

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESTILAÇÃO EXTRATIVA DE ETANOL UTILIZANDO
GLICEROL - MODELAGEM TERMODINÂMICA, OTIMIZAÇÃO
E DETERMINAÇÃO DE UMA CONFIGURAÇÃO ÓTIMA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

HENRIQUE MEZZOMO

**PORTO ALEGRE, RS
2014**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESTILAÇÃO EXTRATIVA DE ETANOL UTILIZANDO
GLICEROL - MODELAGEM TERMODINÂMICA, OTIMIZAÇÃO
E DETERMINAÇÃO DE UMA CONFIGURAÇÃO ÓTIMA**

HENRIQUE MEZZOMO

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Orientador:
Prof. Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.

**PORTO ALEGRE, RS
2014**

Mezzomo, Henrique

Destilação Extrativa de Etanol Utilizando Glicerol - Modelagem Termodinâmica, Otimização e Determinação de uma Configuração Ótima / Henrique Mezzomo. -- 2014.

112 f.

Orientador: Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.

Coorientador:

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, BR-RS, 2014.

1.Destilação Extrativa. 2.Etanol.
3.Glicerol. 4.Otimização. 5.F-SAC.
6.Configuração ótima. I. Soares, Rafael de P., orient. II. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Destilação Extrativa de Etanol Utilizando Glicerol - Modelagem Termodinâmica, Otimização e Determinação de uma Configuração Ótima*, elaborada por Henrique Mezzomo como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof. Cezar Augusto da Rosa, D.Sc.

Prof. Jorge Otávio Trierweiler, D.Ing.

Prof^a. Nina Paula Gonçalves Salau, D.Sc.

All our dreams can come true - if we have the courage to pursue them.

Walt Disney

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer à minha família pelo apoio e compreensão. Aos colegas do LVPP que sempre estavam dispostos a ajudar nas dificuldades. Aos colegas e amigos do Dequi, de muitos chás, cafés, desafios, conquistas, diversões, comemorações e bons momentos. Ao meu amor. E por último, mas não menos importante, ao Professor Rafael pelo apoio, paciência, empenho e todo conhecimento compartilhado para que a realização deste trabalho fosse possível.

Resumo

Etanol é um dos combustíveis renováveis mais importantes e contribui com a redução dos impactos negativos causados pela utilização de combustíveis fósseis por todo o mundo. É obtido principalmente pela fermentação dos açúcares provenientes da cana-de-açúcar e do milho. O produto da fermentação possui aproximadamente 96,5% molar de água, e um dos desafios é a obtenção econômica de um produto com pureza acima dos 99% molar em etanol para a utilização no setor de transporte. O presente trabalho tem por objetivo a otimização do processo de destilação extrativa do etanol utilizando glicerol como agente extrator. Esse solvente é um subproduto no processo de produção do diesel renovável, e estudou-se sua viabilidade como substituto do solvente derivado de fontes naturais não-renováveis, etileno glicol. Vinte e duas diferentes configurações de colunas de destilação simples e complexas foram avaliadas nesta investigação. O recente modelo de coeficientes de atividade F-SAC foi ajustado para a melhor representação de dados de equilíbrio líquido-vapor e de coeficiente de atividade em diluição infinita coletados na literatura. A predição do modelo F-SAC foi superior comparando-se a outros modelos de atividade. A média na diferença absoluta, quando comparado ao modelo NRTL chegou a valores aproximadamente 47% menores. O modelo do processo foi construído em um simulador baseado em equações, onde balanços de massa e de energia são resolvidas simultaneamente, buscando possíveis alterações para a redução do consumo energético e aumento na produtividade. A influência dos principais parâmetros do processo foi avaliada via simulações e descobriu-se que uma configuração e operação ótimas do sistema por destilação extrativa podem gerar significativa redução no consumo energético do processo. A economia em termos energéticos pode atingir valores de até 10% quando comparados com a melhor configuração disponível na literatura.

Palavras-chave: 1.Destilação Extrativa. 2.Etanol. 3.Glicerol. 4.Otimização. 5.F-SAC. 6.Configuração ótima.

Abstract

Ethanol is one of the most important renewable fuels and contributes to reducing the negative impacts caused by the use of fossil fuels worldwide. It is mainly obtained by the fermentation of sugars from sugar cane and corn. The fermentation broth has approximately 96.5% of water molar, and an economic challenge is to obtain a product with purity above 99% of ethanol molar to use in the transportation sector. The present work aims at optimizing the process of extractive distillation of ethanol using glycerol as extracting agent. This solvent is a byproduct in the renewable diesel production and was then studied as an alternative for ethylene glycol, the currently used non-renewable solvent. Twenty-two different configurations of simple and complex column sequences were evaluated in this investigation. The recent F-SAC activity coefficient model was adjusted to the best representation of vapor-liquid equilibrium and infinite dilution activity coefficient data from the literature. The prediction of the F-SAC model was superior when compared with other activity coefficient models. The average absolute difference was up to 47% smaller when compared with the NRTL model. The process model was built on an equation-based simulator, where mass and energy balances are solved simultaneously, looking for possible changes to reduce the energy demands and raise the production. The influence of the main process parameters was evaluated via simulations and we have found that an optimal operation of the system by extractive distillation with glycerol can lead to significant reduction in the energy consumption of the process. The energy savings could reach values up to 10% when compared with the best configuration available in the literature using ethylene glycol as entrainer.

Key-words: 1.Extractive Distillation. 2.Ethanol. 3.Glycerol. 4.Optimization. 5.F-SAC. 6.Optimal Design.

