



**Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-graduação em Engenharia Química**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Avaliação Econômica e Termodinâmica do Processo de Destilação
Extrativa**

Rivana Mabel Lucena Oliveira

Orientadores:

Romildo Pereira Brito

Marcella Feitosa de Figueirêdo

Campina Grande – PB, março de 2017.

Avaliação Econômica e Termodinâmica do Processo de Destilação Extrativa

Rivana Mabel Lucena Oliveira

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

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

Campina Grande – PB, março de 2017

Avaliação Econômica e Termodinâmica do Processo de Destilação Extrativa

Rivana Mabel Lucena Oliveira

Dissertação apresentada em ____/____/____

Banca Examinadora:

Romildo Pereira Brito (Orientador)

Marcella Feitosa de Figueirêdo (Orientador)

Karoline Dantas Brito (Examinador Interno)

Wagner Brandão Ramos (Examinador Externo)

AGRADECIMENTOS

À Deus, que me deu forças para não desistir.

Aos meus pais Bernadete e Rivaldo, meu irmão Emanuel que me apoiaram nessa e em todas as outras etapas da minha vida. Amo vocês.

Ao meu noivo, companheiro e amigo de todas as horas, Michel Souto, que me deu todo suporte emocional para realizar esse sonho.

Ao professor Romildo, pela paciência e incentivo que sempre me foram dados desde a graduação.

À minha querida orientadora e amiga Marcella, que não mediu esforços para me ajudar sempre que necessário. Muito obrigada.

À professora Karoline pelas discussões valiosas e pelos ensinamentos.

Aos meus familiares e amigos por terem, mesmo de longe, acompanhado meus passos.

Aos colegas do LABFREN, pelo apoio e incentivo.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Sequências de destilação extrativa têm recebido uma atenção especial dos pesquisadores devido ao alto consumo energético e à baixa eficiência termodinâmica associados a esse processo. A eficiência termodinâmica vem sendo abordada de forma bastante simplificada pela literatura, e neste trabalho, este termo foi abordado intrinsecamente, de modo que o sentido físico dos termos: trabalho mínimo, trabalho equivalente, trabalho perdido e produção de entropia, relacionados à eficiência, foram discutidos do ponto de vista físico e matemático. Técnicas de intensificação vem recebendo destaque no que se refere a redução do consumo energético e custos de processos de destilação, e a integração térmica surge como alternativa para reduzir o consumo energético de processos de destilação. As sequências de destilação extrativa convencional sem e com integração térmica foram abordadas neste trabalho dos pontos de vista ótimo econômico, termodinâmico e energético, utilizando o parâmetro teor de solvente como principal parâmetro de análise. Além do alto consumo energético e baixa eficiência termodinâmica, os processos de destilação extrativa incluem ainda uma fonte de irreversibilidade que é relatado como responsável pela baixa eficiência termodinâmica desses processos, e este foi outro ponto de análise para os fluxogramas abordados. Os estudos de caso foram as misturas azeotrópicas etanol-água e acetona-metanol utilizando etileno glicol e água, como solventes, respectivamente. Usando o procedimento proposto, as sequências com e sem integração térmica foram analisadas considerando o sistema como um todo, para os termos econômicos e termodinâmicos, e, cada coluna (extrativa e de recuperação) em separado para termos termodinâmicos, além da avaliação do efeito *remixing*. Os resultados mostram que a configuração com integração térmica não só é termodinamicamente mais eficiente quando comparada a configuração sem integração, como também apresentou menores valores de TAC e consumo energético, mesmo quando valores negativos para eficiência termodinâmica são encontrados, e que os termos termodinâmicos devem ser comparados para casos que envolvem a separação da mesma mistura.

Palavras-chave: destilação extrativa, integração térmica, eficiência termodinâmica.

ABSTRACT

Extractive distillation sequences have received special attention from researchers due to the high energy consumption and the low thermodynamic efficiency associated to this process. The thermodynamic efficiency has been simplified in the literature, but in this work it was approached intrinsically, thus the physical meaning of the terms related to efficiency like minimum work, work equivalent, lost work and entropy production were discussed from a physical and mathematical point of view. Process intensification alternatives have been highlighted in the reduction of energy consumption and costs in the distillation processes. Likewise, thermal integration is an alternative to reduce the energy consumption of distillation processes. The conventional extractive distillation sequences with and without thermal integration were approached in this work. They were analyzed from the economic, thermodynamic and energy optimum points of view and the main parameter of analysis was the solvent content. In addition to the high energy consumption and low thermodynamic efficiency, the extractive distillation also include a irreversibility that is reported as responsible for the low thermodynamic efficiency of this process, and this was another point of analysis on the flowcharts studied. The study cases were the azeotropic mixtures formed from ethanol-water and acetone-methanol using ethylene glycol and water as solvents, respectively. The sequences with and without thermal integration were studied considering the proposed procedure and the whole system was analyzed for the economic and thermodynamic terms, also each column (extractive and recovery columns) was separately analyzed for thermodynamic terms, besides the evaluation of the remixing effect. The results show that the configuration with thermal integration is thermodynamically more efficient when compared to the non-integration configuration, moreover the configuration with thermal integration presented lower values of TAC and energy consumption, even when negative values for thermodynamic efficiency are found, and that the thermodynamic terms must be compared to cases involving the separation of the same mixture.

Keywords: extractive distillation, thermal integration, thermodynamic efficiency.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Fluxograma de uma coluna de destilação extrativa	17
Figura 2: Diagrama de equilíbrio líquido-vapor para mistura (a) etanol/água e (b) acetona-metanol.	18
Figura 3: Sistema geral de separação.	22
Figura 4: Fluxograma de uma (a) máquina térmica e (b) coluna de destilação como máquina térmica.....	25
Figura 5: Trabalho equivalente da adição de calor à coluna de destilação. (a) Transferência de calor do refeedor para coluna de destilação e (b) máquina térmica reversível.	26
Figura 6: Efeito <i>remixing</i> em uma sequência de destilação convencional direta.....	29
Figura 7: Fluxograma do processo de destilação extrativa convencional sem integração térmica (CS-).	32
Figura 8: Fluxograma do processo de destilação extrativa convencional com integração térmica (CS+).	33
Figura 9: Sistema do Caso 1 para o cálculo da eficiência termodinâmica para o sistema (C1 + C2).....	35
Figura 10: Sistemas do Caso 2 para o cálculo da eficiência termodinâmica para coluna extrativa (C1) e (b) para coluna de recuperação (C2).	35
Figura 11: Matriz de resultados do procedimento de otimização para configuração sem integração térmica para M1.	37
Figura 12: Matriz de resultados do procedimento de otimização para configuração com integração térmica, para M1.	38
Figura 13: Matriz de resultados do procedimento de otimização para configuração sem integração térmica para M2.	38
Figura 14: Matriz de resultados do procedimento de otimização para configuração com integração térmica, para M2.	38
Figura 15: Comportamento de (a) TAC em função do trabalho perdido e (b) eficiência termodinâmica do sistema para configurações sem integração térmica, para M1.	39
Figura 16: Comportamento de (a) TAC em função do trabalho perdido e (b) eficiência termodinâmica do para configurações com integração térmica, para M1.	40
Figura 17: Comportamento de (a) TAC em função do trabalho perdido e (b) eficiência termodinâmica do para configurações sem integração térmica, para M2.	41
Figura 18: Comportamento de (a) TAC em função do trabalho perdido e (b) eficiência termodinâmica do para configurações com integração térmica, para M2.	41
Figura 19: Comportamento de TAC e eficiência termodinâmica em função da variação do teor de solvente em (a) CS- e (b) CS+ para M1.	42

Figura 20: Comportamento de TAC e eficiência termodinâmica em função da variação do teor de solvente em (a) CS- e (b) CS+ para M2.	43
Figura 21: Efeito <i>remixing</i> na fase líquida para as configurações (a) sem e (b) com integração térmica nos pontos operacionais de menor e maior eficiência termodinâmica, para M1.....	47
Figura 22: Efeito <i>remixing</i> na fase líquida para as configurações (a) sem e (b) com integração térmica nos pontos operacionais de menor e maior eficiência termodinâmica, para M2.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados para implementação dos fluxogramas sem e com integração térmica em regime estacionário.....	33
Tabela 2: Principais variáveis otimizadas para M1 e M2 em CS- e CS+.....	40
Tabela 3: Resultados de um ponto operacional para análise dos termos termodinâmicos para colunas isoladas (Caso 2) para configuração com e sem integração térmica para M1 e M2. ..	44
Tabela 4: Resultados para pontos operacionais de maior e menor eficiência termodinâmica para M1 e M2, em CS- e CS+. ..	46

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 DEFINIÇÃO DO PROBLEMA.....	12
2 OBJETIVOS	14
3 CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS.....	15
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
4.1 DESTILAÇÃO EXTRATIVA.....	16
4.2 EFICIÊNCIA TERMODINÂMICA	18
4.3 EFEITO REMIXING.....	29
5 MODELAGEM E SIMULAÇÃO	31
5.1 CÁLCULOS PARA AVALIAÇÕES ECONÔMICA E TERMODINÂMICA.....	33
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
6.1 AVALIAÇÕES ECONÔMICA E TERMODINÂMICA DO PROCESSO.....	37
6.2 AVALIAÇÕES TERMODINÂMICA DAS COLUNAS EXTRATIVA E DE RECUPERAÇÃO.....	43
6.3 AVALIAÇÃO DO EFEITO REMIXING PARA CS- E CS+	45
7 CONCLUSÕES.....	48
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	50
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51
APÊNDICES	56
ANEXOS	59

1 INTRODUÇÃO

A destilação é um dos mais importantes e antigos processos de separação utilizado nas indústrias químicas e petroquímicas, por outro lado, é um processo cuja eficiência termodinâmica é muito baixa, respondendo pelo maior percentual de consumo energético em uma planta. Deste modo, avaliação econômica e termodinâmica de colunas de destilação desempenham papéis importantes na síntese e desenvolvimento da eficiência energética deste processo de separação. Vale ressaltar que a análise termodinâmica leva em conta não só a quantidade de energia que está sendo inserida no processo, mas também a forma como esta energia está sendo aproveitada para promover a separação (BANDYOPADHYAY, 2002; DEMIREL, 2004). As propriedades termodinâmicas desempenham um papel importante nas operações de separação no que diz respeito ao consumo energético, equilíbrio de fases e dimensionamento de equipamentos (SEADER *et al.*, 2011).

A relação da avaliação econômica com a termodinâmica pode ser uma estratégia realística e eficiente para estudos que envolvem processos de destilação. Uma percepção termodinâmica pode ser usada para otimizar o *design* de um sistema de destilação extrativa a partir de um critério de eficiência energética e minimização do custo anual total (TAC). (YOU *et al.*, 2015).

Outro ponto que se relaciona aos trabalhos sobre eficiência termodinâmica em destilação é o estudo do efeito *remixing*, o qual tem sido referenciado como causa da ineficiência termodinâmica em processos de destilação extrativa convencional (TRANTAFYLLOU; SMITH, 1992; RONG *et al.*, 2004; GUERRA *et al.*, 2008; WU *et al.*, 2013; SANTOS-MÉNDEZ *et al.*, 2013; HUANG *et al.*, 2016; TUTUTI-AVILA *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2016), cujo efeito refere-se ao comportamento da composição do componente com ponto de ebulição intermediário da mistura que alcança um máximo em algum ponto da coluna e depois decresce (pois não é removido) até determinado valor (BRITO, 2014).

O foco deste trabalho é a destilação extrativa, utilizada para promover a separação das misturas azeotrópicas etanol-água e acetona-metanol. No processo de destilação extrativa, um terceiro componente, chamado de solvente, é adicionado de forma a alterar a volatilidade relativa da mistura e facilitar a separação, neste trabalho foram utilizados os solventes etileno glicol, para mistura etanol-água, e água, para mistura acetona-metanol. Além da alta demanda energética intrínseca aos processos de destilação, no processo de destilação extrativa está

envolvida a “quebra” do azeótropo, o que faz com que o consumo energético desse processo seja ainda mais crítico.

Uma forma de minimizar o consumo de energia de processos de destilação é através da integração térmica, que está relacionada à minimização de recursos, como, por exemplo, gastos com vapor e água de resfriamento (utilidades), e, uma aplicação muito utilizada consiste em integrar termicamente correntes de processo. Desta forma, neste trabalho será abordada além da configuração convencional sem integração térmica (CS-) uma configuração com integração térmica (CS+), na qual considera-se a troca térmica entre a corrente de solvente recuperado e a corrente de azeótropo.

1.1 DEFINIÇÃO DO PROBLEMA

Estudos na destilação extrativa, com relação à avaliação econômica, termodinâmica e efeito *remixing*, são encontrados na literatura (DEMIREL, 2004; GUERRA *et al.*, 2008; WU *et al.*, 2013, BRITO *et al.* 2014; BRITO, 2014; LI *et al.*, 2016). Guerra *et al.* (2008) afirmam que o efeito *remixing* é responsável pela baixa eficiência termodinâmica dos processos de destilação convencionais, e, defendem que o uso de processos de intensificação pode reduzir (ou eliminar) este comportamento. Já, segundo Brito (2014), o acoplamento térmico (processo de intensificação) apresenta menor eficiência termodinâmica e maior efeito *remixing*, apesar de consumir menos energia quando comparada a uma configuração convencional. Devido a esta divergência na literatura, do efeito *remixing* com eficiência termodinâmica, este comportamento será abordado neste trabalho para pontos de maior eficiência e menor eficiência termodinâmica para as configurações convencionais.

Ademais, a avaliação termodinâmica, encontrada na literatura consultada, de processos que envolvem a destilação extrativa (BRITO, 2014; GUERRA *et al.*, 2008), é restrita à análise da eficiência termodinâmica de um processo global, com cuja análise pode-se responder aos seguintes questionamentos:

1. Qual o mínimo consumo anual total (TAC)?
2. Qual configuração é termodinamicamente mais eficiente no ponto operacional de mínimo TAC?
3. Qual consumo energético para o ponto operacional de mínimo TAC?

4. Qual o comportamento do efeito *remixing* para o ponto operacional de mínimo TAC?

Neste trabalho responde-se os questionamentos acima, além de elucidar de forma criteriosa a avaliação termodinâmica, avaliando não somente o termo “eficiência termodinâmica”, mas também aos seus fatores intrínsecos, tais como trabalho perdido, trabalho equivalente, trabalho mínimo e produção de entropia, com seus respectivos sentidos físicos, além das suas relações com o parâmetro da avaliação econômica, o custo anual total (TAC), com o propósito de responder aos seguintes questionamentos ainda não respondidos na literatura:

1. O que significa eficiência termodinâmica fisicamente?
2. O que significa uma eficiência termodinâmica negativa?
3. Qual a relação entre os termos econômicos e termodinâmicos?
4. Qual o mínimo trabalho perdido?
5. Qual a mínima produção de entropia?
6. Como se comportam os termos termodinâmicos para cada coluna envolvida no processo de destilação extrativa?

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar as performances termodinâmica e econômica do processo de destilação extrativa, considerando as configurações convencional com e sem integração térmica. A avaliação será realizada abordando-se o ponto ótimo global para menor custo anual total (TAC) e maior eficiência termodinâmica, além da avaliação do efeito *remixing*. A separação das misturas etanol-água e acetona-metanol, empregando etileno glicol e água como solvente, respectivamente são os estudos de caso.

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

- Implementar o fluxograma da sequência convencional sem e com integração térmica e:
 - Avaliar a eficiência termodinâmica em termos de sistema (coluna extrativa e coluna de recuperação) e colunas separadas;
 - Avaliar o comportamento para o ponto operacional de menor TAC;
 - Avaliar o comportamento para o ponto operacional de maior eficiência termodinâmica;
 - Comparar os comportamentos para menor TAC e maior eficiência termodinâmica;
 - Comparar o comportamento do efeito *remixing* para maior e menor eficiência na configuração convencional sem e com integração térmica.

3 CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS

As contribuições dessa dissertação de mestrado são:

- Interpretação física das informações referentes aos termos intrínsecos à eficiência termodinâmica: trabalho mínimo, trabalho equivalente, trabalho perdido e produção de entropia para os processos de destilação extrativa com e sem integração térmica;
- Avaliar a relação entre os termos econômicos e termodinâmicos dos processos de destilação extrativa com e sem integração térmica;
- Verificar a relação entre eficiência termodinâmica e efeito *remixing* para as configurações estudadas.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 DESTILAÇÃO EXTRATIVA

Chama-se azeótropo uma mistura de dois ou mais componentes que se comporta como um componente puro quando submetida a um processo de destilação, e, portanto, a separação destas misturas não é possível por destilação convencional, sendo separadas, geralmente, por destilação extrativa ou azeotrópica.

