	4	–
Interconnection stage	–	–	22	7
Azeotrope feed temperature (K)	320	–	320	–
Mass fraction of THF in the azeotrope feed	0.9	–	0.9	–
Mass fraction of EG in the make-up stream	1.0	–	1.0	–

Data collected from Fan et al. (2013).

Table 4
Comparative results for the configurations under investigation (M2).

Parameter	Literature ^a CS	CS-	CS+	Literature ^a TCS	TCS-	TCS+
SEC (kW/kmol)	26.94	21.604	17.673	–	23.710	18.060
TAC(10 ⁵ \$/year)	8.55	4.818	4.221	–	5.878	4.610

^a Fan et al. (2013).**Table 5**
Main values for base case for M3.

Parameter	Configuration			
	CS		TCS	
	C1	C2	C1	C2
Number of stages	57	26	57	26
Pressure (atm)	1	1	1	1
Azeotrope feed flowrate, kmol/h	540	–	540	–
Feed stage solvent	25	–	25	–
Interconnection stage	–	–	51	26
Azeotrope feed temperature, K	320	–	320	–
Mole fraction of acetone in the azeotrope feed	0.5	–	0.5	–
Mole fraction of water in the make-up stream	1.0	–	1.0	–

Data collected from Luyben (2008) and Long and Lee (2013).

these parameters, the best choice to perform this separation was the CS+ (Fig. 11). Note that there is no value for TAC and SEC in the literature for TCS, as until now, this mixture was not yet investigated using thermal coupling.

4.3. Acetone/methanol/water mixture (M3)

At atmospheric pressure, 328 K and 79.07 mol% of acetone, this component forms a minimum-boiling azeotrope with methanol. When extractive distillation of CS is used to break the azeotrope, acetone and methanol are the top products of C1 and C2, respectively. The design and operational parameters of the CS and TCS are based on Luyben (2008) and Long and Lee (2013a), respectively. According to Table 5, Long and Lee (2013a) maintained the sizes of both columns in relation to the CS and this arrangement of stages differs from that suggested by Gutiérrez-Guerra et al. (2009) for TCS.

For both CS and TCS, the purity and fractional recovery of acetone for C1 were 99.4 and 99.66mol%, respectively. For C2 of CS, these values for methanol were 99.5 and 99.8mol%, respectively. As for TCS, the purity of methanol at the top of C2 was 99.5mol%. For all reboilers in both sequences, low-steam pressure (\$4.7/GJ) was used. A 3-year payback was set (Luyben, 2008). Figs. 13–16 show the optimal results for minimum TAC and SEC.

The TCS- (Fig. 14) shows improvements of around 4% for both SEC and TAC, compared to CS- (Fig. 13). Long and Lee (2013a) concluded that TCS consumed 31% less energy than CS. Although the

Table 6
Comparative results for the configurations under investigation (M3).

Sequence	Literature ^a CS	CS-	CS+	Literature ^b TCS	TCS-	TCS+
SEC (kW/kmol)	68.75	59.32	56.17	61.41	56.79	53.05
TAC (10 ⁶ /year)	3.75	3.338	3.196	3.45 ^c	3.204	3.037

^a Luyben (2008).^b Long and Lee (2013a).^c TAC calculated by this study (TAC was not computed by Long and Lee (2013a)).**Table 7**
Comparison of the different configurations and mixtures under investigation.

Mixture	Parameter	Configurations			
		CS-	CS+	TCS-	TCS+
M1	Lower TAC (\$/year)				x
M2			x		
M3					x

conclusion from this study is the same as that made by Long and Lee (2013a), there is a discrepancy between the results. The explanation for this may be that these authors did not use the real global optimum of each configuration to make a strict comparison. As mentioned earlier, making a comparison between true global optimums is an important feature of the optimization procedure used in this paper.

Now, in comparing the CS- results obtained using the optimization procedure with those obtained by Luyben (2008), this work shows SEC and TAC of CS- were around 13.7% and 11% lower, respectively. Similarly, TCS of Long and Lee (2013a) report SEC and TAC were around 7% higher than that obtained in this study (see Table 6).