Sumário

Lista de Figuras	xv
Lista de Tabelas	xvii
Lista de Símbolos	xxi
1 Introdução	1
1.1 Motivação e Objetivos	1
1.2 Estrutura do Trabalho	4
2 Revisão bibliográfica	5
2.1 Obtenção do Etanol	5
2.2 Termodinâmica	10
2.2.1 Equilíbrio de Fases	11
2.2.2 Conceitos importantes em Termodinâmica de soluções	14
2.2.3 Valor K_i e $\alpha_{i,j}$	15
2.2.4 Modelos de Predição de Propriedades	16
2.2.5 Modelo F-SAC	18
2.3 Destilação	20
2.3.1 Métodos de Solução de Colunas de Destilação	22
2.3.1.1 Modelo de Estágios de Equilíbrio	23
2.3.2 Alternativas para a Coluna de Destilação Simples	26
2.3.3 Destilação Extrativa	28
2.4 Otimização	29
2.4.1 Método Nelder-Mead - Poliedros flexíveis	31
3 Destilação Extrativa da mistura Etanol-Água	33
3.1 Estimação dos Parâmetros do Modelo F-SAC	34
3.2 Estudo de Caso	38
3.3 Diferentes configurações para a destilação extrativa	41
3.4 Determinação das configurações estudadas	42
3.4.1 Configurações Baseadas em Colunas Simples	45
3.4.2 Configurações com Colunas MTA	46
3.4.3 Configurações com Colunas MTE	48
3.4.4 Configurações com Colunas MTE e Correntes Laterais	52
3.5 Otimização do Processo	54

4	Resultados e Discussão	57
4.1	Estimação das Propriedades do Modelo F-SAC	57
4.1.1	Avaliação do Valor K e α	62
4.2	Otimização do Processo	63
4.2.1	Resultados das sequências de Colunas Simples	64
4.2.2	Resultados das sequências de Colunas MTA	66
4.2.3	Resultados das sequências de Colunas MTE	67
4.2.4	Resultados das sequências de Colunas MTE com correntes laterais	70
4.2.5	Configuração de Destilação Extrativa Ótima	73
4.2.6	Perfis de Temperatura e Composição da configuração ótima . . .	74
4.2.7	Observações gerais	77
5	Conclusões	79
5.1	Trabalho Futuros	80
5.2	Principais Publicações	81
	Referências Bibliográficas	83
A	Código Java para a otimização do processo	87

Lista de Figuras

Figura 2.1	(a) Diagrama Pxy para três temperaturas. (b) Diagrama Txy para três pressões. — Líquido saturado, - - - Vapor saturado. Fonte: Smith et al. (2007).	12
Figura 2.2	(a) Azeótropo de mínima temperatura em diagrama Pressão <i>versus</i> Composição e (b) diagrama composição na fase vapor <i>versus</i> composição na fase líquida. Fonte: Smith et al. (2007).	13
Figura 2.3	(a) Estágio de equilíbrio; (b) Coluna multi-estágios. Fonte: Green e Perry (2008)	24
Figura 2.4	Sistema de colunas de destilação termicamente acoplado. Fonte: Seader et al. (2010)	27
Figura 2.5	Representação geométrica da Equação 2.47. Fonte da imagem: (MIKOSCH et al., 2006)	31
Figura 3.1	Interface utilizada para otimização dos parâmetros do modelo F-SAC.	36
Figura 3.2	Interface utilizada para geração das densidades aparentes de cargas calculadas pelo modelo COSMO.	37
Figura 3.3	Melhor configuração em termos de consumo energético obtida no trabalho de Errico et al. (2013b).	43
Figura 3.4	Configuração clássica do processo de destilação extrativa de etanol. .	44
Figura 3.5	Configurações com quatro colunas simples retiradas do trabalho de Errico et al. (2013b).	45
Figura 3.6	(a) Configuração utilizada como referência (ERRICO et al., 2013b) com o solvente glicerol (b) Configuração com condensador total na terceira coluna.	46
Figura 3.7	Configurações com colunas MTA.	47
Figura 3.8	Configurações MTE com a coluna de concentração da configuração referência.	49
Figura 3.9	Configurações MTE com C1 combinando as seções 3, 4, 1 e 2 e coluna de recuperação mantida da configuração referência em (a) e (b). Em (c) a recuperação de solvente é realizada pelas seções 5 e 7.	50
Figura 3.10	Configurações MTE com coluna de concentração da configuração referência e coluna dividida.	51
Figura 3.11	Configurações com substituição de uma seção por uma corrente lateral mantendo as seções 1 e 2 na primeira coluna.	52
Figura 3.12	Configurações com substituição de uma seção por uma corrente lateral.	53

Figura 4.1	Distribuição de cargas superficiais aparentes COSMO mostrando as porções de área de aceptores de ligações de Hidrogênio (vermelho ou positivo) e doadores (azul ou negativo), computados como descrito por Gerber e Soares (2013).	58
Figura 4.2	Diagramas de dados experimentais e previsões dos modelos F-SAC, UNIFAC (Dortmund) e UNIFAC (PSRK) para as substâncias estudadas.	59
Figura 4.3	Dados experimentais isobáricos (1 atm) e previsões NRTL da mistura ternária água-etanol-glicerol (fonte: Souza et al. (2013)) e previsão dos modelos F-SAC, UNIFAC (Do) e UNIFAC (PSRK) para a razão solvente para mistura (S/F) de 0,5, 0,7 e 0,9.	61
Figura 4.4	Perfil de concentração das substâncias envolvidas no processo na fase líquida para as três colunas de destilação da configuração ótima.	75
Figura 4.5	Perfil de temperatura dos estágios internos para as três colunas de destilação da configuração ótima.	76

Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Composição do fermentado da cana de açúcar.	7
Tabela 2.2	Variáveis em um estágio de equilíbrio	25
Tabela 3.1	Segmentos F-SAC para as moléculas de interesse.	35
Tabela 3.2	Especificações da alimentação da configuração base.	40
Tabela 3.3	Especificação dos parâmetros da configuração referência (ERRICO et al., 2013b).	43
Tabela 3.4	Seções das colunas de destilação da configuração clássica da Figura 3.4.	44
Tabela 3.5	Variáveis de decisão no processo.	54
Tabela 3.6	Valores de exportação das espécies consideradas no processo. Preço médio dos meses de Janeiro a Junho de 2014.	56
Tabela 4.1	Parâmetros eletrostáticos F-SAC dos grupos otimizados neste trabalho e número de sítios aceptores/doadores de ligação de hidrogênio.	57
Tabela 4.2	Volume (R_k) e área (Q_k) F-SAC dos subgrupos. Volume obtido por COSMO e área otimizada neste trabalho.	58
Tabela 4.3	Energias de formação de ligações de hidrogênio F-SAC para pares doador-aceptor, otimizados neste trabalho.	58
Tabela 4.4	Valores de AAD para a fase vapor dos modelos termodinâmicos para os dados experimentais da Figura 4.2.	60
Tabela 4.5	Valores de AAD da fase vapor dos modelos termodinâmicos para os dados experimentais da mistura ternária da Figura 4.3.	62
Tabela 4.6	Valores K e α para a mistura etanol-água na proporção molar 0,9-0,1 em base livre de solvente. Resultados para apenas a mistura e para três diferentes razões S/F.	63
Tabela 4.7	Resultados da simulação com solvente glicol na configuração referência.	64
Tabela 4.8	Resultados das otimizações das colunas da Subseção 3.4.1.	65
Tabela 4.9	Comparativo do CET e CER entre as colunas da Subseção 3.4.1 e a configuração referência.	66
Tabela 4.10	Resultados das otimizações das colunas MTA da Subseção 3.4.2.	66
Tabela 4.11	Comparativo do CET e CER entre as colunas da Subseção 3.4.2 e a configuração referência.	67
Tabela 4.12	Resultados das otimizações das colunas da Subseção 3.4.3 Figura 3.8.	68
Tabela 4.13	Comparativo do CET e CER entre as colunas da Subseção 3.4.3 Figura 3.8 e a configuração referência.	69

Tabela 4.14	Resultados das otimizações das colunas da Subseção 3.4.3 Figura 3.9.	70
Tabela 4.15	Comparativo do CET e CER entre as colunas da Subseção 3.4.3 Figura 3.9 e a configuração referência.	70
Tabela 4.16	Resultados das otimizações das colunas da Subseção 3.4.4 Figura 3.11.	71
Tabela 4.17	Comparativo do CET e CER entre as colunas da Subseção 3.4.4 Figura 3.11 e a configuração referência.	72
Tabela 4.18	Resultados das otimizações das colunas da Subseção 3.4.4 Figura 3.12.	72
Tabela 4.19	Comparativo do CET e CER entre as colunas da Subseção 3.4.4 Figura 3.12 e a configuração referência.	73
Tabela 4.20	Melhores configurações do processo de destilação extrativa de etanol.	73

Lista de Símbolos

\hat{f}_i	Fugacidade da espécie i em uma mistura	Pa
\bar{G}_i	Energia de Gibbs parcial molar da espécie i	J/mol
c_{ethanol}	Valor de venda do etanol anidro	US\$/kg
$c_{\text{make-up}}$	Custo com solvente	US\$/kg
c_{reb}	Custo com utilidade de aquecimento	US\$/MJ
$E^{HB}(\sigma_m, \sigma_n)$	Energia de ligação de hidrogênio para o par σ_m - σ_n	J/mol
F_i	Fração de área superficial (F-SAC)	–
F_i	Vazão molar da espécie i	kgmol/h
F_{ethanol}	Vazão mássica da produção de etanol	kg/s
$F_{\text{make-up}}$	Vazão mássica da reposição do solvente	kg/s
f_i	Fugacidade da espécie i pura	Pa
g	Energia de Gibbs	J/mol
H	Entalpia	J/mol
K_i	Razão de equilíbrio K da espécie i	–
M	Propriedade parcial qualquer	–
n^T	Número de mols total	mol
n_i	Número de mols da espécie i	mol
P	Pressão	Pa
$p_i(\sigma)$	Perfil σ da molécula i	–
$p_k(\sigma)$	Perfil σ do grupo funcional k	–
q_i	Área superficial total da molécula do tipo i	Å ²

Q_k	Área superficial de van der Waals do subgrupo k	Å^2
Q_k^+	Área absoluta do grupo funcional k com carga positiva	Å^2
Q_k^-	Área absoluta do grupo funcional k com carga negativa	Å^2
Q_k°	Área neutra absoluta do grupo funcional k	Å^2
Q_{reb}^i	Calor no refeedor da coluna i	MW
R	Constante dos gases	8.314 J/mol/K
r_i	Volume total da molécula do tipo i	Å^3
$r_j^{V/L}$	Razão entre o fluxo da corrente lateral com o fluxo interno do estágio j na fase gasosa ou líquida	–
R_k	Volume de van der Waals do subgrupo k	Å^3
S	Entropia	J/K
s	Molécula de soluto na solução	–
T	Temperatura absoluta	K
V_i'	Fração volumétrica modificada (F-SAC)	–
V_i	Fração volumétrica (F-SAC)	–
x_i	Fração molar da espécie i na fase líquida	–
y_i	Fração molar da espécie i na fase vapor	–
Y	Variáveis da simulação do processo	–

Letras Gregas

α'	Constante de desajuste de carga	35 750 kJ $\text{Å}^4/\text{mol e}^2$
$\alpha_{i,j}$	Volatilidade relativa entre as espécies i e j	–
$\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)$	Energia total do par $\sigma_m - \sigma_n$	kcal/mol
γ_i	Coefficiente de atividade da espécie i	–
$\hat{\phi}_i$	Coefficiente de fugacidade da espécie i em uma mistura	–
μ_i	Potencial químico da espécie i	J/mol
$\Sigma(\sigma_m)$	Coefficiente de atividade do segmento	–
σ_k^+	Densidade de carga do segmento positivo do grupo funcional k	$\text{e}/\text{Å}^2$