Para o processo de destilação extrativa são necessárias duas colunas de destilação, na primeira coluna (chamada de extrativa) ocorre o contato entre o solvente e a mistura azeotrópica e ocorre a quebra do azeótropo, já na segunda (chamada de coluna de recuperação), ocorre a recuperação do solvente, que é realimentado na primeira coluna.

Segundo Brito (1997), na forma convencional (também chamada de direta) da destilação extrativa, o componente mais leve é removido no topo e o solvente junto com o componente mais pesado seguem para a base da coluna, e são enviados para uma coluna de recuperação de solvente. Por outro lado, na destilação extrativa indireta, o componente mais pesado será removido como produto de base da primeira coluna e a mistura que contém o componente mais leve e o solvente segue para alimentação da segunda coluna.

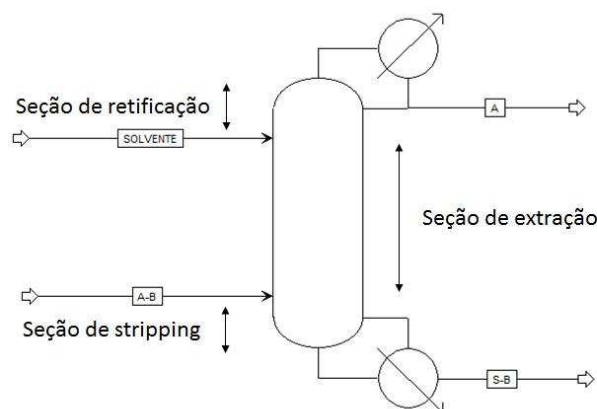
Ao levar em conta a importância da utilização do solvente para promover a separação, sua escolha é baseada em um detalhado conhecimento da mistura a ser separada e uma adequada opção é essencial, pois afeta a viabilidade e eficiência deste processo (GORÁK; OLIJUC, 2014).

A Figura 1 apresenta o fluxograma de uma coluna de destilação extrativa, a qual apresenta três seções: retificação, extração e exaustão (ou *stripping*), que são resultado da adição da corrente de alimentação de solvente.

O processo de destilação extrativa é comumente utilizado na produção de etanol anidro (FIGUEIRÊDO *et al.*, 2014; OJEDA *et al.*, 2013; KISS, SUSZWALAK, 2012), na qual um azeótropo de mínimo da mistura etanol/água em concentração molar de 89% de etanol, à 1 atm, deve ser quebrado. O etilenoglicol é um dos solventes mais utilizados para favorecer essa separação e mostra-se mais economicamente viável para utilização em larga-escala (FIGUEIRÊDO *et al.*, 2014; GIL *et al.*, 2009; DIAS *et al.*, 2009).

Além da separação etanol-água, a destilação extrativa também é aplicada para recuperação de aromáticos (CHAINTREAU, 2001) e na separação da mistura acetona/metanol (ARIFIN; CHIEN, 2008), na qual um azeótropo, também de mínimo é formado à 1 atm e 55°C em uma concentração molar de 79,07% de acetona.

Figura 1: Fluxograma de uma coluna de destilação extrativa

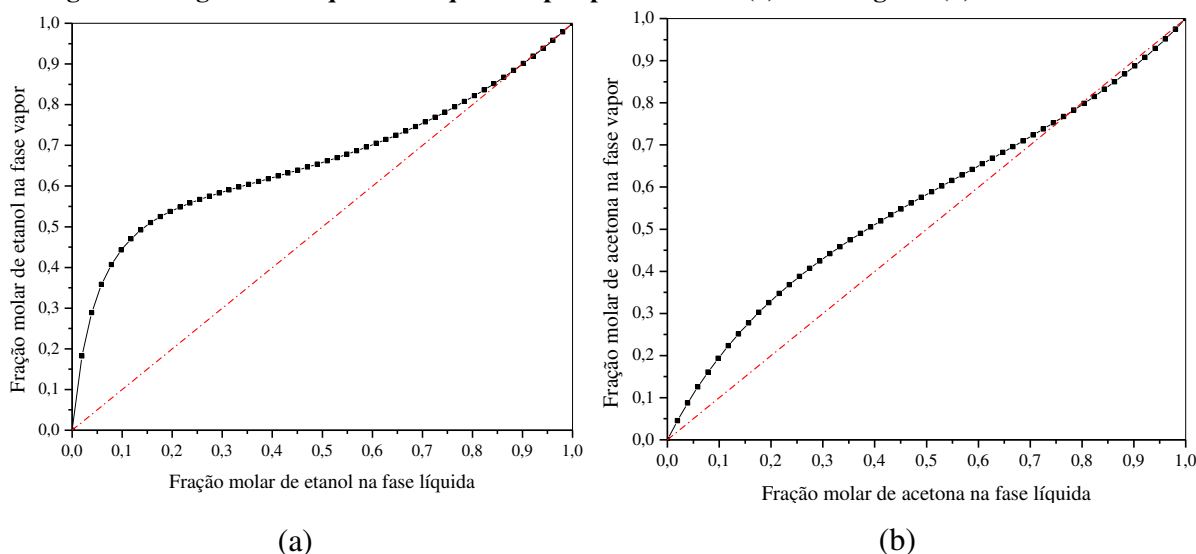


As Figuras 2a e 2b, apresentam, respectivamente, a curva de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol/água e acetona/metanol.

No que se refere à avaliação econômica, Kiss *et al.* (2012), propuseram novas tecnologias para desidratação do bioetanol utilizando colunas com parede dividida para destilação extrativa, e defenderam que, após otimização, são alcançadas economias de energia de 10-20% para o processo, e ainda, são utilizados menos equipamentos quando comparadas às configurações convencionais.

No entanto no trabalho de Brito *et al.* (2016), os autores fizeram uma análise no processo de destilação extrativa enfatizando três abordagens: otimização, integração térmica e acoplamento térmico para três misturas, incluindo etanol-água e acetona-metanol, e os resultados foram apresentados em termos de TAC e consumo específico de energia, e concluíram que uma sequência de destilação convencional com integração térmica levou à redução da TAC em todas os casos quando comparadas com a mesma sequência sem integração, e ainda afirmaram que é mais vantajoso utilizar o pré-aquecimento da corrente de alimentação do azeótropo na coluna extrativa com a corrente de reciclo de solvente da coluna de recuperação do que utilizar o acoplamento térmico.

Figura 2: Diagrama de equilíbrio líquido-vapor para mistura (a) etanol/água e (b) acetona-metanol.



Taylor e Wankat (2004), desenvolveram novos fluxogramas para destilação extrativa para a promover a quebra do azeótropo. As simulações detalhadas foram utilizadas para determinar consumo energético e tamanho da coluna, e observaram que o acoplamento térmico entre as colunas extrativa e de recuperação pode resultar em reduções nos requisitos de aquecimento e resfriamento de mais de 20%.

Anokhina e Timoshenko (2015), abordaram a eficiência energética para o processo de destilação extrativa, convencional e acoplado, utilizando várias misturas e solventes. O critério de otimização utilizado foi o consumo de energia nos refeedores e a conclusão obtida é que a eficácia energética dos processos depende do valor da razão de refluxo da coluna de recuperação de solvente, no sistema convencional, e se a razão de refluxo no processo tiver um valor baixo, então a redução no consumo energético utilizando acoplamento térmico será insignificante.

4.2 EFICIÊNCIA TERMODINÂMICA

O cálculo da eficiência termodinâmica vem recebendo importância no que se refere à processos de destilação extrativa, com o surgimento da aplicação de processos de intensificação.

Em 1998, Agrawal e Fidkowski realizaram o estudo de cinco configurações de destilação ternária do ponto de vista termodinâmico, incluindo configurações convencionais e termicamente acopladas. Os autores afirmaram que a superioridade termodinâmica destas

configurações é dependente da composição da alimentação e da volatilidade relativa, e que, para uma escolha da configuração termodinamicamente mais eficiente a melhor solução é recorrer aos cálculos de balanço de massa, balanço de energia e eficiência termodinâmica.

Guerra *et al.* (2008), desenvolveram procedimentos de *design* e otimização para sequências de destilação extrativa convencional, identificando os valores de variáveis de projeto para garantir o mínimo consumo de energia, e, utilizando as equações desenvolvidas por Henley e Seader (1998) para o cálculo da eficiência termodinâmica de sequências convencionais e termicamente acopladas, verificaram que o consumo ótimo de energia pode estar relacionado com o custo anual total, emissão de CO₂ e eficiência termodinâmica. O estudo foi aplicado para misturas azeotrópicas e misturas com ponto de ebulição próximos, e o resultado é que as sequências de destilação termicamente acopladas não só são termodinamicamente mais eficientes que as configurações convencionais sem integração térmica, como também demandam menos energia.

Em Brito (2014), a partir dos fluxogramas otimizados, as sequências convencional e termicamente acopladas, foram comparadas do ponto de vista termodinâmico, energético, e pelo comportamento do efeito *remixing*. As propriedades termodinâmicas como entalpia e entropia foram obtidas a partir das simulações realizadas com o simulador Aspen Plus, e os cálculos da eficiência foram realizados com o auxílio do *software* Matlab, baseando-se nas equações desenvolvidas por Seader *et al.*(2011). O autor concluiu que embora a sequência convencional apresente maior eficiência termodinâmica, configuração termicamente acoplada é que requer menor consumo energético.

Sun *et al.* (2014), afirmaram que a aplicação de procedimento de *design* e otimização podem resultar em valores ideais para variáveis de concepção e garantir o mínimo consumo de energia, que segundo os autores está relacionado com as emissões mínimas de CO₂ e menor custo anual total (TAC). O cálculo da eficiência foi aplicado em cada sequência, e, a partir dos resultados, concluíram que a configuração que apresenta menor consumo de energia e menor emissão de CO₂, é também a configuração mais eficiente termodinamicamente.

You *et al.* (2015) referem-se a eficiência termodinâmica da seção extrativa, que descreve, apenas, a capacidade por estágio da seção extrativa de separar produto desejado entre o topo e a base desta seção.

Todos estes estudos citados acima e correlacionados a este trabalho, restringem-se ao cálculo somente da eficiência termodinâmica considerando, apenas, o sistema como o processo global.

Neste trabalho, demonstram-se detalhadamente o cálculo e sentido físico da eficiência termodinâmica (η), além da abordagem aos seus termos intrínsecos: trabalho perdido (LW), trabalho equivalente (W_{eq}), produção de entropia (ΔS_{irr}) e trabalho mínimo (W_{min}). Todos estes termos termodinâmicos são avaliados tanto para o sistema como o processo global, quanto para cada coluna envolvida no processo de destilação extrativa (coluna extrativa e coluna de recuperação).

A eficiência termodinâmica, a qual refere-se neste trabalho, está de acordo com a segunda lei da termodinâmica, cujos cálculos estão baseados em Henley e Seader (1981), Smith (2007) e Seader *et al.* (2011).

A primeira lei da termodinâmica enuncia que “embora a energia assuma várias formas, a quantidade total de energia é constante, e, quando energia em uma forma desaparece, ela reaparece em outras formas”, e na aplicação da primeira lei a um dado processo, a influência do processo é dividida em sistema e sua vizinhança, sendo a vizinhança definida com tudo o que o sistema (onde ocorre o processo) interage.

Para qualquer processo, a primeira lei exige que:

$$\Delta(\text{Energia do sistema}) + \Delta(\text{Energia da vizinhança}) = 0 \quad (1)$$

Na equação acima, o operador “ Δ ” significa variações infinitas das quantidades entre parênteses. Na termodinâmica, o calor e o trabalho representam energias em trânsito através da fronteira que separa o sistema e a vizinhança, nunca estão armazenados ou contidos no sistema. Para um sistema fechado (no qual a fronteira do sistema não permite a transferência de matéria entre o sistema e a vizinhança), toda troca de energia entre o sistema e a vizinhança é feita na forma de calor e trabalho, e, a variação de energia da vizinhança é igual à energia líquida que entra ou sai como calor (Q) e trabalho total cruzando o limite da fronteira (W), então, a segunda parcela da equação (1) pode ser substituída, originando a equação (2), a seguir.

$$\Delta(\text{Energia da vizinhança}) = \pm Q \pm W \quad (2)$$

Calor e trabalho sempre estão referenciados ao sistema, e a escolha dos sinais utilizados para essas grandezas depende do sentido no qual a transferência de energia em relação ao

sistema é considerada como positiva. O termo trabalho, W , referencia-se às diversas formas de trabalho que podem ser encontradas nos processos químicos, e será discutida mais adiante.

Para sistemas abertos, a variação de energia no interior de um volume de controle é igual ao transporte líquido de energia para dentro do volume de controle. A taxa de acúmulo de energia no interior do volume de controle, têm associada a ela energia em suas formas interna, cinética e potencial, as quais contribuem para variação de energia do sistema, dada pela equação (3).

$$\frac{d(mU)_{vc}}{dt} = -\Delta\left[U + \frac{1}{2}u^2 + zg\right]\dot{m} + Q + W \quad (3)$$

Na equação (3), o termo “ u ” refere-se à velocidade média da corrente, enquanto “ z ”, é a elevação em relação a um nível de referência e “ g ”, a aceleração da gravidade local. E ainda, o termo “ \dot{m} ” refere-se a vazão mássica das correntes envolvidas no processo.

O efeito do sinal negativo no termo da direita da equação (3) é fazer com que o termo representado no balanço seja abordado da seguinte forma: para dentro – para fora.

A taxa de trabalho pode incluir diversas forma de trabalho, como por exemplo, o trabalho realizado por um êmbolo, ou até mesmo trabalho de eixo, ou trabalho equivalente (quando se trata de produção de trabalho por máquinas térmicas). Quando uma corrente atua sobre essa unidade de massa, o fluido é substituído por um êmbolo que exerce pressão constante sobre uma unidade de massa. E o trabalho realizado por este êmbolo é dado por: $\Delta[(PV)\dot{m}]$.

Aplicando-se trabalho realizado por um êmbolo a equação (3), tem-se:

$$\frac{d(mU)_{vc}}{dt} = \Delta\left[U + \frac{1}{2}u^2 + zg\right]\dot{m} + Q - \Delta[(PV)\dot{m}] + W \quad (4)$$

Substituindo-se a definição de entalpia na equação (4), chega-se a equação (5).

$$\frac{d(mU)_{vc}}{dt} = \Delta\left[H + \frac{1}{2}u^2 + zg\right]\dot{m} + Q + W \quad (5)$$

Processos nos quais o termo de acúmulo é nulo, são ditos ocorrerem em estado estacionário, e a quantidade de massa no interior do volume de controle é constante, significando também que não ocorrem variações ao longo do tempo nas propriedades do fluido no interior do volume de controle, assim como nas entradas e nas saídas, tem-se:

$$\Delta\left[\left(H + \frac{1}{2}u^2 + zg\right)\dot{m}\right] = Q + W \quad (6)$$

Dividindo-se todos os termos da equação (6) pela vazão mássica, tem-se a equação da primeira lei para um processo com escoamento em estado estacionário dada na equação 7.