Preheating in CS+ reduced SEC by 5.3% and TAC by 4.2%, with respect to CS-. In TCS+, these savings were 6.6% for SEC and 5.2% for TAC, considering TCS-. These savings are in agreement with that obtained for M1 and M2 mixtures.

Table 6 shows the results for TAC and SEC for all evaluated configurations. The best option in terms of TAC and SEC was the TCS+ (Fig. 16) sequence. Savings for both SEC and TAC were approximately 5% greater, compared to those for CS+ (Fig. 15).

5. Comparison of TAC results

Table 7 summarizes the results in terms of TAC presented in the previous item. Note that, contrary to what the literature suggests (Gutiérrez-Guerra et al., 2009; Hernández, 2008; Long and Lee 2013a), TCS did not always present the best results, as can be verified for mixture M2. This result was also obtained by Wu et al. (2013) for the separation of dimethyl carbonate and methanol, using phenol as a solvent; the authors observed a reduction in reboiler heat duty, however, because of the steam price used in the reboilers of the TCS sequence, the TAC was higher when compared with the CS.

Considering case studies taken from literature as a starting point (without thermal integration) and using the data suggested by the authors, the optimization procedure based on Figueirêdo et al. (2015a,b) found that TACs were always lower than those found in the literature, which confirms the success of the systematic approach in search of the global optimal point of operation. This comparison is shown in Table 8.

The inclusion of thermal integration in sequences presented a reduction in TAC for all mixtures under investigation when compared to the sequences without this heat integration, as can be seen in Table 9.

When comparing two different approaches in the layout of extractive distillation (CS+ and TCS-) as shown in Table 10, note that it is more advantageous to include preheating in the recycle

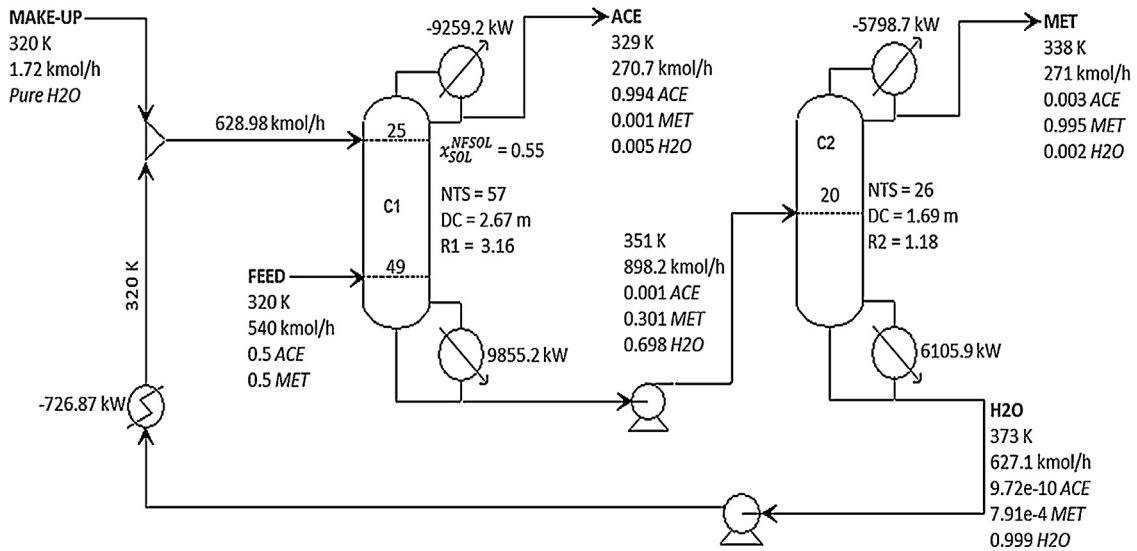


Fig. 13. Optimal results for M3 for conventional extractive distillation sequence without thermal integration (CS-).