σ_k^- Densidade de carga do segmento negativo do grupo funcional k e/Å²

Sobrescritos

E Propriedade em excesso
GI Propriedade de um gás ideal
ID Propriedade de uma solução ideal

Siglas

AAD *Absolute Average Deviation*
CER Consumo Energético Refervedor por quilograma de EAC produzido MJ/kg
CET Consumo Energético Total por quilograma de EAC produzido MJ/kg
COSMO *COnductor-like Screening MOdel*
COSMO-RS *COnductor-like Screening MOdel for Realistic Solvation*
EAC Etanol Anidro Combustível
EHC Etanol Hidratado Combustível
EO *Equation-Oriented*
F-SAC *Functional Segment Activity Coefficient*
IDAC Coeficiente de atividade à diluição infinita (*Infinite Dilution Activity Coefficient*)
MTA Coluna Modificada Termicamente Acoplada
MTE Coluna Modificada Termodinamicamente Equivalente
OF Função Objetivo
UNIFAC *UNIversal quasi-chemical Functional-group Activity Coefficients*
VLE Equilíbrio líquido-vapor (*Vapor-Liquid Equilibria*)

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação e Objetivos

O bioetanol obtido de fontes renováveis ambientalmente amigáveis está sendo considerado o combustível líquido mais promissor para as próximas gerações (FROLKOVA; RAEVA, 2010; RAMÍREZ-MÁRQUEZ et al., 2013). Sua utilização faz com que o consumo dos combustíveis derivados de fontes naturais não-renováveis seja diminuído. Se adicionado à gasolina, aumenta a extensão da combustão, reduzindo assim a emissão de monóxido de carbono no escapamento dos veículos (CARDONA; SÁNCHEZ, 2007; FROLKOVA; RAEVA, 2010; SHIRSAT et al., 2013). Além de combustível, o etanol oferece diversos usos na indústria. Tanto em artigos de higiene pessoal, cosméticos, detergentes e desinfetantes, produtos farmacêuticos, em revestimentos de superfícies, como no processamento de alimentos e medicamentos. É também o principal biocombustível produzido no Brasil, sendo o segundo maior produtor mundial, atrás apenas dos Estados Unidos, que produzem etanol a partir do milho (RAMÍREZ-MÁRQUEZ et al., 2013). No ano de 2013, o consumo de etanol anidro no território brasileiro foi de aproximadamente 10 bilhões de litros (UNICA, 2014).

Etanol é uma substância orgânica ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) obtida principalmente pela fermentação de açúcares de vegetais como a cana-de-açúcar e o milho. O produto obtido pelo processo de fermentação da cana de açúcar tem na sua composição basicamente água (acima de 90% em massa). A interação do etanol com água em pressão atmosférica forma uma mistura azeotrópica aos 95,63% em massa de etanol (89,54% em base molar) a $78,2^\circ\text{C}$, sendo impossível separar estes dois componentes por destilação sim-

ples.

No Brasil, o etanol é comercializado como etanol anidro combustível (EAC) e etanol hidratado combustível (EHC). Segundo a ANP (2011), a concentração de etanol e álcoois superiores saturados nestes produtos, em percentual mássico, deve ser superior a 99,3% para o EAC e 93,8% para o EHC, enquanto que em percentual molar deverá ser superior a 98,23% e 85,54%, respectivamente. O padrão da união europeia (European Union standards – EN 15376) e da sociedade americana (American Society for Testing and Materials – ASTM) exige que a concentração mínima de etanol e álcoois superiores saturados no EAC seja 98,7%, em massa, equivalente a 96,74% em base molar.

O EHC pode ser facilmente obtido por destilação simples, entre outros processos de separação, uma vez que sua composição é inferior à de azeotropia. Já para o EAC é necessário ultrapassar a barreira de azeotropia, sendo essa a maior dificuldade no processo de obtenção deste produto. Assim, faz-se necessário o uso de tecnologias alternativas de separação de misturas azeotrópicas. Segundo Seader et al. (2010), a destilação extrativa é usada para separar azeótropos e misturas com ponto de ebulição muito próximos. O solvente adicionado deve possuir um ponto de ebulição elevado e não formar outros azeótropos com a mistura. Desse modo, a substância utilizada como agente extrator altera os coeficientes de atividade em fase líquida e a volatilidade relativa entre as substâncias da mistura, possibilitando assim a separação dos componentes. Huang et al. (2008) afirmam que o processo tem como vantagens menor consumo de energia que a destilação azeotrópica pelo maior ponto de bolha do solvente adicionado. Como desvantagens, tem-se que a elevada razão mássica de solvente/alimentação, usualmente na faixa de 5 a 8, aumenta consumo de energia para recuperar o solvente.

O desenvolvimento de processos de separação energeticamente eficientes é um passo crucial na produção de biocombustíveis. A definição da melhor sequência de destilação é o principal meio para atingir este objetivo (ERRICO et al., 2013b). Segundo Errico et al. (2013a), a possibilidade de redução na demanda energética em colunas de destilação tem sido extensivamente estudada desde que os custos com energia começaram a crescer em níveis alarmantes. Os autores também afirmam que a redução na

utilização de energia e o investimento de capital relacionados especificamente ao processo de separação são condições essenciais para a manutenção da alta lucratividade da produção, enquanto ao mesmo tempo limitam os impactos ambientais.