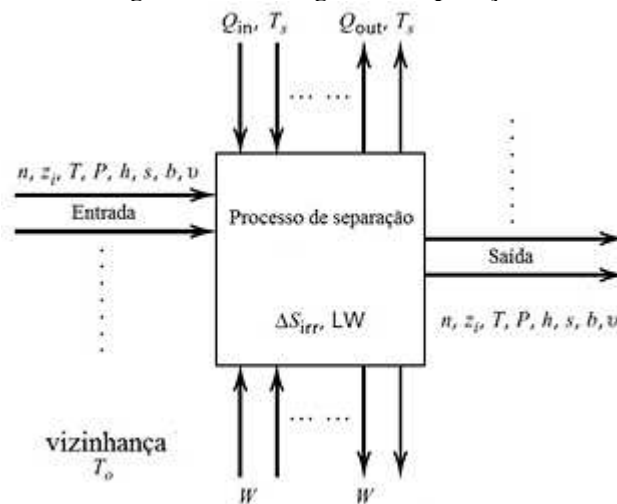
$$\Delta H + \frac{\Delta u^2}{2} + g\Delta z = Q + W \tag{7}$$

E ainda, considerando-se que não há variações nas formas de energia cinética e potencial, a equação (7) reduz-se a:

$$\Delta H = Q + W \tag{8}$$

Considerando um processo de separação contínuo, em regime estacionário apresentado na Figura 3, no qual uma ou mais correntes entram (j) no sistema e são separadas em duas ou mais correntes de produto (k). Para cada corrente um fluxo molar é denotado por n , a fração molar do componente por z_i , a temperatura dada por T , a pressão por P , as entalpias e entropias molares por h e s , respectivamente, e, a exergia molar por b . Os fluxos de calor entrando ou saindo do sistema são denotados por Q , e o trabalho total cruzando o limite da fronteira do sistema é dado por W . Considerando-se o regime estacionário, as variações de energia na forma potencial, cinética ou de superfície são desprezadas, a partir da lei de conservação de energia, a soma da energia que entra no sistema é igual à soma da energia que sai do sistema, e, portanto, a variação de energia nas fronteiras é zero.

Figura 3: Sistema geral de separação.



Fonte: Adaptado de Seader *et al.*, 2011.

Aplicando-se a primeira lei da termodinâmica considerando-se o processo de separação contínuo mencionado e ilustrado acima, tem-se:

$$\sum_{in} n_j H_j + Q = \sum_{out} n_k H_k + W \quad (9)$$

Enquanto que a Primeira Lei da Termodinâmica permite avaliar a variação de energia do sistema, somente com a aplicação da Segunda Lei da Termodinâmica é que se torna possível avaliar o quanto de energia será, de fato, transformada em trabalho. A segunda lei da termodinâmica, sugere restrições gerais para o processo, e é bem apresentada pelo enunciado “nenhum equipamento pode operar de tal forma que o seu único efeito (sobre o sistema e sobre a vizinhança) seja a conversão completa de calor absorvido por um sistema em trabalho realizado pelo sistema”.

Além disso, a segunda lei vem trazer informações sobre máquinas térmicas, que são dispositivos ou máquinas que produzem trabalho a partir de uma fonte de calor em um processo cíclico, como por exemplo uma coluna de destilação. Uma máquina térmica operando de forma completamente reversível é denominada de máquina de Carnot, e, de acordo com a segunda lei, para dois reservatórios de calor dados, nenhuma máquina pode possuir uma eficiência superior à de uma máquina de Carnot.

A equação (10) é definida para uma máquina de Carnot, a partir de estudos para obtenção de uma escala de temperatura termodinâmica, que é independente de qualquer propriedade dos materiais e é abordada com mais detalhes por Smith *et al.* (2007).

$$\frac{|Q_{quente}|}{T_{quente}} = \frac{|Q_{frio}|}{T_{frio}} \quad \text{ou} \quad \frac{Q_{quente}}{T_{quente}} + \frac{Q_{frio}}{T_{frio}} = 0 \quad (10)$$

Assim, para um ciclo completo de uma máquina de Carnot, as duas grandezas Q/T associadas com a absorção e com o descarte de calor pelo fluido de trabalho da máquina têm soma nula, visto que o fluido de trabalho de uma máquina térmica periodicamente retorna ao seu estado inicial, e propriedades como temperatura, pressão e energia interna retornam aos seus valores iniciais. Dessa forma, surge um termo que sugere a existência de uma propriedade cujas variações são fornecidas pelas grandezas Q/T , e esta propriedade é denominada entropia.

Assim, as quantidades de Q/T somam zero também para um ciclo arbitrário, exibindo as características de uma propriedade cujas variações diferenciais são dadas pela equação (11).

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \text{ou} \quad \Delta S = \frac{Q}{T} \quad (11)$$

Aplicando-se a segunda lei da termodinâmica, para o processo de separação contínuo descrito anteriormente e ilustrado na Figura 2, obtêm-se a equação (12). Na qual, T_0 , refere-se à temperatura de um meio infinito, que não sofre variação de temperatura ao longo do processo.

$$Q = T_0 \left[\sum_{out} n_k S_k - \sum_{in} n_j S_j \right] \quad (12)$$

Se a equação (12) for substituída em (9), obtém-se:

$$\sum_{in} n_j H_j + T_0 \left[\sum_{out} n_k S_k - \sum_{in} n_j S_j \right] = \sum_{out} n_k H_k + W \quad (13)$$

Rearranjando os termos da equação (13), chega-se a equação (14).

$$\left(\sum_{out} n_k H_k - T_0 \sum_{out} n_k S_k \right) - \left(\sum_{in} n_j H_j - T_0 \sum_{in} n_j S_j \right) = W \quad (14)$$

Na equação acima, o termo $h - T_0 s$ é conhecido como função de disponibilidade (b), e segundo Nevers e Seader (1980) é utilizado para simplificar uma combinação de variáveis termodinâmicas, e ainda acrescentam que esta função é um símbolo e não um nome que aparentemente foi introduzido por Keenan (1941), embora tivesse sido proposto de outras formas por outros autores, como por exemplo, Haywood (1974) que denomina de disponibilidade de fluxo estável. Para os autores, é lamentável que disponibilidade apareça nesta simplificação, pois, leva a confusão de muitos autores.

Se todas as correntes entrando e saindo do sistema estão a uma mesma temperatura e pressão e são formadas por soluções de gás ideal (ou líquidos a mesma temperatura e baixa pressão) o trabalho mínimo para promover a separação, que deve ser feito pela vizinhança sobre o sistema, é dado pela equação (15). Ou seja, o trabalho mínimo pode ser calculado como função das entropias e entalpias.

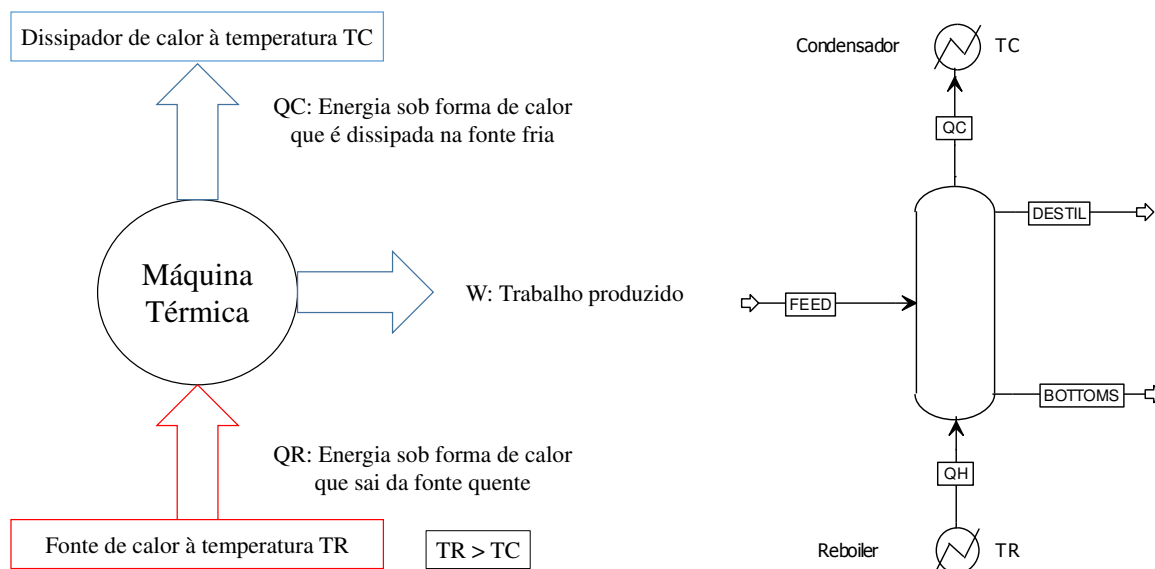
$$W_{\min} = \sum_{out} nb - \sum_{in} nb \quad (15)$$

Dentro do contexto de eficiência termodinâmica, o trabalho mínimo refere-se à mínima quantidade de trabalho que deve ser realizada para promover a separação, e, este termo, depende somente das condições das correntes de alimentação e de produtos.

A comparação do trabalho mínimo e o trabalho produzido que é gasto para promover a separação, torna-se útil para verificar quão eficiente o processo é. Porém, essa comparação é dificultada pelo uso de calor, em vez de trabalho, como agente de separação, o que seria uma dificuldade para determinar o trabalho produzido para o processo real. Para contornar essa situação, a conversão de calor em trabalho produzido é realizada por um motor térmico reversível (isto é, um ciclo térmico de Carnot) que pode rejeitar ou absorver calor da vizinhança a temperatura T_0 , e a partir deste ponto, o trabalho produzido chama-se trabalho equivalente, e

é, a única forma de trabalho considerada, neste caso, para as leis da termodinâmica. Ou seja, a capacidade de produzir trabalho no processo de separação é quantificada considerando-se que uma coluna de destilação é uma máquina térmica que absorve calor do refeedor e rejeita calor no condensador. A Figura 4 ilustra uma coluna de destilação como uma máquina térmica.

Figura 4: Fluxograma de uma (a) máquina térmica e (b) coluna de destilação como máquina térmica.



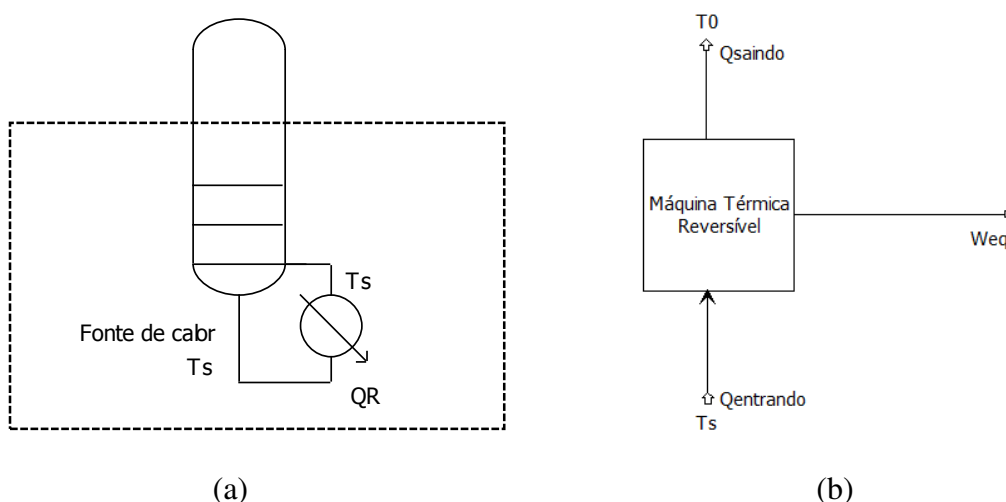
O conceito de eficiência termodinâmica surge como a forma mais simples de relacionar a produção de trabalho equivalente com a mínima quantidade necessária para promover a separação.

Para o cálculo do trabalho equivalente, consideraremos a seção de base de uma coluna de destilação apresentada na Figura 5. Se a fonte de calor é dada por vapor, o refeedor está a uma temperatura T_s e o trabalho equivalente para carga térmica do refeedor é obtido a partir de um motor térmico reversível. Para uma máquina térmica, o trabalho equivalente é dado pela equação (16). Na qual T_s representa reservatórios a diferentes temperaturas. Para o condensador da coluna, o trabalho equivalente é nulo, pois considerou-se que a temperatura T_s é igual a temperatura T_0 do meio infinito. Faz-se necessário, ainda, quantificar o trabalho que será perdido devido às irreversibilidades.

Em um processo reversível, todo calor fornecido é transformado em trabalho equivalente para favorecer a separação, porém, em processos reais, existe uma parcela que é perdida, fruto das irreversibilidades presentes nos processos de separação, tais quais: diferença

de temperatura levando a transferência de calor; diferença de composição levando a transferência de massa; efeito *mixing* (mistura de fluidos com diferentes composições e temperaturas) e efeito *remixing*. Este trabalho perdido é dado pela diferença entre o trabalho equivalente e o trabalho mínimo para promover a separação. O trabalho perdido é sempre positivo e quanto maior, maior será a ineficiência energética (SEADER *et al.*, 2011).

Figura 5: Trabalho equivalente da adição de calor à coluna de destilação. (a) Transferência de calor do refeedor para coluna de destilação e (b) máquina térmica reversível.



Fonte: Adaptado de Henley e Seader, (1981)

$$W_{eq} = Q_i \left(1 - \frac{T_0}{T_s} \right) \quad (16)$$

Segundo Smith *et al.* (2007), na engenharia, a importância do resultado do trabalho perdido é clara: quanto maior a irreversibilidade de um processo, maior a taxa de produção de entropia e maior a quantidade de energia que se torna indisponível para trabalho.

Reescrevendo a equação (9) que se refere a Primeira Lei da Termodinâmica, tem-se a equação (17), na qual ΔH refere-se a mudança nas correntes do processo, W_s é o trabalho de eixo ou trabalho externo (mas não fluxo de trabalho) feito pelo processo sobre a vizinhança (ou vice versa se negativo), Q_0 é o calor transferido para (ou do se negativo) o processo a partir do meio infinito a T_0 ; e Q_i são as transferências de calor para (ou a partir se negativo) o processo dos reservatórios i nas temperaturas T_i . A segunda lei da termodinâmica para todas as mudanças causadas pelo processo pode ser estabelecida em termos da equação (18)

$$\Delta H = Q_0 + \sum Q_i + \sum W_s \quad (17)$$

$$\Delta S + \Delta S_0 + \sum_i \Delta S_i = \Delta S_{irr} \quad (18)$$

em que, $\Delta S, \Delta S_0, \Delta S_i$ e ΔS_{irr} referem-se respectivamente a mudanças no processo, no meio infinito a T_0 , nos vários reservatórios de calor a T_i e a produção de entropia devido as irreversibilidades. Mas a mudança de entropia do meio infinito e outros reservatórios são dadas pela segunda lei da termodinâmica, discutida anteriormente como: $\Delta S_0 = -Q_0/T_0$ e $\Delta S_i = -Q_i/T_i$. Substituindo essas expressões na equação (18), multiplicando-se o resultado por T_0 e negligenciando o trabalho de eixo, obtém-se a equação (19).

$$T_0 \Delta S = T_0 \Delta S_{irr} + Q_0 + Q_i \frac{T_0}{T_i} \quad (19)$$

A partir da subtração da equação (19) da equação (17) é possível eliminar Q_0 e obter a relação entre trabalho mínimo, trabalho equivalente e trabalho perdido, como mostra a equação (20).

$$\Delta H - T_0 \Delta S = Q_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) - T_0 \Delta S_{irr} \quad (20)$$

Observando-se a equação (20), é possível verificar que a diferença do lado direito da equação é dada pelo trabalho que pode ser realizado para promover a separação e o trabalho que é perdido, e portanto, apresenta-se fisicamente como o trabalho disponível para realizar a separação, e devido a isto, o termo $\Delta H - T_0 \Delta S$ é referenciado como ΔB , enquanto que o segundo termo do lado direito é referenciado como trabalho perdido, LW .

Logo,

$$\Delta B = W_{eq} - LW \quad (21)$$

Aqui, o termo ΔB , é denominado por Henley e Seader (1981) como função de disponibilidade.

Nos casos em que os estados iniciais e finais dos materiais estão a mesma pressão e temperatura como da atmosfera, o mínimo trabalho que deve ser aplicado é igual a variação da energia livre de Gibbs, porém, nos casos em que as temperaturas e pressões não são as mesmas

como os da atmosfera, o trabalho mínimo será igual ao aumento de disponibilidade (DENBIGH, 1956).

Dessa forma, da equação (15), observa-se que ΔB é equivalente a W_{\min} e, assim:

$$W_{\min} = W_{eq} - LW \quad (22)$$

E, dessa forma o trabalho perdido é dado por:

$$LW = W_{eq} - W_{\min} \quad (23)$$

Por fim, obtém-se uma expressão que irá relacionar a quantidade de trabalho mínima (ideal, $LW = 0$) e a quantidade de trabalho real (que considera as perdas), e esta, dada na equação (24) é definida como eficiência termodinâmica.

$$\eta = \frac{W_{\min}}{W_{\min} + LW} \quad (24)$$

Ou ainda, a equação (24) pode ser escrita como:

$$\eta = \frac{W_{\min}}{W_{eq}} \quad (24a)$$

Na qual, torna-se explícita a relação entre o trabalho ideal e trabalho real.