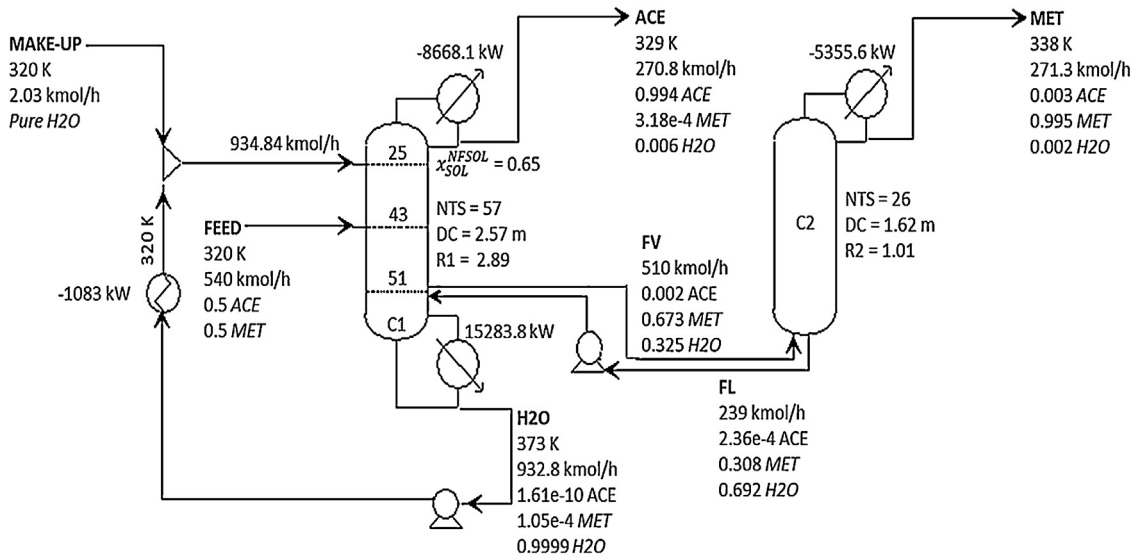


Fig. 14. Optimal results for M3 for thermally coupled extractive distillation sequence without thermal integration (TCS-).

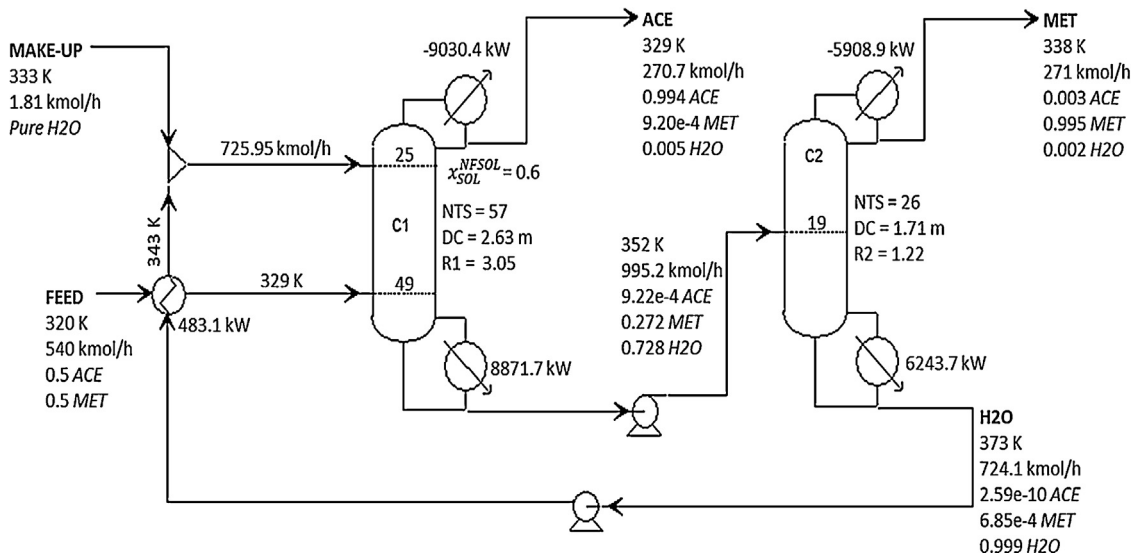


Fig. 15. Optimal results for M3 for conventional extractive distillation sequence with thermal integration (CS+).