A escolha do agente extrator deve levar em conta disponibilidade, custo, corrosividade, pressão de vapor, estabilidade, calor de vaporização, reatividade, toxicidade, coeficientes de atividade, e a facilidade de recuperação do agente (RAMÍREZ-MÁRQUEZ et al., 2013). O uso de glicerol como solvente é de grande atratividade no contexto brasileiro uma vez que é renovável e é um subproduto da produção do biodiesel (MATUGI, 2013). Além disso, o aumento na produção desta substância não é de grande atratividade para a indústria do biodiesel. Também pode ser um passo bastante importante no conceito de biorrefinaria integrada, um processo onde todas operações do processo de obtenção dos biocombustíveis e outros biocompostos são feitos em uma mesma planta.

Naturalmente, um aspecto bastante importante na avaliação e otimização de processos de separação é a escolha do modelo termodinâmico. A precisa predição da interação entra as substâncias é crucial para que sejam obtidos resultados fidedignos. Misturas azeotrópicas tendem a ter um comportamento altamente não linear. Além disso, a era do petróleo priorizou os investimentos em pesquisas voltadas para o desenvolvimento de processos para misturas ideais ou quase-ideais, bastante diferentes das misturas azeotrópicas (ERRICO et al., 2013b).

O objetivo deste trabalho é otimizar o processo de obtenção do EAC por meio de destilação extrativa utilizando glicerol como agente extrator a partir do mosto obtido na moagem da cana-de-açúcar. Diversas sequências de colunas simples e complexas foram avaliadas para encontrar-se a melhor configuração para o processo. As simulações foram executadas em um simulador baseado em equações resolvidas simultaneamente, aplicando-se princípios da otimização de processos para a redução do gasto energético e aumento das receitas. O modelo termodinâmico F-SAC foi ajustado de maneira a representar fielmente os dados experimentais presentes na literatura para as substâncias envolvidas. A otimização foi executada em um código em Java utilizando o método Nelder-Mead do tipo poliedros flexíveis. A cada avaliação da função objetivo, o modelo completo do processo é resolvido. Nos equipamentos de separação

este modelo assume estágios de equilíbrio com balanços de massa e energia resolvidos simultaneamente.

1.2 Estrutura do Trabalho

A dissertação está dividida em cinco capítulos:

No Capítulo 1 apresenta-se a motivação e os objetivos que incentivaram a execução deste estudo.

No Capítulo 2 são retomados alguns pontos importantes quanto à obtenção de etanol, equilíbrio de fases, modelos termodinâmicos de predição de propriedades, processo de destilação e otimização de processos.

O processo de destilação extrativa de etanol é abordado no Capítulo 3. A modelagem termodinâmica, a metodologia da determinação das configurações de destilação extrativa e as variáveis e equações utilizadas na otimização do processo também são apresentadas no Capítulo 3.

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Por fim, o trabalho é retomado no Capítulo 5 junto com as principais conclusões e trabalhos futuros a serem desenvolvidos. O Apêndice A apresenta o código em Java utilizado na otimização processo.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1 Obtenção do Etanol

Por estar desvinculado dos combustíveis de origem fóssil, o etanol apresenta um papel promissor nas futuras matrizes energéticas. Pode ter origem em diferentes processos (por via destilatória, sintética e fermentativa) e com diferentes matérias-primas (matérias açucaradas, amiláceas e feculentas, e celulósicas). Cada um destes fatores influencia diretamente no processo de obtenção e nas características do produto obtido. A complexidade no processo de obtenção e purificação do etanol parcialmente explica os motivos do etanol ainda não ter alcançado níveis de liderança quando comparado aos combustíveis mais baratos derivados do petróleo. Nos últimos anos, devido ao aumento das preocupações ambientais e às crises em alguns países exportadores de petróleo, o etanol tornou-se uma alternativa viável e realista no mercado de energia (CARDONA; SÁNCHEZ, 2007; RAMÍREZ-MÁRQUEZ et al., 2013). Os itens subsequentes desta seção foram retirados do livro *Biotecnologia Industrial* (LIMA et al., 2001).

Existem três vias para obtenção de etanol. A via destilatória não tem significado econômico no Brasil para a produção de biocombustíveis. A via sintética é a forma de obtenção de etanol a partir de hidrocarbonetos não saturados e de gases de petróleo e da hulha, comum em países com grandes reservas de petróleo e indústria petroquímica avançada. A via fermentativa é forma mais importante de obtenção de etanol no Brasil. A grande abundância de matérias-primas existentes em todo o país é um dos fatores pelo qual este processo é o mais empregado. Esta via conta com três fases: preparo do

substrato, fermentação e destilação. Os processos diferem entre si na fase de preparo do substrato, onde, para cada matéria-prima, é necessário um processamento diferente a fim de que os açúcares fermentáveis sejam satisfatoriamente extraídos.

Muitas são as matérias-primas que podem ser convertidas em etanol, sendo o requisito básico ser formado por açúcares ou outro carboidrato. Os principais itens para a escolha da melhor matéria-prima são: volume de produção, rendimento industrial e custo de fabricação. Desta forma, elas estão divididas em:

- **Matérias açucaradas:** estão contidas nesta categoria cana-de-açúcar, beterraba açucareira, sorgo sacarino, milho sacarino, melaços, mel de abelhas e frutas. Podem ainda ser divididas em diretamente fermentáveis (formadas por monossacarídeos) e não diretamente fermentáveis (formadas por dissacarídeos). A diferença reside no fato da segunda precisar passar por hidrólise, fato que ocorre naturalmente pela ação da enzima invertase produzida pelo agente de fermentação. O processo de alcoolização é fácil e não exige grandes cuidados.
- **Matérias amiláceas e feculentas:** são os grãos amiláceos, raízes e tubérculos feculentos. Fermentam após hidrólise onde o amido in fermentescível se transforma em açúcar fermentescível. A alcoolização realiza-se por meio de técnicas mais complexas e requer maiores cuidados de conservação e fermentação da matéria-prima original, desta forma os custos de produção se tornam mais elevados.
- **Matérias celulósicas:** incluem-se as palhas, madeiras, resíduos agrícolas e resíduos sulfíticos de fábricas de papel. O processo de hidrólise para a sacarificação da celulose é complexo e o teor de açúcares fermentáveis é o menor dentre as três classes de matérias-primas.