Uma abordagem de Henley e Seader (1981) que não é apresentada em Seader *et al.* (2011), refere-se aos processos que envolvem outros passos em operações de separações e podem resultar em um ΔB negativo, indicando que é possível realizar maior quantidade de trabalho, a partir de uma máquina de Carnot, com a corrente de alimentação do que com as correntes de produto. E, neste caso, para Henley e Seader (1981), a eficiência deve ser definida como a razão entre o consumo de trabalho (W_{eq}) e o trabalho mínimo (W_{\min}), como mostra a equação (25).

$$\eta = \frac{W_{eq}}{W_{\min}} \quad (25)$$

A aplicação da equação (25) pode levar a valores negativos de eficiência quando $LW > |\Delta B|$. Se $LW > |\Delta B|$, significa que a maior parte do trabalho que está sendo produzido pelo refervedor está sendo perdido devido às irreversibilidades do sistema, fazendo com que o processo seja tão ineficiente que chega aos valores negativos da eficiência termodinâmica. Ou seja, para obter valores negativos de eficiência é necessário não só que $|W_{\min}| < 0$, mas também que $LW > |W_{\min}|$.

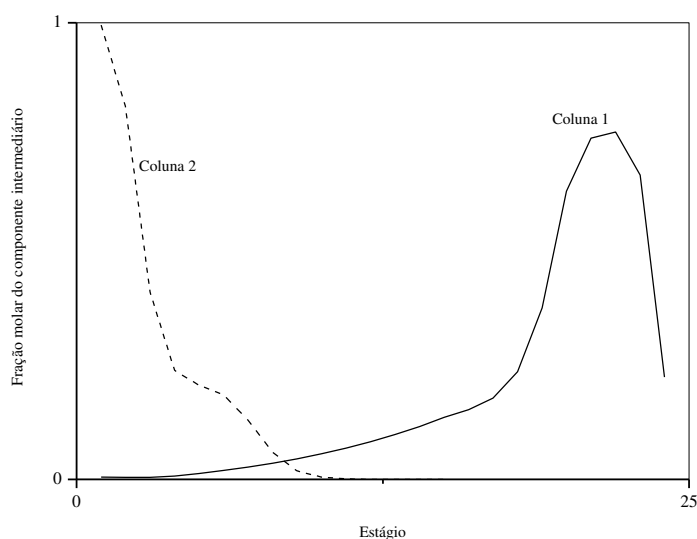
E, segundo Denbigh (1956), é evidente que não adianta propor uma definição real da eficiência, uma vez que parece impossível apresentar uma definição que é igualmente

satisfatória para função de disponibilidade positiva ou negativa. No entanto, o engenheiro conserva a liberdade de fazer o W_{eq} tão pequeno quanto possível, a partir da escolha dos detalhes de operação.

4.3 EFEITO REMIXING

Em um processo de destilação extrativa, a composição do componente intermediário, na seção de extração da coluna extrativa, aumenta à medida que a composição do componente mais volátil diminui. No entanto, para seção de *stripping*, a composição do componente intermediário diminui à medida que a composição do componente menos volátil aumenta. E, portanto, a composição do componente intermediário atinge um pico apenas para ser remisturado. Este comportamento é denominado efeito *remixing* e está exposto na Figura 6.

Figura 6: Efeito *remixing* em uma sequência de destilação convencional direta



Este efeito é apontado como uma das causas das irreversibilidades presentes nos processos de destilação, e está presente em qualquer coluna de destilação de multicomponentes (HERNÁNDEZ E JIMÉNEZ, 1999; RAMÍREZ E JIMÉNEZ, 2004; DELGADO *et al.*, 2012). Estas irreversibilidades são criadas sempre que uma força motriz leva à ocorrência de um processo, como por exemplo, a diferença de temperatura levando a uma transferência de calor ou diferença de composição levando a transferência de massa (BRITO, 2014). Sabe-se que em casos reais, sempre há fontes de irreversibilidades e nem toda energia é convertida em trabalho.

Segundo Benyounes (2014), durante o processo de remistura, uma quantidade de trabalho é perdida, e é proporcional à produção de entropia, e, uma abordagem da produção de entropia juntamente com suas causas, são úteis para explicar o efeito das condições operacionais para obtenção de uma melhor eficiência energética.

Para Santos-Méndez *et al.* (2013), o *remixing* presente nas sequências de destilação convencionais, naturalmente, causam ineficiência no uso de energia, e isto pode ocasionar o aumento da energia necessária nos refeedores para promover a separação.

Guerra *et al.* (2008) afirmam que a ineficiência de sequências convencionais está relacionada ao efeito *remixing* presente em todos os processos de destilação de misturas multicomponentes, e, o uso do acoplamento térmico reduz (ou elimina) este comportamento.

Brito (2014) afirma que a sequência convencional apresenta maior eficiência termodinâmica e menor pico de efeito *remixing*, porém apresenta maior consumo energético quando comparada a uma configuração termicamente acoplada. Segundo o autor, a eficiência termodinâmica da sequência convencional aparenta estar mais relacionada ao consumo energético do que ao efeito *remixing*. E ainda, afirma que o efeito *remixing* acarreta em maior consumo energético pela coluna de recuperação para obtenção do componente intermediário puro.

5 MODELAGEM E SIMULAÇÃO

Para modelagem e simulação dos fluxogramas, deste trabalho, o *software* comercial Aspen Plus[®] foi utilizado. Este *software* é capaz de simular, de forma rigorosa, os mais diversos processos no regime estacionário.

A resolução dos fluxogramas é realizada no modo sequencial modular, de modo que cada bloco é resolvido por vez, fazendo com que as saídas (resultados) de um bloco será a entrada de outro. O simulador deve receber as informações necessárias sobre o fluxograma para realizar os cálculos, utilizando os modelos matemáticos embutidos em cada bloco, que é composto por balanços de massa e energia. A quantidade de informações necessárias a determinado bloco é fundamental para permitir que a simulação seja executada e o número de informações a serem especificadas em cada bloco dependem dos graus de liberdade de cada bloco (BRITO, 2014).

Na modelagem de um processo, a primeira decisão diz respeito à escolha do modelo termodinâmico, que deverá prever o comportamento das propriedades da mistura nas condições desejadas. Para a mistura etanol-água (M1) foi escolhido o modelo NRTL, para representar a não idealidade da fase líquida, por ser o mais recomendado pela literatura (DIAS *et al.*, 2009; KOTAI *et al.*, 2007) e para acetona-metanol (M2), UNIQUAC (GUERRA *et al.*, 2008; LONG; LEE, 2013; LUYBEN, 2008; WU *et al.*, 2013). Os equacionamentos dos modelos termodinâmicos são detalhados no Anexo I.

Para simulação das colunas de destilação, a rotina *RadFrac* foi escolhida, visto que apresenta um modelo rigoroso para simular as operações de fracionamento líquido-vapor com múltiplos estágios, cujo modelo é representado pelas equações conhecidas como MESH (M: equações de balanço de Massa, R: relações de Equilíbrio, S: Somatórios de frações molares e H: balanços entálpicos de energia). Tais equações encontram-se em anexo (Anexo II), assim como seu método de resolução *Inside Out* (Anexo III), com referência do Seader *et al.* (2011), no qual os parâmetros como: volatilidade relativa, energia e fatores de *stripping* são utilizados para melhorar a estabilidade e reduzir o tempo computacional das propriedades termodinâmicas.

As hipóteses adotadas nesta modelagem baseada em estágio de equilíbrio são:

- a) a fase líquida em cada estágio é considerada como uma mistura perfeita, e a relação líquido-vapor em cada estágio é governada por uma relação de equilíbrio de fase;
- b) idealidade da fase vapor;

- c) não idealidades da fase líquida representadas pela equação de estado UNIFAC;
- d) queda de pressão constante;
- e) devido à baixa pressão, o *holdup* (“volume de retenção”) de vapor é desprezado e, como consequência o *holdup* nos estágios é o *holdup* do líquido e a entalpia nos estágios é a entalpia do líquido;
- f) a carga líquida está perfeitamente misturada com o líquido existente no prato logo abaixo do ponto de alimentação, e a carga no estado vapor está perfeitamente misturada com a fase vapor logo acima do prato de alimentação;
- f) não há transferência de massa e calor entre as fases no tanque de refluxo;
- g) condensador total.

Os fluxogramas utilizados para os processos de separação extrativa sem e com integração térmica, estão expostos nas Figuras 7 e 8, respectivamente, nas quais o azeótropo é representado pela corrente “A-B”, e A representa o componente mais volátil, e o solvente é representado pela corrente “C”. As condições operacionais para ambos fluxogramas estão apresentadas na Tabela 1. Para configuração com integração térmica, a temperatura de entrada de azeótropo refere-se à temperatura antes da troca térmica entre as correntes de reciclo de solvente e alimentação de azeótropo.

As misturas azeotrópicas etanol-água e acetona-metanol utilizando etileno glicol e água como solventes, respectivamente, foram escolhidas como estudos de caso deste trabalho.

Figura 7: Fluxograma do processo de destilação extrativa convencional sem integração térmica (CS-).

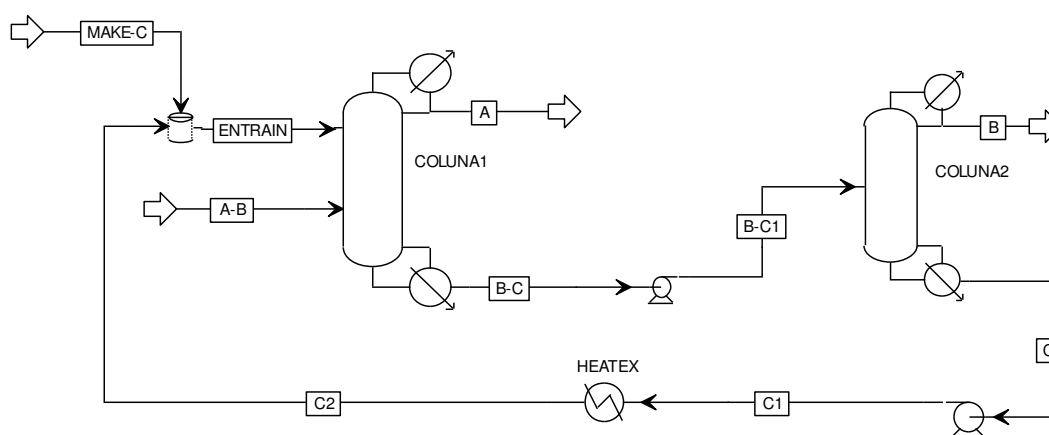


Figura 8: Fluxograma do processo de destilação extrativa convencional com integração térmica (CS+).

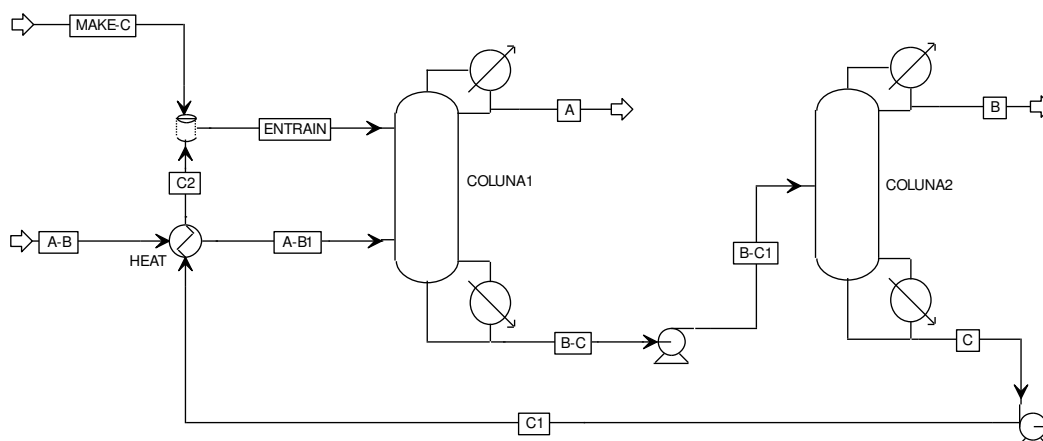


Tabela 1: Dados para implementação dos fluxogramas sem e com integração térmica em regime estacionário.

Parâmetro	M1		M2	
	C1	C2	C1	C2
Número de estágios	24	15	57	26
Pressão (atm)	1	1	1	1
Vazão molar de alimentação de azeótropo (kmol/h)	100	-	540	-
Estágio de alimentação do solvente	4	-	25	-
Estágio de alimentação do azeótropo	16	-	49	-
Estágio de alimentação da coluna de recuperação	-	5	-	14
Temperatura de alimentação do azeótropo (K)	313,15	-	320,15	-
Fração molar de etanol/acetona na alimentação de azeótropo	0,85	-	0,5	-
Fração molar de etileno glicol/água na corrente de make-up	1	-	1	-
Tipo de vapor	HPS	MPS	LPS	LPS

5.1 CÁLCULOS PARA AVALIAÇÕES ECONÔMICA E TERMODINÂMICA

A otimização e o aperfeiçoamento dos processos, aliados aos fundamentos da engenharia química, são ferramentas preciosas que auxiliam o engenheiro a extrair o máximo de um determinado processo.

Dentro deste contexto, Figueirêdo *et al.* (2014a, b), desenvolveram um procedimento de otimização baseado na abordagem do teor de solvente (composição líquida de solvente no prato de alimentação) no processo de destilação extrativa. A partir deste procedimento, é possível

avaliar simultaneamente o efeito das variáveis de decisão sobre a separação: razão de refluxo e vazão de solvente. A especificação do teor de solvente garante solução única para o processo.

Para que o procedimento proposto seja utilizado com a devida eficácia, o perfil de composição da fase líquida do solvente deve apresentar um patamar na região extrativa, comportamento este presente em todos os perfis de composição da fase líquida de solvente com alto ponto de ebulição.

Para obter-se o teor de solvente e os produtos com as especificações desejadas, é utilizada a ferramenta *Design Spec/Vary* do Aspen Plus®. Para a coluna extrativa (C1), as restrições consideradas foram a pureza do componente mais volátil no topo da coluna (x_{comp1}^{D1}), a fração recuperada do mesmo componente (Rec_{comp1}^{D1}) e o teor de solvente, x_{solv} (x_{eg} , para M1 e x_{H2O} , para M2). Já para a coluna de recuperação (C2), as restrições são dadas como a pureza do componente intermediário no topo da coluna (x_{comp2}^{D2}) e sua fração recuperada (Rec_{comp2}^{D2}). E, para alcançar as restrições da coluna C1, as variáveis manipuladas na coluna extrativa foram: razão de refluxo (R1), vazão de solvente (S) e a vazão de destilado (D1). No caso da coluna C2, as variáveis manipuladas foram: razão de refluxo (R2) e a vazão de destilação (D2).

Após o desenvolvimento da primeira etapa, a varredura do teor de solvente em C1, posição do prato de alimentação do azeótropo (Fazeo), posição do prato de alimentação de solvente (Fsolv) e posição do prato de alimentação da coluna C2 (FC2) é realizada utilizando-se a ferramenta *Sensitivity Analysis* do Aspen®. O intervalo para análise destas variáveis é definido baseando-se na convergência da simulação, que depende das especificações definidas anteriormente.

O critério de otimização econômica utilizado foi a minimização do custo anual total (TAC). As equações para o cálculo da TAC (Anexo IV) foram obtidas em Luyben (2013), Sun *et al.* (2014) e Turton *et al.* (2003).

O uso deste 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 que foram feitas as varreduras (x_{solv} , Fazeo, NSolv, FC2) e cada coluna desta matriz fornece o valor das variáveis resposta desejadas (por exemplo: R1, R2, S, D1, D2, TAC), permitindo identificar o ponto ótimo global do processo que resulta no menor TAC.