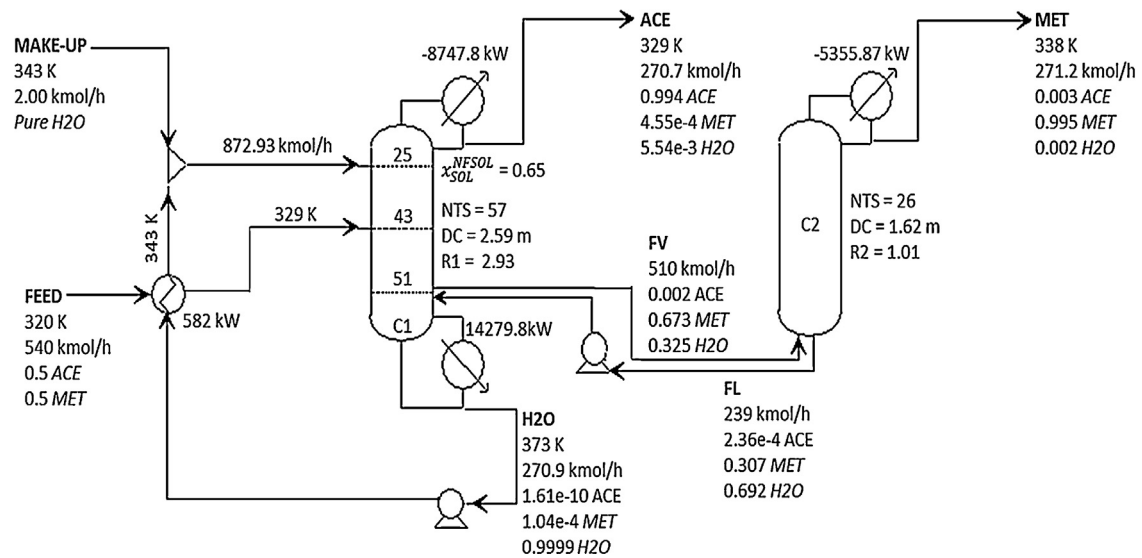


Fig. 16. Optimal results for M3 for thermally coupled extractive distillation sequence with thermal integration (TCS+).

Table 8
Comparison between the results of this work with literature data.

Mixture	Parameter	Present work	Literature
M1	Lower TAC (\$/year)	x	
M2		x	
M3		x	

Table 9
Comparison between sequences with and without heat integration.

Mixture	Parameter	Sequences without heat integration	Sequences with heat integration
M1	Lower TAC (\$/year)		x
M2			x
M3			x

Table 10
Comparison between CS+ and TCS-.

Mixture	Parameter	CS+	TCS-
M1	Lower TAC (\$/year)	x	
M2		x	
M3		x	

stream of the conventional sequence than to use a thermally coupled sequence. For mixture M1, thermal integration saved 22.4% on TAC compared to using the thermal coupling sequence. For M2 this value was nearly 28.2%, while for M3 it was just 0.25%. Therefore, thermal integration in conventional sequences seems to be a competitive alternative for thermal coupling in the extractive distillation process; mainly in the case of the retrofit (when the hardware exists).

6. Concluding remarks

Three energy reduction approaches for the extractive distillation process were analyzed: optimization, thermal integration and thermal coupling.

In comparing them to case studies from literature, the optimization procedure used in this work found that TACs are always lower. That is, the procedure based on solvent content has been shown to be successful in determining the global optimum operation for CS and TCS. In this sense, the comparison between true optimum points for CS and TCS shows that the use of thermal coupling in

extractive distillation does not result in cost savings of up to 30%, although the literature suggests that it does.

The inclusion of thermal integration in CS and TCS led to reducing TAC for all mixtures under investigation when compared to the sequences without this thermal integration. If there is a CS in operation (which is more usual), it is more economically advantageous preheating the azeotropic feed with the recycle stream from recovery column than replace the CS by TCS. In other words, in terms of TAC, CS+ is better than TCS-.

Indeed, if a precise conclusion is to be drawn about which configuration is the most economically suitable for industrial implementation, each chemical system, as well as steam price, must be evaluated before doing so.