As principais matérias-primas utilizadas para a produção de etanol no Brasil são a cana-de-açúcar e o melaço (resíduo da produção de açúcar que não é mais utilizado para a separação da sacarose). Primeiramente a cana-de-açúcar passa por um processo de moagem. Por questões técnicas que favorecem o posterior beneficiamento, o mosto obtido é clarificado por meio de aquecimento, decantação e filtração. Assim, garante-

se melhor fermentação, redução na formação de espumas e diminuição do acúmulo de sujeiras nas colunas de destilação.

O processo fermentativo ocorre pela presença de leveduras do gênero *Saccharomyces*, as quais convertem a glicose presente no mosto em etanol e dióxido de carbono (CO_2), além de diversos outros produtos secundários. A transformação envolve 12 reações, e a conversão dos açúcares engloba as necessidades fisiológicas das leveduras para sobrevivência e perpetuação da espécie. O etanol e o CO_2 produzidos são as excreções da célula. Dentre os fatores que podem influenciar a fermentação tem-se: fatores físicos (temperatura, pressão osmótica), químicos (pH, oxigenação, nutrientes minerais e orgânicos, inibidores) e microbiológicos (espécie, linhagem e concentração da levedura, contaminação bacteriana). Geralmente os parâmetros temperatura e pH situam-se nas faixas de 26-35°C e 4-5, respectivamente. A Tabela 2.1 mostra a composição do fermentado da cana-de-açúcar, retirada do trabalho de Matugi (2013), que levantou inúmeros dados de processos de fermentação da cana-de-açúcar publicados por vários autores.

Tabela 2.1: Composição do fermentado da cana de açúcar.

Composto	Usina da Pedra	Vários autores
Unidade	mg/L*	% mássico
Acetaldeído	8,7	$(1,0 - 8,3) \cdot 10^{-5}$
Acetona	10,9	-
Acetato de etila	-	$(5,5 - 11,9) \cdot 10^{-6}$
iso-Propanol	-	$1,020 \cdot 10^{-6}$
n-Propanol	103,1	$(2,1 - 6,8) \cdot 10^{-5}$
iso-Butanol	330,3	$(1,3 - 4,9) \cdot 10^{-5}$
n-Butanol	< 2,5	-
Etanol	0,0726 (m/m)	0,05 - 0,08
Metanol	-	$0,0 - 3,0 \cdot 10^{-8}$
Sólidos solúveis totais	2000	-
Álcoois superiores	1938,3	-
Álcool isoamílico	1504,9	$(2,7 - 18,8) \cdot 10^{-5}$
Teor de água	0,9122 (m/m)	0,92 - 0,95
Glicerol	0,0039 (m/m)	-
Ácido acético	< $3 \cdot 10^{-4}$ (m/m)	$(3,3 - 99,3) \cdot 10^{-4}$
Açúcares redutores totais	0,07 %	-

Fonte: Matugi (2013).

*A sigla m/m representa percentual mássico.

Após o processo fermentativo, a concentração de etanol está entre 5-8% em base mássica, conforme observado na Tabela 2.1. A solução aquosa de etanol deve ser concentrada para obter o etanol hidratado. Este deve ser desidratado para ser utilizado como oxigenante da gasolina, onde o etanol é comumente empregado no setor de transporte.

O meio proveniente da fermentação, denominado vinho, é encaminhado para uma coluna de destilação. Nesta coluna, a concentração de etanol no produto de topo pode atingir valores de até 95,63% em massa de etanol em pressão atmosférica. Nesta condição, a interação do etanol com a água forma uma mistura azeotrópica, que é caracterizada pela formação de vapores com todos os componentes em uma temperatura abaixo do ponto de ebulição de qualquer um dos integrantes da mistura. Esta mistura ainda pode ser classificada como azeótropo de mínima temperatura, uma vez que, em um diagrama Temperatura *versus* Composição, em pressão constante, o comportamento da curva terá um ponto mínimo caracterizado por composições do vapor e líquido idênticas, em uma determinada temperatura. Maiores detalhes a respeito do comportamento de misturas azeotrópicas são apresentados na Seção 2.2

O processo de destilação pode ser contínuo ou descontínuo, sendo que o último é usualmente utilizado para pequenas produções de bebidas. Na destilação contínua, o vinho é alimentado continuamente e são retirados a vinhaça pela base e o flegma pelo topo da torre. Outras impurezas podem ser removidas em pratos intermediários da coluna, dependendo de sua natureza. O processo detalhado de uma coluna de destilação é descrito na Seção 2.3. O produto de topo desta coluna depende do local que é feita a alimentação do vinho. Se em pratos superiores, os vapores obtidos serão pouco concentrados em teor de etanol, enquanto que, se alimentada mais abaixo, os vapores terão maior concentração de etanol. Após este processo, o flegma é encaminhado para uma coluna de retificação, a qual separa o álcool das impurezas que ainda o acompanham. Este processo é necessário pois muitos dos componentes da mistura conferem características que impedem determinados usos posteriores. Durante o processo, a flegma tem sua concentração de etanol aumentada. Industrialmente, a prática de retificação contínua pode gerar vapores com concentração de 90-92% de etanol em volume.

O processo de desidratação é empregado para ultrapassar a barreira de azeotropia da mistura etanol-água, e baseia-se em princípios químicos e físicos. Os primeiros utilizam substâncias de forma a absorver a água da mistura, enquanto que os outros utilizam meios de variação de pressão, destilação azeotrópica na presença de outras substâncias, membranas, entre outros. Matugi (2013) em seu estudo sobre desidratação de etanol resultante de processos de fermentação apresenta as alternativas descritas a seguir, retiradas de vários autores da literatura (HUANG et al., 2008; KUMAR et al., 2010; JUNQUEIRA, 2010; FROLKOVA; RAEVA, 2010).