Para a avaliação termodinâmica, inclui-se também como variáveis respostas desta matriz a eficiência termodinâmica (η), o trabalho perdido (LW), o trabalho equivalente (W_{eq}), a produção de entropia (ΔS_{irr}) e o trabalho mínimo (W_{min}). O critério de otimização termodinâmico foi a maximização de η . Para isto, aplicou-se as equações descritas anteriormente (item 4.2) que envolvem a avaliação termodinâmica, nos fluxogramas com (CS+) e sem integração térmica (CS-), para dois casos distintos de sistemas, tais quais:

- ✓ **Caso 1:** Avaliação termodinâmica em um único sistema, no qual está contido as colunas extrativas (C1) e de recuperação (C2). A Figura 9 ilustra as correntes globais de alimentação e de produto consideradas neste sistema;
- ✓ **Caso 2:** Avaliação termodinâmica em dois sistemas, onde um sistema (sistema 1) é a coluna extrativa (C1) e o outro (sistema 2) é a coluna de recuperação (C2). A Figura 10 ilustra as correntes globais de alimentação e de produto consideradas nestes sistemas.

Figura 9: Sistema do Caso 1 para o cálculo da eficiência termodinâmica para o sistema (C1 + C2).

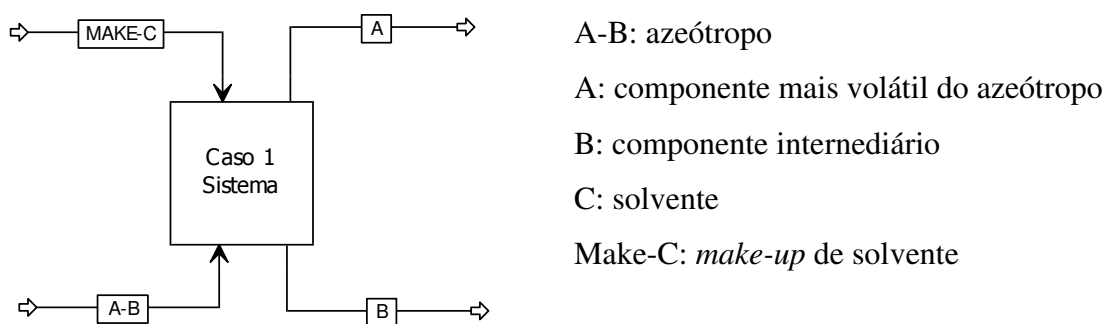
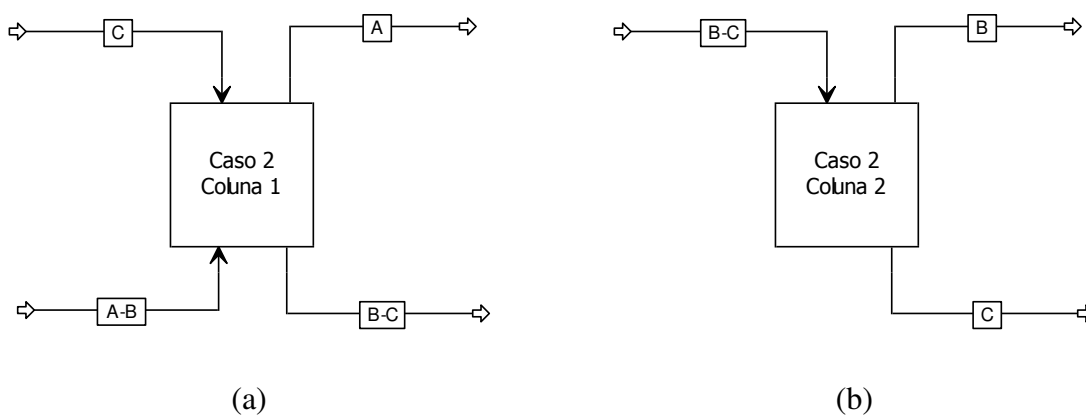


Figura 10: Sistemas do Caso 2 para o cálculo da eficiência termodinâmica para coluna extrativa (C1) e (b) para coluna de recuperação (C2).



Após a avaliação termodinâmica comparativa nos dois fluxogramas, CS- e CS+, para M1 e M2, do ponto de vista econômico e termodinâmico, prosseguiu-se os estudos termodinâmicos, para M1 e M2, utilizando o Caso 2 para ambos os fluxogramas, e por fim uma avaliação do efeito *remixing* para os pontos de maior e menor eficiência termodinâmica foi realizada para M1 e M2, em CS- e CS+.

A implementação da avaliação econômica e termodinâmica em linguagem Fortran, dentro do bloco de análise de sensibilidade do Aspen Plus encontra-se em Apêndice.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 AVALIAÇÕES ECONÔMICA E TERMODINÂMICA DO PROCESSO

Os cálculos para as avaliações econômica e termodinâmica, dos fluxogramas sem e com integração térmica, para M1 e M2, fornecem como resultados matrizes de dados que serão utilizados para análise dos pontos ótimos: econômico e termodinâmico, para os sistemas relacionados ao Caso 1, cujo sistema permite uma análise do ponto operacional global.

As Figuras 11 e 12 apresentam as matrizes de dados obtidas, para M1, tanto para a configuração sem integração térmica, quanto com integração, respectivamente. Enquanto que as Figuras 13 e 14, apresentam as matrizes para M2, para CS- e CS+, respectivamente.

A partir da observação das figuras, é possível constatar que o mesmo ponto operacional ótimo para a menor TAC, corresponde à maior eficiência termodinâmica, ao menor trabalho perdido, ao menor trabalho equivalente e à menor produção de entropia em ambos os fluxogramas (CS- e CS+), tanto para M1 quanto para M2. Já em relação ao trabalho mínimo, observa-se que em todos os fluxogramas e misturas, não há variação significativa com as variáveis que foram exploradas na otimização, visto que, este termo depende apenas das condições das correntes de entrada e saída, que estão com especificações fixas, tanto nas correntes de alimentação, quanto de produtos.

Figura 11: Matriz de resultados do procedimento de otimização para configuração sem integração térmica para M1.

Caso	Xeg	Fazeo	FC2	Fsolv	TAC	Wmin	LW	Weq	η	Qrtotal	ΔS_{irr}
-	-	-	-	-	\$/ano	kcal/h	kcal/h	kcal/h	%	kcal/h	kcal/h-K
1	0,3	16	4	2	1,26E+06	2,90E+04	1,41E+06	1,44E+06	2,00	3,92E+06	4,67E+03
2	0,3	16	4	3	7,63E+05	2,89E+04	8,51E+05	8,79E+05	3,29	2,53E+06	2,81E+03
3	0,3	16	4	4	7,63E+05	2,89E+04	8,51E+05	8,80E+05	3,29	2,54E+06	2,81E+03
4	0,3	16	5	2	7,60E+05	2,89E+04	8,48E+05	8,77E+05	3,30	2,53E+06	2,80E+03
5	0,3	16	5	3	7,60E+05	2,89E+04	8,47E+05	8,76E+05	3,30	2,53E+06	2,80E+03
...											
258	0,65	16	5	4	5,83E+05	2,89E+04	6,02E+05	6,31E+05	4,58	1,80E+06	1,99E+03
...											
396	0,8	18	7	4	7,24E+05	2,88E+04	7,37E+05	7,66E+05	3,77	2,15E+06	2,43E+03

Figura 12: Matriz de resultados do procedimento de otimização para configuração com integração térmica, para M1.

Caso	Xeg	Fazeo	FC2	Fsolv	TAC	Wmin	LW	Weq	η	Qrtotal	ΔS_{irr}
-	-	-	-	-	\$/ano	kcal/h	kcal/h	kcal/h	%	kcal/h	kcal/h-K
1	0,3	16	4	2	7,13E+05	2,89E+04	7,69E+05	7,97E+05	3,63	2,29E+06	2,54E+03
2	0,3	16	4	3	7,13E+05	2,89E+04	7,68E+05	7,97E+05	3,63	2,29E+06	2,54E+03
3	0,3	16	4	4	7,13E+05	2,89E+04	7,68E+05	7,97E+05	3,63	2,29E+06	2,53E+03
4	0,3	16	5	2	7,10E+05	2,89E+04	7,66E+05	7,94E+05	3,64	2,29E+06	2,53E+03
5	0,3	16	5	3	7,10E+05	2,89E+04	7,66E+05	7,95E+05	3,64	2,29E+06	2,53E+03
...											
148	0,7	16	5	2	5,19E+05	2,89E+04	4,88E+05	5,16E+05	5,59	1,45E+06	1,61E+03
...											
216	0,8	18	7	4	6,23E+05	2,89E+04	5,61E+05	5,90E+05	4,89	1,62E+06	1,85E+03

Figura 13: Matriz de resultados do procedimento de otimização para configuração sem integração térmica para M2.

Caso	x_{H_2O}	Fazeo	FC2	Fsolv	TAC	Wmin	LW	Weq	η	Qrtotal	ΔS_{irr}
-	-	-	-	-	\$/ano	kcal/h	kcal/h	kcal/h	%	kcal/h	kcal/h-K
1	0,5	48	18	24	3,47E+06	-2,78E+07	3,13E+07	3,42E+06	-12,29	1,43E+07	1,03E+05
2	0,5	48	18	25	3,47E+06	-2,78E+07	3,13E+07	3,42E+06	-12,29	1,43E+07	1,03E+05
3	0,5	48	18	26	3,47E+06	-2,78E+07	3,13E+07	3,42E+06	-12,29	1,43E+07	1,03E+05
4	0,5	48	19	24	3,45E+06	-2,78E+07	3,12E+07	3,40E+06	-12,22	1,42E+07	1,03E+05
5	0,5	48	19	25	3,45E+06	-2,78E+07	3,12E+07	3,40E+06	-12,22	1,42E+07	1,03E+05
...											
103	0,6	50	19	24	3,34E+06	-2,78E+07	3,11E+07	3,29E+06	-11,81	1,38E+07	1,03E+05
...											
297	0,8	50	20	26	4,30E+06	-2,79E+07	3,23E+07	4,39E+06	-15,73	1,84E+07	1,07E+05

Figura 14: Matriz de resultados do procedimento de otimização para configuração com integração térmica, para M2.

Caso	x_{H_2O}	Fazeo	FC2	Fsolv	TAC	Wmin	LW	Weq	η	Qrtotal	ΔS_{irr}
-	-	-	-	-	\$/ano	kcal/h	kcal/h	kcal/h	%	kcal/h	kcal/h-K
1	0,35	49	19	24	5,38E+06	-2,79E+07	3,34E+07	5,57E+06	-19,98	2,33E+07	1,10E+05
2	0,35	49	20	24	5,39E+06	-2,79E+07	3,34E+07	5,57E+06	-20,00	2,33E+07	1,10E+05
3	0,35	49	20	26	5,39E+06	-2,79E+07	3,34E+07	5,57E+06	-19,99	2,33E+07	1,10E+05
4	0,35	50	18	24	5,32E+06	-2,79E+07	3,33E+07	5,49E+06	-19,70	2,30E+07	1,10E+05
5	0,35	50	18	26	5,31E+06	-2,79E+07	3,33E+07	5,48E+06	-19,67	2,29E+07	1,10E+05
...											
175	0,6	49	19	24	3,20E+06	-2,78E+07	3,09E+07	3,11E+06	-11,16	1,30E+07	1,02E+05
...											
297	0,8	50	20	26	3,99E+06	-2,78E+07	3,18E+07	3,99E+06	-14,32	1,67E+07	1,05E+05

Os fluxogramas CS- e CS+ foram comparados do ponto de vista econômico e termodinâmico para M1 e M2, onde a Tabela 2 apresenta as principais variáveis otimizadas. A partir da observação desta tabela, pode-se afirmar que a configuração com integração térmica é termodinamicamente mais eficiente que a configuração sem integração, até mesmo para o caso de eficiência negativa, como M2.

Para ambas as misturas, a configuração CS+ apresenta o mesmo trabalho mínimo que a configuração CS-, e o trabalho produzido pelos refervedores da configuração CS+ é menor, conseqüentemente, menor será o trabalho perdido nesta configuração, menor será a produção de entropia e maior será a eficiência termodinâmica.

Além disto, a CS+ demanda um menor TAC que a CS-, visto que quando há um aproveitamento eficiente de energia, menor quantidade de energia é requerida e, por conseguinte, menores serão os custos com utilidades, relacionadas aos custos operacionais envolvidos no TAC.

O comportamento de TAC e eficiência termodinâmica foram avaliados em função da variação do trabalho perdido, visto que este termo está relacionado tanto aos termos econômicos (TAC), no que se refere aos custos operacionais ligados ao consumo energético, quanto à eficiência termodinâmica definida na equação (24). Os resultados desta análise encontram-se nas Figuras 15 e 16, para as configurações sem e com integração térmica para M1, e nas Figuras 17 e 18, para CS- e CS+ considerando-se M2.

Figura 15: Comportamento de (a) TAC em função do trabalho perdido e (b) eficiência termodinâmica do sistema para configurações sem integração térmica, para M1.

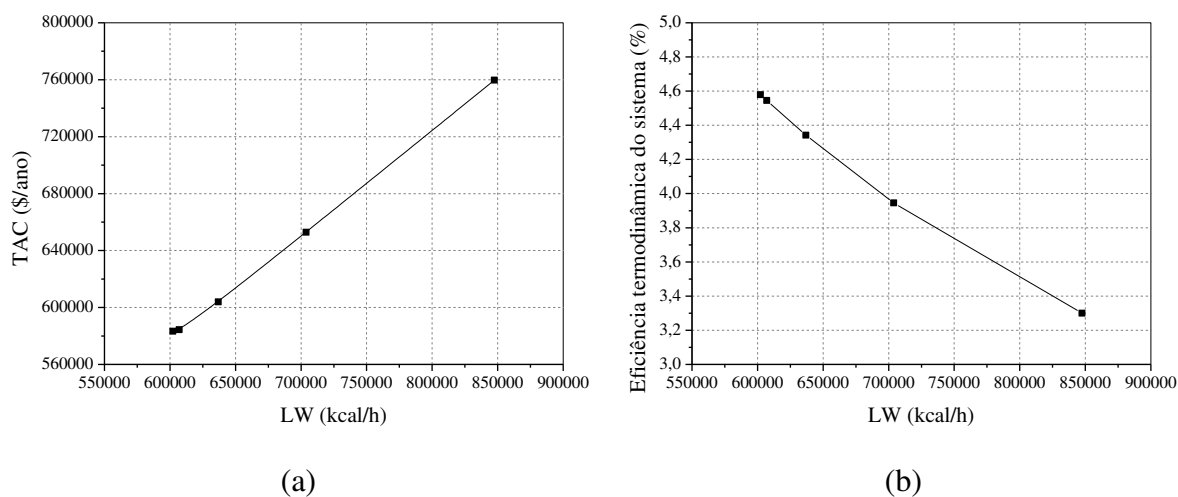


Tabela 2: Principais variáveis otimizadas para M1 e M2 em CS- e CS+.

Parâmetros	Caso 1							
	M1				M2			
	CS-		CS+		CS-		CS+	
	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2
x^{SOL} (%mol)	0,65		0,7		0,6		0,6	
FAZEO	16		16		50		49	
FSOLV	4		3		24		24	
FC2	5		5		19		19	
S (kmol/h)	63,25		74,09		796,64		751,82	
R	0,43	0,44	0,39	0,56	3,13	1,26	3,15	1,24
η (%)	4,58 (0%)		5,59 (+22,05%)		-11,81(0%)		-11,16(+5,50%)	
W_{min} (10^4 kcal/h)	2,89 (0%)		2,89 (0,00%)		-2780(0%)		-2780 (0,00%)	
LW (10^5 kcal/h)	6,02 (0%)		4,88 (-18,94%)		311(0%)		309 (-0,64%)	
W_{eq} (10^5 kcal/h)	6,31 (0%)		5,16 (-18,23%)		32,9(0%)		31,1(-5,47%)	
ΔS_{irr} (10^3 kcal/h-K)	1,99 (0%)		1,61 (-19,10%)		103(0%)		102(-0,97%)	
Q_{rtotal} (10^6 kcal/h)	1,80 (0%)		1,45 (-19,44%)		13,8 (0%)		13,0 (-5,80%)	
TAC (10^5 \$/ano)	5,83 (0%)		5,19 (-10,98%)		33,4 (0%)		32,00 (-4,19%)	

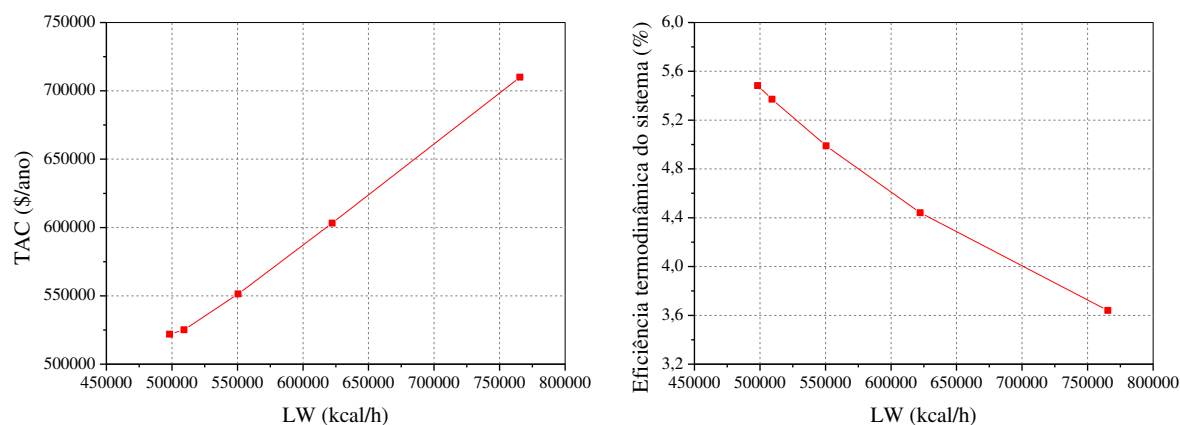
Figura 16: Comportamento de (a) TAC em função do trabalho perdido e (b) eficiência termodinâmica do para configurações com integração térmica, para M1.