Acknowledgments

The authors thank the Brazilian National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) for their financial support.

References

- Bastidas, P.A., Gil, I.D., Rodriguez, G., 2010. Comparison of the main ethanol dehydration technologies through process simulation. 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering.
- Bessa, L., Batista, F., Meirelles, A., 2012. Double-effect integration of multicomponent alcoholic distillation columns. *Energy* 45, 603–612.
- Bravo, C.B., Hernández, J.G.S., Hernández, S., Antonio, C.G., Petriciolet, A.B., Ramírez, A.B., 2010. Optimization of an extractive dividing wall column using genetic algorithms. 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering.
- Bruggemann, S., Marquardt, W., 2004. ShortCut design of extractive distillation columns. *AIChE J.* 50, 1129–1149.
- Caballero, J.A., 2015. Logic hybrid simulation-optimization algorithm for distillation design. *Comput. Chem. Eng.* 72, 284–299.
- Czuczajka, B., Farkas, B.T., Reva, E., Lelkesa, Z., 2008. Modified outer approximation algorithm for optimizing complex distillation processes. 18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering.
- Dias, M.O.S., Mateus, F.A.D., Maciel Filho, R., Maciel, M.R.W., Rossell, C.E.V., 2008. Anhydrous bioethanol for fuel and Chemicals—Evaluations of alternative distillations and solvents. In: 18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering, Lyon, Amsterdam: Elsevier.
- Duenas, R.M., Guerra, R.G., Hernández, J.G.S., Hernández, S., 2011. Analysis of control properties of intensified distillation sequences: reactive and extractive cases. *Chem. Eng. Res. Des.* 89, 2215–2227.
- Emhamed, A.M., Czuczajka, B., Rev, E., Lelkes, Z., 2008. Analysis of extractive distillation with mathematical programming. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 9983–9995.
- Errico, M., Rong, B.G., 2012. Synthesis of new separation processes for bioethanol production by extractive distillation. *Sep. Purif. Technol.* 96, 58–67.