- Desidratação química: utiliza reação com Óxido de Cálcio, formando um componente insolúvel em etanol, seguido de destilação ou decantação. CaO é de baixo custo, qualidade do etanol anidro é alta e há possibilidade de recuperação do aditivo. Como desvantagens tem-se um processo em batelada, recuperação entre 97 e 98% de etanol e requer alta quantidade de energia.
- Destilação a vácuo: princípio de variação de pressão. Utilização das colunas de destilação já instaladas e redução do número de trocadores de calor são algumas vantagens, enquanto como desvantagens exige grande número de bandejas, alta razão de refluxo, grande diâmetro da coluna e quantidade de vapor.
- Destilação azeotrópica: altera a volatilidade relativa utilizando cicloexano, n-heptano. O aditivo é recuperado com facilidade, podendo-se utilizar infraestrutura já existente. Como desvantagens tem-se aditivos de origem fóssil e tóxica e alto consumo de energia.
- Destilação extrativa: alteração da volatilidade relativa com componente adicionado menos volátil. O consumo energético é menor quando comparado à destilação azeotrópica.
- Separação por membranas (Hiper-filtração, pervaporação, permeação de vapor): Seletividade por tamanho molecular. Não apresenta contaminação por solvente. Necessita menos energia que os processos de destilação. Como desvantagens tem-se: presença de sólidos no vinho pode inviabilizar

a etapa de concentração, o fluxo é limitado, necessidade de regeneração do leito e alto custo das zeólitas.

2.2 Termodinâmica

A ciência da termodinâmica surgiu para avaliar e descrever operações e processos, assim como para quantificar seus limites. O entendimento do comportamento microscópico da matéria é muito importante para o cálculo de propriedades termodinâmicas, e essas propriedades são essenciais na aplicação prática dessa ciência (SMITH et al., 2007). Também tem papel fundamental nas operações de separação envolvendo energia térmica, equilíbrio de fases, atividade biológica e dimensionamento de equipamentos (SEADER et al., 2010). Nesta seção são abordados aspectos como relações fundamentais entre propriedades, equilíbrio de fases em soluções e são apresentados alguns modelos termodinâmicos utilizados para a predição de propriedades em misturas não-ideais.

Em processos industriais complexos, líquidos e gases multicomponentes costumam passar por processos de separação, mistura, transferência de espécies de uma fase para outra e reações químicas. As variáveis temperatura, pressão, composição, entre outras, tornam-se essenciais para determinar o comportamento dos processos. Para aplicar-se fundamentos teóricos da termodinâmica para misturas gasosas e em soluções líquidas, desenvolveu-se uma relação fundamental entre propriedades que engloba fases abertas com composições variáveis.

Partindo-se da equação da energia de Gibbs total em um sistema fechado, tem-se:

$$dG = VdP - SdT \quad (2.1)$$

Em um sistema com composição constante (fluido monofásico sem reação química), tem-se que:

$$\left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_{T,n} = V \quad (2.2)$$

e

$$\left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_{P,n} = -S \quad (2.3)$$

Considerando-se um sistema monofásico aberto, matéria pode entrar e sair do sistema. Assim, G torna-se função do número de mols das espécies químicas presentes. Assumindo ainda que essa seja função de T e P , tem-se que:

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$$

onde n_i é o número de mols da espécie i . O diferencial total de G é:

$$dG = \left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_T dP + \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_P dT + \sum_i \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (2.4)$$

O somatório refere-se a todas espécies presentes, com todas espécies j (exceto i) mantidas constantes. Por definição, o potencial químico da espécie i , μ_i é:

$$\mu_i \equiv \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad (2.5)$$

Assim, a Equação 2.1 torna-se

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.6)$$

A Equação 2.6 é a relação fundamental entre propriedades para sistemas com massa e composição variáveis em uma única fase. Sobre ela está construída a estrutura da termodinâmica de soluções.

2.2.1 Equilíbrio de Fases

Segundo Smith et al. (2007), o equilíbrio de fases líquido-vapor conceitua-se em um estado em que coexistam as fases líquida e vapor ao mesmo tempo. Nele não ocorrem variações das propriedades macroscópicas com o tempo. É então uma condição estática que implica igualdade em todos os potenciais que podem causar mudança. Contudo, em nível microscópico esta condição não é satisfeita, pois as moléculas do líquido estão constantemente mudando de fase, assim como também estão as moléculas do vapor. Desta forma, não há transferência líquida de matéria entre as duas fases.

Comportamentos possíveis de uma mistura binária em equilíbrio com pressão constante (a) e temperatura constante (b) podem ser observados na Figura 2.1. A linha do líquido saturado é onde surgem os pontos de bolha, enquanto que a linha do vapor

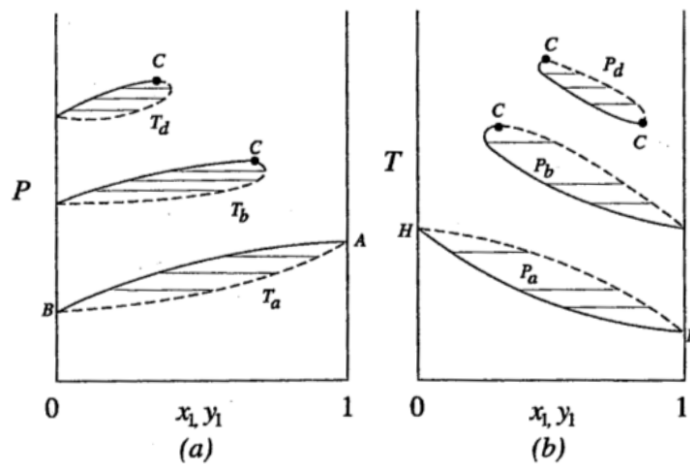


Figura 2.1: (a) Diagrama Pxy para três temperaturas. (b) Diagrama Txy para três pressões. — Líquido saturado, - - - Vapor saturado. Fonte: Smith et al. (2007).