Figura 17: Comportamento de (a) TAC em função do trabalho perdido e (b) eficiência termodinâmica do para configurações sem integração térmica, para M2.

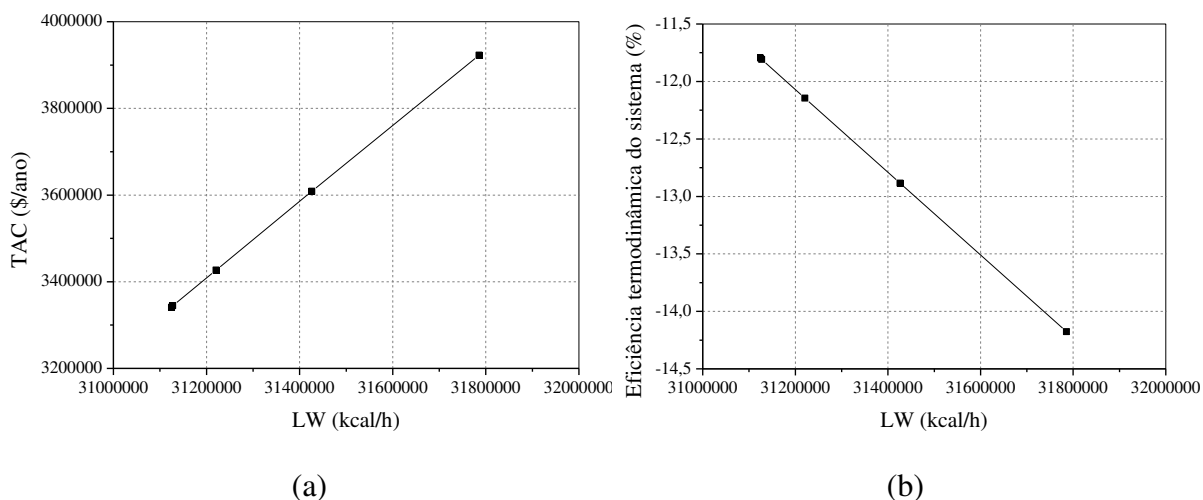
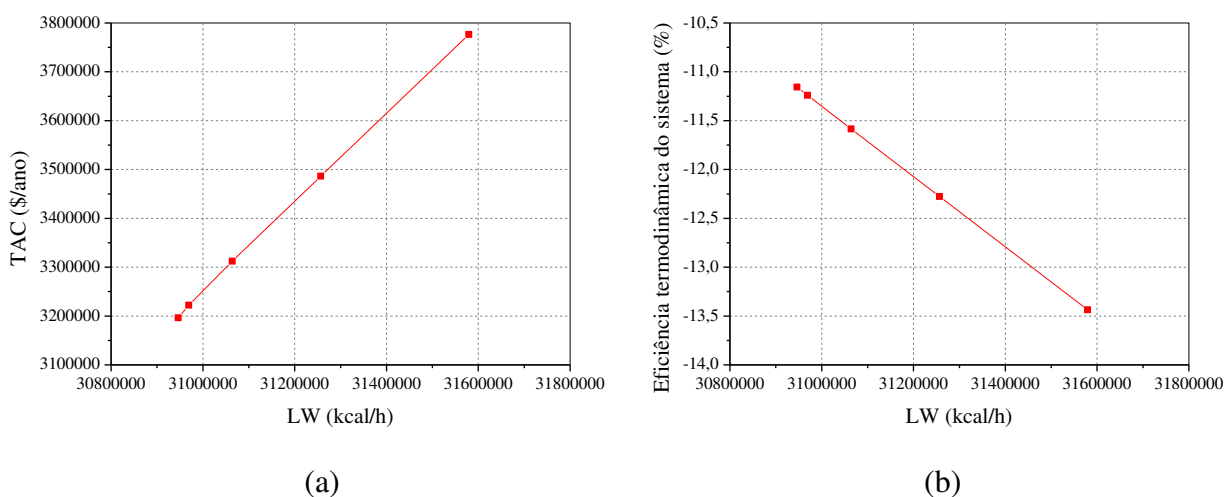


Figura 18: Comportamento de (a) TAC em função do trabalho perdido e (b) eficiência termodinâmica do para configurações com integração térmica, para M2.



Observa-se, então, pelas Figuras 15a, 16a, 17a e 18a que o comportamento do TAC é diretamente proporcional ao aumento do trabalho perdido, isto porque quanto maior quantidade de trabalho é perdida, maior será a demanda energética para promover a separação, e maior serão os custos operacionais que são inseridos nos cálculos do TAC; e que eficiência termodinâmica (Figuras 15b, 16b, 17b e 18b), como descrito pela equação (24), é inversamente proporcional ao trabalho perdido, em M1 e M2.

A partir da observação dos comportamentos diretamente e inversamente proporcionais de TAC e eficiência, com relação a LW, respectivamente, pôde-se verificar que existe relações entre os termos econômicos e termodinâmicos, de modo que, quando este termo é otimizado,

estamos, na verdade, otimizando os termos econômicos (TAC) e termodinâmicos (eficiência termodinâmica).

Além disto, o comportamento de TAC e eficiência, abordados aqui como parâmetro econômico e termodinâmico, respectivamente, foi observado para variação do teor de solvente, para M1 e M2, em CS- e CS+, visto que, foi observado na simulação dos processos que a variação deste parâmetro é que tem a maior influência na variação dos termos econômicos e termodinâmicos. As Figuras 19 e 20 apresentam o resultado desta abordagem, para M1 e M2, respectivamente.

Observando-se as Figuras 19 e 20, pode-se constatar, mais uma vez, a relação inversamente proporcional entre TAC e eficiência termodinâmica, para M1 e M2, em CS- e CS+, ressaltando que o ponto destacado nos gráficos corresponde ao valor ótimo global do parâmetro teor de solvente. Para M1 e M2 pode-se verificar que enquanto o TAC decresce até o ponto ótimo de teor, e depois cresce, a eficiência cresce até o ponto ótimo de teor e depois decresce. Porém, para M2, em CS-, os pontos de teor de 0,55 e 0,60 apresentam valores de TAC e eficiência praticamente iguais, e isto proporciona maior flexibilidade operacional para esta configuração.

Figura 19: Comportamento de TAC e eficiência termodinâmica em função da variação do teor de solvente em (a) CS- e (b) CS+ para M1.

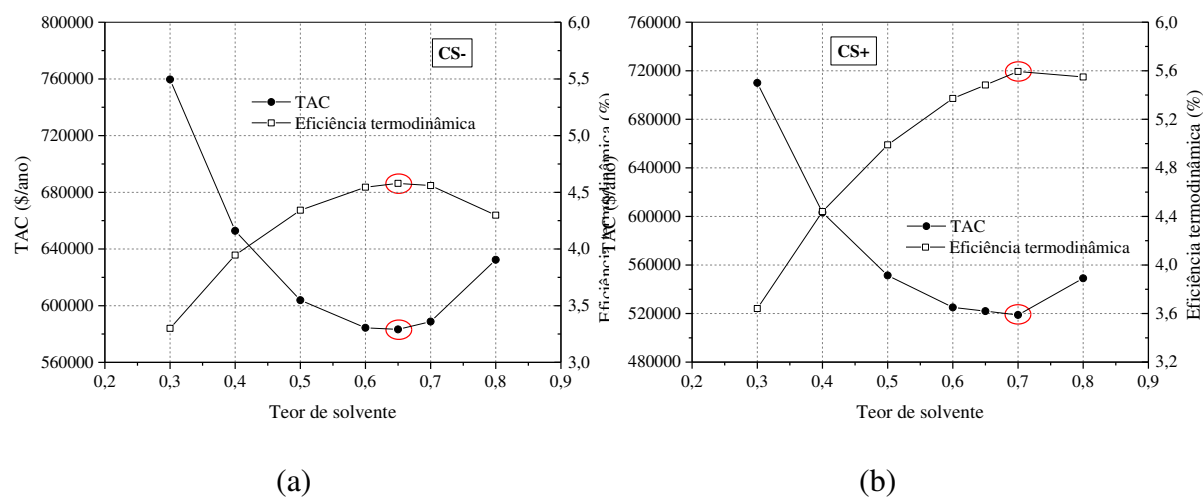
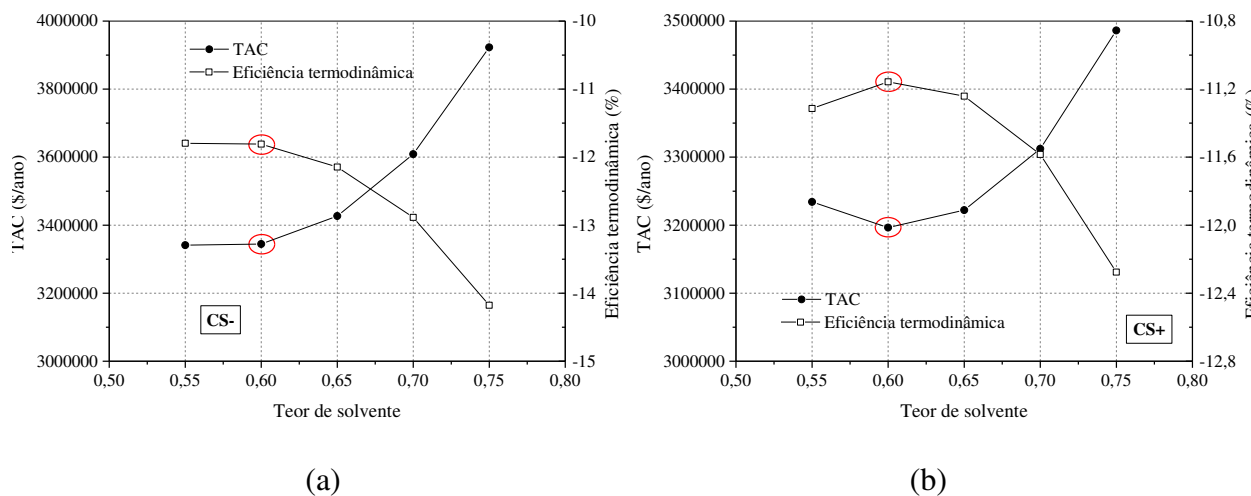


Figura 20: Comportamento de TAC e eficiência termodinâmica em função da variação do teor de solvente em (a) CS- e (b) CS+ para M2.



Comparando-se, ainda, os sistemas em si, etanol/água e acetona/metanol, o valor negativo encontrado na eficiência termodinâmica para separação de acetona/metanol pode ser justificado a partir das Figuras 2a e 2b, que apresentam os diagramas de equilíbrio líquido-vapor para M1 e M2, respectivamente, nos quais pode-se observar que para M2, a curva de equilíbrio encontra-se mais próxima à diagonal ($x = y$), e, portanto, a separação de acetona/metanol apresenta maior grau de dificuldade, e esta dificuldade deve-se a proximidade entre os pontos de ebulição dos componentes que formam o este azeótropo.

6.2 AVALIAÇÕES TERMODINÂMICA DAS COLUNAS EXTRATIVA E DE RECUPERAÇÃO

A partir dos fluxogramas simulados e otimizados economicamente e termodinamicamente, a análise termodinâmica foi aplicada para as configurações CS – e CS+ para o Caso 2, tanto para M1 quanto para M2, no qual considera-se cada coluna (extrativa e de recuperação) separadamente.

Admitindo-se o ponto operacional ótimo de maior eficiência e menor TAC, pode-se observar, a partir da Tabela 3, que os valores para eficiências, trabalho mínimo de separação, trabalho equivalente, trabalho perdido e produção de entropia no Caso 2 apresentam uma disparidade significativa quando comparados ao Caso 1, discutidos anteriormente, tanto para M1, quanto para M2.

O Caso 1 considera o sistema como um todo, e trata-se da separação da mistura etanol-água (ou acetona-metanol), em etanol (ou acetona) e água (ou metanol), visto que a quantidade de solvente que entra pela corrente de *make-up* não é suficiente para quebra do azeótropo e a corrente de reciclo do mesmo não é considerada nos cálculos por não se tratar de uma corrente global. Dessa forma, pode-se afirmar que cada um dos casos, 1 (C1 e C2) e 2 (sistema), referem-se a diferentes misturas em processos de separação, conforme as Figuras 8 e 9, e por isso, os valores para os termos termodinâmicos apresentaram tamanha disparidade.

Focando-se a análise para o Caso 2 e nas configurações CS-, a partir da Tabela 3, pode-se verificar que enquanto que a eficiência termodinâmica da C1, é de 10,98% e -7,10%, para M1 e M2, respectivamente, na C2, a eficiência é de 47,64% e 24,84, isto porque, enquanto coluna extrativa (C1), requer uma menor quantidade de trabalho mínimo para promover a separação, a parcela de trabalho perdido é muito maior que a parcela perdida pela coluna de recuperação (C2).

Tabela 3: Resultados de um ponto operacional para análise dos termos termodinâmicos para colunas isoladas (Caso 2) para configuração com e sem integração térmica para M1 e M2.

Parâmetro	Caso 2							
	M1				M2			
	CS-		CS+		CS-		CS+	
	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2
η (%)	10,98	47,64	2,00	47,44	-7,10	24,84	-6,48	24,47
W_{\min} (10^4 kcal/h)	5,50	6,20	0,075	6,70	-2810	32	-2810	31
W_{eq} (10^5 kcal/h)	5,01	1,30	3,76	1,40	19,9	13	18,2	12,8
LW (10^5 kcal/h)	4,46	0,68	3,69	0,74	301	9,8	299	9,7
ΔS_{irr} (10^3 kcal/h-K)	1,47	0,22	1,22	0,24	99	3,2	99	3,2

Para configuração com integração térmica para M1, a eficiência termodinâmica da coluna extrativa é apenas 2,00%, isto porque mesmo a coluna extrativa apresentando uma redução significativa no trabalho mínimo para promover a separação, o trabalho equivalente não reduz proporcionalmente, acarretando assim em uma baixa eficiência termodinâmica. Contrariamente, para M2, observa-se que na coluna extrativa a maior eficiência é conseguida para CS+, visto que esta separação requer a mesma quantidade de trabalho mínimo tanto em

CS- quanto em CS+, ou seja, para M2, a integração térmica não reduziu o W_{min} para coluna extrativa.

Ainda é possível perceber que o refeedor da coluna extrativa, para M1 e M2, realiza mais trabalho que o refeedor da coluna de recuperação, visto que, observando-se a equação (16), pode-se verificar que este valor é diretamente proporcional a demanda energética em cada refeedor, e, por envolver a quebra de um azeótropo, a coluna extrativa (C1) apresenta maior consumo energético quando comparada à coluna de recuperação (C2).

O trabalho perdido é um termo relacionado à produção de entropia, e, conseqüentemente às irreversibilidades presentes em cada coluna (C1 e C2). Logo, como o efeito *remixing* é um comportamento presente na coluna extrativa, esta coluna apresenta maior produção de entropia.

E, ainda, como a coluna de recuperação requer menor quantidade de trabalho para promover a separação (do componente menos volátil e o solvente), e, menor quantidade de trabalho é perdido devido às irreversibilidades, nesta configuração, quando comparada a coluna extrativa, aquela configuração é termodinamicamente mais eficiente que esta.