- Fan, Z., Zhang, X., Cai, W., Wang, F., 2013. Design and control of extraction distillation for dehydration of tetrahydrofuran. *Chem. Eng. Technol.* 36, 829–839.
- Figueirêdo, M.F., Guedes, B.P., Manzi, J.M.A., Vasconcelos, L.G.S., Brito, R.P., 2011. Optimal design of extractive distillation columns: a systematic procedure using a process simulator. *Chem. Eng. Res. Des.* 89, 341–346.
- Figueirêdo, M.F., Brito, K.D., Wagner, B.R., Vasconcelos, L.G.S., Brito, R.P., 2015a. Effect of solvent content on the separation and energy consumption of extractive distillation columns. *Chem. Eng. Commun.* 202, 1191–1199.
- Figueirêdo, M.F., Brito, K.D., Wagner, B.R., Vasconcelos, L.G.S., Brito, R.P., 2015b. Optimization of the design and operation of extractive distillation process. *Sep. Sci. Technol.* 50, 2238–2247.
- Gil, I.D., Uyazán, A.M., Aguilar, J.L., Rodríguez, G., Caicedo, L.A., 2008. Separation of ethanol and water by extractive distillation with salt and solvent as entrainer: process simulation. *Braz. J. Chem. Eng.* 25 (01), 207–215.
- Gorak, A., Schoenmakers, H., 2014. *Distillation: Operation and Applications*, 1 ed. Elsevier.
- Gorak, A., Sorensen, E., 2014. *Distillation Fundamentals and Principles*, 1 ed. Elsevier, Oxford, UK.
- Gutiérrez-Guerra, R., Segovia-Hernández, J.G., Hernández, S., 2009. Reducing energy consumption and CO₂ emissions in extractive distillation. *Chem. Eng. Res. Des.* 87 (2), 145–152.
- Hernández, S., 2008. Analysis of energy-efficient complex distillation options to purify bioethanol. *Chem. Eng. Technol.* 31, 597–603.
- Kiss, A., Suszwalak, D., 2012. Enhanced bioethanol dehydration by extractive and azeotropic distillation in dividing-wall columns. *Sep. Purif. Technol.* 86, 70–78.
- Knapp, J.P., Doherty, M.F., 1992. A new pressure-swing-distillation process for separating homogeneous azeotropic mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, 346.
- Kossack, S., Kraemer, K., Gani, R., Marquardt, W., 2008. A systematic synthesis framework for extractive distillation processes. *Chem. Eng. Res. Des.* 86, 781–792.
- Lastari, F., Pareek, V., Trebble, M., Tade, M., Chinn, D., Tsai, N., Chan, K.I., 2012. Extractive distillation for CO₂-ethane azeotrope separation. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 52, 155–161.
- Long, N.V.D., Lee, M., 2013a. Optimal retrofit design of extractive distillation to energy efficient thermally coupled distillation scheme. *AIChE J.* 59, 1175–1182.
- Long, N.V.D., Lee, M., 2013b. Optimal retrofit of a side stream column to a dividing wall column for energy efficiency maximization. *Chem. Eng. Res. Des.* 91, 2291–2298.
- Long, N.V.D., Lee, M., 2014. Review of retrofitting distillation columns using thermally coupled distillation sequences and dividing wall columns to improve energy efficiency. *J. Chem. Eng. Jpn.* 47, 87–108.
- Luyben, W.L., Chien, I.C., 2010. *Design and Control of Distillation Systems for Separation Azeotropes*. Wiley, New Jersey.
- Luyben, W.L., 2008. Comparison of extractive distillation and pressure-Swing distillation for acetone-Methanol separation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 2696–2707.
- Lynn, S., Hanson, D., 1986. Multi-Effect extractive distillation for separating aqueous azeotropes. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 25, 936–941.
- Márquez, C., Segovia, J., Hernández, S., Errico, M., Rong, R., 2013. Dynamic behavior of alternative separation processes for ethanol dehydration by extractive distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 17554–17561.
- Meirelles, A., Weiss, S., Herfurth, H., 1992. Ethanol dehydration by extractive distillation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 53 (2), 181–188.
- Modla, G., 2013. Energy saving methods for the separation of a minimum boiling point azeotrope using an intermediate entrainer. *Energy* 50, 103–109.
- Ojeda, M., Hernández, J., Hernández, S., Aguirre, A., Kiss, A., 2013. Design and optimization of an ethanol dehydration process using stochastic methods. *Sep. Purif. Technol.* 105, 90–97.
- Shirsat, S.P., Dawande, S.D., Kakade, S.S., 2013. Simulation and optimization of extractive distillation sequence with pre-separator for the ethanol dehydration using n-butyl propionate. *Korean J. Chem. Eng.* 30 (12), 2163–2169.
- Sun, L., Wang, Q., Li, L., Zhai, J., Liu Yuliang, 2014. Design and control of extractive dividing wall column for separating benzene/cyclohexane mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 8120–8131.
- Triantafyllou, C., Smith, R., 1992. The design and optimization of fullythermally coupled distillation columns. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 70, 118.
- Turton, R., Bailie, R.C., Whiting, W.B., Shaeiwitz, J.A., Bhattacharyya, D., 2003. *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*, 2 ed. Prentice Hall, S.I.
- Tututi-Avila, S., Gutiérrez, A.J., Hahn, J., 2014. Control analysis of an extractive dividing-wall column used for ethanol dehydration. *Chem. Eng. Process.* 82, 88–100.
- Utaiwan, P.L., Suphanit, B., Mongkolsiri, N., Gani, R., 2008. Integrated design of solvent-based extractive separation processes. 18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering.
- Wang, S.J., Yu, C.C., Huang, H.P., 2010. Plant-wide design and control of DMC synthesis process via reactive distillation and thermally coupled extractive distillation. *Comput. Chem. Eng.* 34, 361–373.
- Wu, Y.C., Hsu, P.H.C., Chien, I.L., 2013. Critical assessment of the energy-saving potential of an extractive dividing-wall column. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 5384–5399.
- Xia, M., Yu, B., Wang, Q., Jiao, H., Xu, C., 2012. Design and control of extractive dividing-wall column for separating methylal-methanol mixture. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 16016–16033.