6.3 AVALIAÇÃO DO EFEITO REMIXING PARA CS- E CS+

O efeito *remixing* foi avaliado para os pontos operacionais de maior e menor eficiência termodinâmica para ambos os fluxogramas e misturas.

Os pontos operacionais de maior e menor eficiência para M1 e M2, considerando-se CS- e CS+ estão dispostos na Tabela 4.

Sabendo-se que, após a diluição do componente intermediário no componente menos volátil é necessária uma maior demanda energética na coluna de recuperação para purificar este componente, a Tabela 4 apresenta os resultados de consumo energético da coluna de recuperação para os pontos operacionais de menor e maior eficiência termodinâmica e ainda, a tabela fornece, também, informações a respeito da produção de entropia em cada configuração (e, em cada um dos pontos operacionais), visto que este efeito é fonte de irreversibilidades no processo.

Observa-se que a produção de entropia (ΔS_{irr}) é menor para as configurações que apresentam maior eficiência termodinâmica, o que possibilita afirmar que o melhor aproveitamento da energia que é inserida na forma de calor, resulta em menos forças motrizes que levam à ocorrência de irreversibilidades para M1 e M2.

Tabela 4: Resultados para pontos operacionais de maior e menor eficiência termodinâmica para M1 e M2, em CS- e CS+.

Parâmetro	M1				M2			
	CS-		CS+		CS-		CS+	
	Menor	Maior	Menor	Maior	Menor	Maior	Menor	Maior
	η	η	η	η	η	η	η	η
η (%)	3,29	4,58	3,61	5,59	-13,38	-11,81	-14,32	-11,16
x^{solv}	0,3	0,65	0,3	0,7	0,7	0,6	0,8	0,6
FAZEO	16	16	16	16	49	50	48	49
FSOLV	4	4	3	3	24	24	26	24
FC2	4	5	7	5	20	19	20	19
η (%)	3,29	4,58	3,61	5,59	-13,39	-11,81	-14,32	-11,16
ΔS_{irr} (10^5 kcal/h-K)	0,2807	0,1987	0,2547	0,1608	1,04	1,03	1,05	1,02
Q_{R2} (kcal/h x 10^5)	2,88	3,19	2,97	3,45	6,99	5,42	9,45	5,37
RR ₂	0,34	0,44	0,40	0,56	1,90	1,24	2,93	1,22

Porém, a demanda energética para coluna de recuperação (Q_{R2}) é maior para maior eficiência, em ambas as configurações, para M1, isto porque o ponto operacional ótimo de maior eficiência requer uma maior quantidade de razão de refluxo da coluna de recuperação (RR₂), o que acarreta em maior demanda energética da mesma.

Para M2, como apresenta a Tabela 4, a menor produção de entropia e o menor consumo energético da coluna de recuperação de solvente são encontrados na maior eficiência do sistema, isto porque, neste ponto, tem-se, também as menores razões de refluxo em CS- e CS+.

As Figuras 21a e 21b apresentam os resultados desta análise para CS- e CS+, respectivamente, para M1. Por se tratar de uma sequência de destilação direta, o decréscimo da fração molar do componente intermediário acontece próximo à base da coluna extrativa, e observa-se que o aumento da eficiência termodinâmica pode reduzir o efeito *remixing*, e ainda, por ser a configuração que apresenta maior eficiência, a CS+ apresenta o menor pico no efeito *remixing*.

Já as Figuras 22a e 22b apresentam o comportamento do efeito *remixing* para M2, nos pontos operacionais de maior e menor eficiência termodinâmica.

A partir da Figura 22 observa-se que o menor pico de efeito *remixing* ocorre, para CS- e CS+, no ponto de menor eficiência termodinâmica, ao contrário do comportamento observado para M1, o que parece estar relacionado ao sinal negativo da eficiência, visto que, caso fosse

abordada em módulo, o comportamento do efeito *remixing* seria análogo àquele obtido para M1.

Figura 21: Efeito *remixing* na fase líquida para as configurações (a) sem e (b) com integração térmica nos pontos operacionais de menor e maior eficiência termodinâmica, para M1.

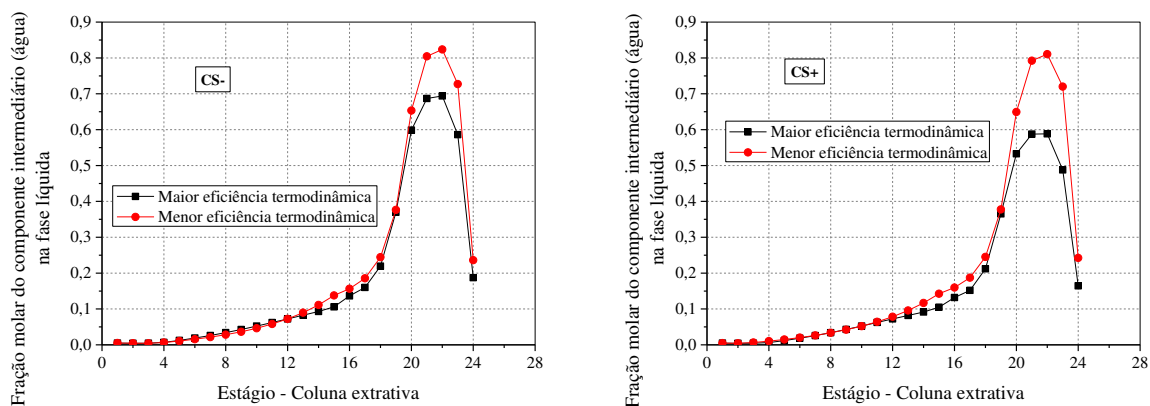
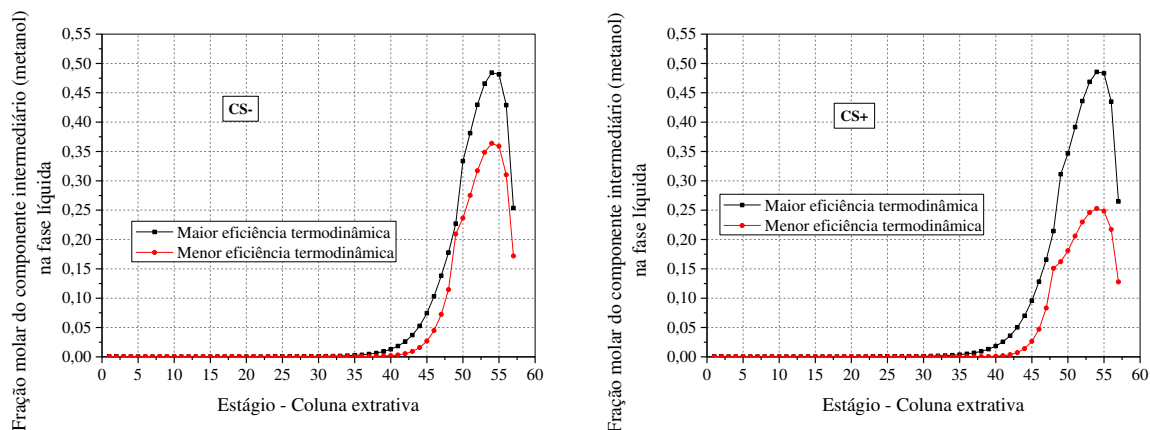


Figura 22: Efeito *remixing* na fase líquida para as configurações (a) sem e (b) com integração térmica nos pontos operacionais de menor e maior eficiência termodinâmica, para M2.



Por outro lado, adotando-se a eficiência termodinâmica para M2 em módulo, o ponto operacional de menor eficiência passa a ser o de maior eficiência e vice versa, e isto, faria com que a análise dos dados da Tabela 4, para M2, não fosse admitida.

7 CONCLUSÕES

A aplicação do procedimento para cálculos econômicos e termodinâmicos, permitiu afirmar que para análise do processo como um todo e das colunas isoladas, os parâmetros termodinâmicos avaliados apresentam uma disparidade significativa por tratar-se de processos de separação de diferentes misturas em cada coluna e no processo como todo.

Comparando-se as configurações CS+ e CS-, no que refere a eficiência termodinâmica, concluiu-se que em CS+ a energia inserida é melhor aproveitada, o que faz desta configuração termodinamicamente mais eficiente que a CS-, além de que aquela apresenta menor consumo energético e menor TAC, sendo assim, a integração térmica parece uma boa alternativa para redução do consumo e aumento da eficiência termodinâmica dos processos de destilação extrativa.

A observação dos pontos operacionais de menor TAC, menor trabalho perdido e maior eficiência termodinâmica, esclarece que existe uma relação entre os parâmetros econômicos e termodinâmicos e que, ao determinar o mínimo trabalho perdido, obtém-se o menor TAC e a maior eficiência termodinâmica, em ambos os fluxogramas e ambas as misturas.

O estudo de cada coluna envolvida no processo de destilação extrativa (coluna extrativa e coluna de recuperação) permitiu verificar que o valor da eficiência termodinâmica depende da grandeza das variáveis envolvidas para separação de cada mistura de modo particular, e que não é possível obter uma comparação de eficiência termodinâmica quando se fala de separação de misturas diferentes.

A avaliação do efeito *remixing*, para mistura etanol-água, permitiu concluir que quando opera-se no ponto de maior eficiência termodinâmica, observa-se a redução do efeito *remixing*, porém verificou-se que, ao contrário do que é afirmado na literatura, o consumo energético da coluna de recuperação é maior para o ponto de maior eficiência termodinâmica no qual tem-se menor pico de efeito *remixing*, e isto deve-se ao fato de que o ponto operacional de maior eficiência termodinâmica requer uma maior razão de refluxo para coluna de recuperação, e isto afeta diretamente o consumo desta.

Por outro lado, para a mistura acetona-metanol, verifica-se que, por envolver a abordagem de eficiência negativa, o comportamento do efeito *remixing* pode não levar em conta o sinal negativo.

Portanto, com este trabalho observou-se que os termos econômicos e termodinâmicos estão diretamente relacionados, para as configurações abordadas, e que, para redução do efeito

remixing que causa maior consumo energético na coluna de recuperação, não somente deve-se observar a eficiência termodinâmica.

Além disso, observa-se a partir deste trabalho, que a definição e cálculo de eficiência termodinâmica ainda apresenta lacunas, sendo satisfatória a aplicação nos casos nos quais as correntes de entrada e saída do processo encontram-se nas mesmas condições de temperatura e pressão, ou seja, faz-se necessário uma nova abordagem de eficiência termodinâmica, a qual possa ser aplicada aos processos de separação a fim de não resultar em valores negativos.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aplicação de análise econômica e termodinâmica para sequências de destilação termicamente acopladas;
- Aplicação da análise econômica e termodinâmica para colunas com parede dividida;
- Avaliação de uma nova forma de cálculo para eficiência termodinâmica.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agrawal, R.; Fidkowski, Z. T. **Are Thermally Coupled Distillation Columns Always Thermodynamically More Efficient for Ternary Distillations.** *Ind Eng. Chem. Res.* v.37, p. 3444-3454, 1998.

Anokhina, E.; Timoshenko, A. **Criterion of the Energy Effectiveness of Extractive Distillation in the Partially Thermally Coupled Columns.** *Chemical Engineering Research and Design*, v. 99, p. 165-175, 2015.

Arifin, S.; Chien, L. **Design and Control of an isopropyl alcohol dehydration process via extractive distillation using dimethyl sulfoxide as an entrainer.** *Ind. Eng. Chem. Res.* v.47, p. 790-803, 2008.

Bandyopadhyay, S. **Effect of feed on optimal thermodynamic performance of a distillation column.** *Chemical Engineering Journal*, v. 88, p. 175-186, 2002.

Benyounes, H.; Shen, W.; Gerbaud, V. **Entropy Flow and Energy Efficiency Analysis of Extractive Distillation with a Heavy Entrainer.** *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 53, p. 4778-4791, 2014.

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

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.** 172 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2014.

Brito, K. D.; Cordeiro, G. M.; Figueirêdo, M. F.; Vasconcelos, L. G. S.; Brito, R. P. **Economic Evaluation of Energy Saving Alternatives in Extractive Distillation Process.** *Computers & Chemical Engineering*, v. 93, p. 185-196, 2016.

Brito, K.D.; Figueirêdo, M.F.; Ramos, W.B.; Brito, R.P. Thermodynamic efficiency and remixing effect on thermally coupled extractive distillation sequence. *AIChE*, 2014.

Chaintreau, A. **Simultaneous distillation–extraction: from birth to maturity**. *Flavour Fragr. J.*, 16, p. 136, 2001.

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

Denbigh, K.G. **The second-law efficiency of chemical processes**. *Chemical Engineering Science*. v.6, n.1, 1956.

Demirel, Y. **Thermodynamic analysis of separation systems**. *Separation science and technology*, v. 39, p. 3897-3942, 2004.

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, p. 1206–1216, 2009.

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, p. 1191-1199, 2014a.

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, p. 2238-2247, 2014b.

Gil, I. D.; Botía, D. C.; Ortiz, P.; Sánchez, O. F. **Extractive Distillation of Acetone/Methanol Mixture Using Water as Entrainer**. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, 4858–4865, 2009.

Gorák, A.; Olujic, Z. **Distillation: Equipment and Process**. Elsevier, 2014.

Guerra, R.G.; Hernández, J.G.S.; Hernández, S. **Reducing Energy Consumption and CO₂ Emissions in Extractive Distillation**. *Chemical Engineering Research and Design*, v.87, p. 145-152, 2008.

Haywood, R.W. **A Critical Review of the Theorems of Thermodynamic Availability, with Concise Formulations.** J. Mech. Eng. Sci. v.16, 1974.

Henley E.J.; Seader, J.D. **Equilibrium-stage Separation Operations in Chemical Engineering.** New York: Wiley, 1981.

Henley, E. J. E Seader, J.D. **Separation Process Principles,** New York: Wiley, 1998.

Hernández, S.; Jiménez, A. **Desing of energy-efficient Petlyuk systems.** Comput. Chem. Eng., v. 23, p. 1005-1010, 1999.

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

Keenan, J. **Themodymnics,** Chap. XVII. Wiley, 1941.

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

Kotai, B.; Lang, P.; Modla, G. **Batch Extractive Distillation as a Hybrid Process: Separation of Minimum Boiling Azeotropes.** Chemical Engineering Science, v. 62, p. 6816-6826, 2007.

Li, L.; Tu, Y.; Sun, L.; Hou, Y.; Zhu, M.; Gou, L.; Li, Q. e Tian, Y. **Enhaced Efficient Extractive Distillation by Combining Heat-Integrated Technology and Intermediate Heating.** Ind. Eng. Chem. Res., 2016.

Long, N. V. D.; Lee, M. **Optimal Retrofit Design of Extractive Distillation to Energy Efficient Thermally Coupled Distillation Scheme.** AIChE Journal, v.59, n.4, p.1175-1178, 2013.

Luyben, W. L. **Effect of Solvent on Controllability in Extractive Distillation.** Ind. Eng. Chem. Res, v. 47, n.13, p.4425-4439, 2008.

Luyben, W. **Distillation Design and Control Using Aspen Simulation.** 2. Edition Wiley, 2013.

Nevers, N.; Seader, J.D. **Lost work: a measure of thermodynamic efficiency**. *Energy*. v.5, p.757-769, 1980.

Ojeda, M.; Hernández, J.; Hernández, S.; Aguirre, A.; Kiss, A. **Design and Optimization of an Ethanol Dehydration Process Using Stochastic Methods**. *Separation and Purification Technology*, v. 105, p. 90–97, 2013.

Rong, B.; Kraslawski, A.; Turunen, I. **Synthesis and Optimal Design of Thermodynamically Equivalent Thermally Coupled Distillation Systems**. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 43, p.5904-5915, 2014.

Santos-Mendéz, J.; Amador-Mata, L.V.; Hernández, S. **Minimum Remixing Effect in Distillation Sequences**. *Spring Meeting & 9th Global Congress on Process Safety. Kister Distillation Symposium*, 2013.

Seader, J.D.; Henley, E.J.; Roper, D.K. **Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations**. 3ed, Wiley, 2011.

Smith, J. M.; Van Ness, C.; Abbott, M. M.; **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. Tradução Eduardo Mach Queiroz, Fernando Luiz Pellegrini Pessoa. 7ed. Rio de Janeiro:, LTC, 2007.

Sun, L.; Wang, Q.; Li, L.; Zhai, J.; Liu, Y. **Design and Control of Extractive Dividing Wall Column for Separating Benzene/Cyclohexane Mixtures**. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014.

Taylor, M.; Wankat, P.C. **Increasing the energy efficiency of extractive distillation**. *Sep. Sci. Technol.*, v.39, p.1-17, 2004.

Triantafyllou, C.; Smith, R. **The design and optimization of fully thermally coupled distillation columns**. *Trans. Inst. Chem.*, v.70, p.118, 1992.

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

Turton, R.; Bailie, R. C.; Whiting, W. B.; Shaeiwitz, J. A.; Bhattacharyya, D. **Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes**. 2ed, Prentice Hall, 2003.

Wu, Y. C.; Hsu P. H-C.; Chien I-L. **Critical Assessment of the energy-saving potential of an extractive dividing-wall column.** *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 52, p. 5384 – 5399, 2013.

You, X.; Donis, I.R.; G.V. **Improved Design and Efficiency of the Extractive Distillation Process for Acetone-Methanol with Water.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2015.

APÊNDICES

Apêndice I – Cálculo do TAC

C Cálculos econômicos

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

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

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

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

$$UC = 0.852$$

$$UR = 0.568$$

$$dt1C1 = (TTOPC1 - 322)$$

$$dt2C1 = (TTOPC1 - 305)$$

$$dt1C2 = (TTOPC2 - 322)$$

$$dt2C2 = (TTOPC2 - 305)$$

$$dt1HE = (TIN - 322)$$

$$dt2HE = (TOUT - 305)$$

$$\text{LMDTC1} = (dt2C1 - dt1C1) / \log(dt2C1 / dt1C1)$$

$$\text{LMDTC2} = (dt2C2 - dt1C2) / \log(dt2C2 / dt1C2)$$

$$\text{LMDTR1} = T\text{STEAM} - T\text{BASEC1}$$

$$\text{LMDTR2} = T\text{STEAM} - T\text{BASEC2}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\text{Payback} = 3$$

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

Apêndice II – Cálculo da eficiência termodinâmica coluna extrativa (C1), para coluna de recuperação e para o processo da configuração sem integração térmica em linguagem Fortran.

C Cálculo termodinâmico para coluna 1

$$T0 = 303$$

$$b\text{ETOH} = H\text{ETOH} - T0*\text{SETOH}$$

$$b\text{GLYH2O1} = H\text{GLYH2O1} - T0*\text{SGLYH2O1}$$

$$b\text{AZEOT} = H\text{AZEOT} - T0*\text{SAZEOT}$$

$$b\text{ENTRAIN} = H\text{ENTRAIN} - T0*\text{SENTRAIN}$$

$$W_{\text{min1}} = \text{ETOH}*b\text{ETOH} + \text{GLYH2O1}*b\text{GLYH2O1} - \text{AZEOT}*b\text{AZEOT} - \text{ENTRAIN}*b\text{ENTRAIN}$$

$$W_{\text{eq1}} = (1 - T0/T\text{STEAM1}) * Q\text{R1KCAL}$$

$$LW1 = W_{\text{eq1}} - W_{\text{min1}}$$

$$\text{Eff1} = (W_{\text{min1}} / (LW1 + W_{\text{min1}})) * 100$$

$$\text{Irr1} = \text{LW1}/\text{T0}$$

C Cálculo termodinâmico para coluna 2

$$\text{bH2O} = \text{HH2O} - \text{T0} * \text{SH2O}$$

$$\text{bGLYCOL} = \text{HGLYCOL} - \text{T0} * \text{SGLYCOL}$$

$$\text{bGLYH2O2} = \text{HGLYH2O2} - \text{T0} * \text{SGLYH2O2}$$

$$\text{Wmin2} = \text{H2O} * \text{bH2O} + \text{GLYCOL} * \text{bGLYCOL} - \text{GLYH2O2} * \text{bGLYH2O2}$$

$$\text{Weq2} = (1 - \text{T0}/\text{TSSTEAM2}) * \text{QR2KCAL}$$

$$\text{LW2} = \text{Weq2} - \text{Wmin2}$$

$$\text{Eff2} = (\text{Wmin2}/(\text{LW2} + \text{Wmin2})) * 100$$

$$\text{Irr2} = \text{LW2}/\text{T0}$$

C Cálculo da eficiência para o sistema

$$\text{bMAKEUP} = \text{HMAKEUP} - \text{T0} * \text{SMAKEUP}$$

$$\text{Wmin3P1} = \text{ETOH} * \text{bETOH} + \text{H2O} * \text{bH2O}$$

$$\text{Wmin3P2} = \text{AZEOT} * \text{bAZEOT} + \text{MAKEUP} * \text{bMAKEUP}$$

$$\text{Wmin} = \text{Wmin3P1} - \text{Wmin3P2}$$

$$\text{Weq} = (1 - \text{T0}/\text{TSSTEAM1}) * \text{QR1KCAL} + (1 - \text{T0}/\text{TSSTEAM2}) * \text{QR2KCAL}$$

$$\text{LW} = \text{Weq} - \text{Wmin}$$

$$\text{Eff} = (\text{Wmin}/(\text{LW} + \text{Wmin})) * 100$$

$$\text{Irr} = \text{LW}/\text{T0}$$

ANEXOS

Anexo I – Modelos Termodinâmicos

- **NRTL**

Os coeficientes de atividade são obtidos por modelos que se baseiam no cálculo da energia livre de Gibbs em excesso, como representa a equação (I.1).

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (ng^E / RT)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (\text{I.1})$$

As equações que representam o modelo NRTL são descritas a seguir. Nas quais:

γ é o coeficiente de atividade do componente;

x é a fração molar do componente na fase líquida;

T é a temperatura

a, b, e, f, G, τ são os parâmetros de interação binária

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (\text{I.2})$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (\text{I.3})$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T \quad (\text{I.4})$$

$$a_{ij} = c_{ij} + d_{ij} (T - 273.15K) \quad (\text{I.5})$$

$$\tau_{ii} = 0 \quad (\text{I.6})$$

$$G_{ii} = 1 \quad (\text{I.7})$$

Os parâmetros binários a_{ij} , b_{ij} , e_{ij} e f_{ij} são assimétricos; por exemplo, a_{ij} pode não ser igual a a_{ji} . Isto quer dizer que os componentes na mistura não se distribuem uniformemente seguindo a teoria de composição local. Os parâmetros binários para cada espécie química foram obtidos a partir do banco de dados do Aspen Plus[®], que por sua vez, é baseado no banco de dados do Dechema.

- **UNIQUAC**

O modelo UNIQUAC, baseia-se no conceito de composição local e tem como fundamento a mecânica estatística. Esse modelo é expresso em termos de excesso de energia livre em duas partes sendo uma para efeitos combinatórios, devido às diferenças no tamanho e na forma das moléculas, e, outra, na contribuição residual devido às diferenças entre as forças moleculares. Conforme as equações (I.8), (I.9) e (I.10):

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right) = \left(\frac{g^E}{RT}\right)_{\text{combinatorial}} + \left(\frac{g^E}{RT}\right)_{\text{residual}} \quad (\text{I.8})$$

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{\text{combinatorial}} = \sum_i x_i \ln\left(\frac{\psi_i}{x_i}\right) + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\psi_i}\right) \quad (\text{I.9})$$

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{\text{residual}} = \sum_i q_i x_i \ln \sum_j \theta_j \tau_{ji} \quad (\text{I.10})$$

Nas quais,

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \ln\left(\frac{\psi_i}{x_i}\right) + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\psi_i}\right) + \sum_i q_i x_i \ln \sum_j \theta_j \tau_{ji} \quad (\text{I.11})$$

As frações de segmento ψ_i , e as frações de área θ_i são dadas por:

$$\psi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_i r_i x_i}$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_i q_i x_i}$$

Os dois parâmetros residuais 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 10.

Combinando a equação (I.1) com a equação (I.11), é definido o coeficiente de atividade para a fase líquida para uma mistura multicomponente, dado pela equação (I.12).

$$\ln \gamma_i = \ln\left(\frac{\psi_i}{x_i}\right) + \frac{z}{2} q_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\psi_i}\right) + l_j - \left(\frac{\psi_i}{x_i}\right) \sum_i x_{jl} + q_i \left[1 - \ln \sum_i \left(\frac{\theta_j T_{ij}}{\sum_k \theta_k T_{kj}}\right)\right] \quad (\text{I.12})$$

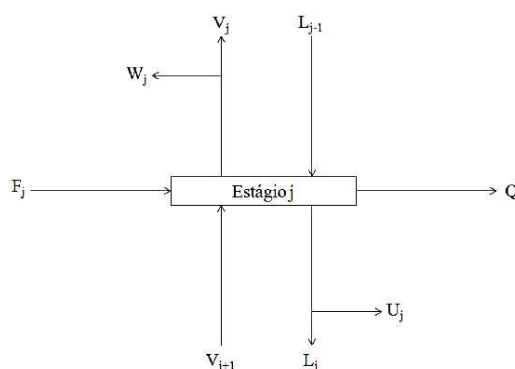
Na qual,

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

Anexo II – Equações MESH

O modelo do processo de destilação do regime estacionário é composto por quatro conjuntos de equações, denominadas equações MESH (KISTER, 1992), e são dadas pelas equações do balanço de massa (M), relações de equilíbrio (E), equações do somatório das composições (S), e, equações de balanço de energia (H). Estas equações podem ser obtidas utilizando um prato genérico de uma coluna de destilação ilustrado na Figura 5.

Figura II.1 - Esquema de um estágio utilizado na modelagem da coluna.



Fonte: Brito, 2014

No *software* utilizado, Aspen Plus, os estágios são numerados de cima para baixo em ordem crescente. Na Figura 5.1, 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, líquida e vapor, entrando ou deixando o estágio (L_j , V_j , L_{j-1} , V_{j+1}), e a energia que é transferida para o estágio ou a partir dele (Q_j). Cada corrente que entra ou deixa o estágio j , é associada está associada às propriedades de vazão (V , L , F), entalpia (h), temperatura (T), pressão (P), e composição (x , y , z).

As equações MESH estão descritas a seguir:

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

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

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

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} = 0 \quad (\text{II.2})$$

(S) – Somatório das frações molares em cada estágio j

$$(S_y)_j = \sum_{i=1}^c y_{i,j} - 1 = 0 \quad (\text{II.3-a})$$

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^c x_{i,j} - 1 = 0 \quad (\text{II.3-b})$$

(H) – balanços de energia em cada estágio j

$$H_{i,j} = L_{j-1}h_{L,j-1} + V_{j+1}h_{V,j+1} + F_j h_{F,j} - (L_j + U_j)h_{L,j} - (V_j + W_j)h_{V,j} \pm Q_j = 0 \quad (\text{II.4})$$

Sabendo-se que C é o número de componentes e N, número de estágios, e partindo-se do princípio de que as condições de alimentação são conhecidas, assim como as retiradas ou entradas, e, também o perfil de pressão da coluna, haverá $(2C + 3)N$ equações e $(2C + 3)N$ variáveis. Porém, as cargas térmicas do condensador e do reboiler não são conhecidas, logo, tem-se $(2C + 5)N$ variáveis, o que significa dizer que o bloco *RadFrac*[®], para uma coluna de destilação com condensador total) apresenta dois graus de liberdade.

Anexo III – Método de resolução: Algoritmo Inside out

O algoritmo *Inside-Out*, desenvolvido por Boston e Sullivan (1974), tornou-se um dos métodos mais populares, devido aos bons resultados apresentados em problemas de destilação multicomponente, e sua capacidade de ser aplicado à maioria das colunas de destilação existentes, sem necessariamente exigir estimativas iniciais precisas.

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

Anexo IV– Cálculo do custo anual total (TAC).

A avaliação econômica dos processos estudados nesse trabalho será feita a partir do cálculo do custo anual total (TAC), definido como o custo com capital dividido pelo tempo necessário para recuperar o investimento (*payback*), somado com os custos operacionais (custos com utilidades), dado pela equação (III.1) (Sun *et al.*, 2014).

$$TAC = \frac{\text{Custo de capital (TIC)}}{\text{Payback}} + \text{Custo operacional (TOC)} \quad (\text{III.1})$$

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

Os principais equipamentos em um sistema de destilação, que estão envolvidos no custo capital são o casco e pratos das colunas, e os trocadores de calor, condensadores e refeedores.

No caso de uma coluna de destilação, o custo da sua carcaça é calculado a partir do seu diâmetro e altura. O diâmetro (D) é determinado usando a ferramenta *Tray Sizing* do simulador Aspen Plus[®]. A altura (L) é calculada a partir do número de estágios total (N_T), excluindo condensador e refeedor, e considerando um espaçamento típico de 0,61 m, sendo conveniente

proporcionar um adicional de 20% referente ao espaço nos extremos da coluna, que não possui pratos (Luyben, 2013), conforme a equação (III.2).

$$L = 1,2(0,61)(N_T - 2) \quad (\text{III.2})$$

Com essas informações o custo da carcaça é calculado pela equação (III.3).

$$\text{Custo da carcaça} = 937.636 \frac{M\&S}{280} (D)^{1.066} (L)^{0.802} (2.18F_C) \quad (\text{III.3})$$

Na qual,

- M&S (índice de Marshall & Swift) é utilizado para correções inflacionárias.
- O parâmetro F_C , neste caso, é composto por duas parciais, como mostra a equação (III.4)

$$F_C = F_m \times F_p \quad (\text{III.4})$$

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

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

$$A = \frac{Q}{U\Delta T_{LM}} \quad (\text{III.5})$$

Onde:

- Q é carga térmica do condensador (Q_C) ou do refeedor (Q_R), em kW.
- U é o coeficiente global de transferência térmica, em kW/m²K. O valor utilizado para o coeficiente global de transferência térmica do condensador (U_C) será 0,852, enquanto para o refeedor (U_R) será 0,568.

- ΔT_{LM} é a diferença de temperatura média logarítmica entre os fluidos, em K. Para o refulvedor este valor é dado pela diferença de temperatura entre o fluido do processo na base da coluna e o fluido de aquecimento. De forma geral, esta diferença é calculada pela equação (III.6).

$$\Delta T_{LM} = \frac{(T_{in} - t_{out}) - (T_{out} - t_{in})}{\ln((T_{in} - t_{out})/(T_{out} - t_{in}))} \quad (III.6)$$

Onde as temperaturas de entrada e saída do fluido quente (T_{in} e T_{out} , respectivamente) correspondem às temperaturas no topo das respectivas colunas no caso dos condensadores e correspondem às temperaturas na corrente de processo no caso dos trocadores de calor. As temperaturas de entrada e saída do fluido frio (t_{in} e t_{out} , respectivamente) correspondem às temperaturas de resfriamento.

Com as informações a respeito da área de troca térmica dos trocadores de calor (condensadores e refulvedores), é possível calcular o custo destes trocadores pela correlação d equação (III.7).

$$\text{Custo dos trocadores de calor} = 474.668 \frac{M\&S}{280} (A)^{0,65} (2.29 + F_C) \quad (III.7)$$

- Nesta situação F_C é representado pela equação (III.8).

$$F_C = (F_d + F_p) F_m \quad (III.8)$$

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

Para o cálculo dos custos operacionais deste trabalho, apenas os custos com vapor serão contabilizados, devido ao fato de possuir um alto valor agregado quando comparado com outras utilidades como eletricidade, fluidos de resfriamento, água de alimentação e de processamento.

A qualidade do vapor usado nos refulvedores das colunas foi definida em função da temperatura de base de cada coluna, a qual dependerá do tipo de fluido utilizado no processo.

A Tabela III.1 exibe as especificações de temperatura e pressão das utilidades disponíveis pelo simulador *Aspen PlusTM*.

O custo operacional é então calculado a partir da vazão de vapor associada a cada refeedor. A ferramenta *Utilities* do simulador foi utilizada para seleção do vapor (baixa, média ou alta pressão) utilizado com a respectiva especificação do preço e consequente determinação do custo do vapor.

Tabela III.1 – Especificações das Utilidades.

Utilidade	Especificação (P, T)
Vapor de alta pressão (HPS)	572 psia e 523,15K
Vapor de média pressão (MPS)	127 psia e 448,15K
Vapor de baixa pressão (LPS)	35 psia e 398,15K