saturado, os pontos de orvalho. As linhas horizontais caracterizam a composição do líquido e do vapor em uma determinada temperatura ou pressão, isto é, para uma determinada condição, irão coexistir as frações correspondentes à linha horizontal nas curvas de ponto de orvalho e ponto de bolha. Os pontos representados pela letra C na Figura 2.1 representam os pontos críticos das misturas, condição onde as fases líquida e vapor não podem ser diferenciadas, isto é, as propriedades das fases líquida e vapor se tornam idênticas.

Nem todas misturas entre substâncias possuem o comportamento da Figura 2.1. Em alguns casos, o líquido em ebulição produz vapor com exatamente a mesma composição, desta forma, o líquido não muda sua composição na medida em que evapora. O termo *azeótropo* é utilizado para caracterizar esse estado. A Figura 2.2a mostra um exemplo de mistura apresentando um azeótropo de mínima pressão, onde o gráfico Pressão *versus* Composição apresenta dados de equilíbrio líquido-vapor à temperatura constante. O azeótropo de mínima temperatura apresenta um comportamento semelhante ao de mínima pressão, porém ocorre em condições de pressão constante. Outra forma de representação de misturas azeotrópicas pode ser observada Figura 2.2b, em um diagrama de composição na fase vapor *versus* composição na fase líquida. O ponto no qual as curvas cruzam a diagonal representa um azeótropo ($y_i = x_i$).

Várias separações são determinadas pela extensão em que as espécies envolvidas são distribuídas entre as fases no equilíbrio em determinadas temperatura e pres-

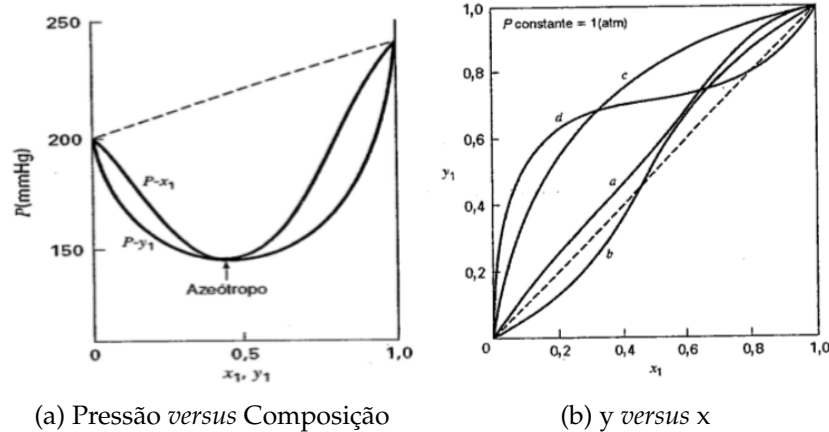


Figura 2.2: (a) Azeótropo de mínima temperatura em diagrama Pressão *versus* Composição e (b) diagrama composição na fase vapor *versus* composição na fase líquida. Fonte: Smith et al. (2007).

são. Esta distribuição pode ser determinada com a aplicação da energia de Gibbs (G), de onde originam-se várias equações para determinação de equilíbrio de fases.

Partindo-se da Equação 2.6, para um sistema fechado, constituído por duas fases em equilíbrio, onde cada fase está aberta para a outra, tem-se para as fases α e β , respectivamente:

$$dG^\alpha = V^\alpha dP - S^\alpha dT + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (2.7)$$

$$dG^\beta = V^\beta dP - S^\beta dT + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (2.8)$$

admitindo-se que o equilíbrio implica que T e P sejam uniformes ao longo de todo o sistema.

A soma da variação na energia de Gibbs total do sistema é dada por

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = V dP - S dT + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (2.9)$$

onde $V = V^\alpha + V^\beta$ e $S = S^\alpha + S^\beta$.

Sendo o sistema bifásico fechado, a Equação 2.1 é válida, onde a comparação entre as equações mostra que, no equilíbrio:

$$\sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0 \quad (2.10)$$

Da transferência de massa entre as fases tem-se as variações dn_i^α e dn_i^β . A conservação de massa requer que $dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$, logo

$$\sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0 \quad (2.11)$$

onde dn_i^α é independente e arbitrário, o que requer que:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad i = (1, 2, \dots, N) \quad (2.12)$$

onde N é o número de espécies no sistema. Para π fases em equilíbrio tem-se que:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad i = (1, 2, \dots, N) \quad (2.13)$$

2.2.2 Conceitos importantes em Termodinâmica de soluções

As equações e definições apresentadas nesta subseção representam conceitos de termodinâmica de soluções apresentados por Smith et al. (2007), Possani (2014). Uma propriedade parcial corresponde à medida da resposta que uma propriedade total nM à adição de uma quantidade infinitesimal da espécie i a uma quantidade finita de solução, a T e P constantes. É definida por:

$$\bar{M}_i \equiv \left[\frac{\partial M}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \equiv \left[\frac{\partial n^T m}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (2.14)$$

As propriedades em excesso são utilizadas para medir o grau de afastamento entre uma solução real e uma solução ideal. São definidas como a diferença entre a propriedade em solução real e a propriedade em solução ideal, nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição. Para a energia de Gibbs em excesso, tem-se:

$$G^E \equiv G - G^{ID} \quad (2.15)$$

onde G^{ID} é a energia de Gibbs de uma solução ideal. Assume-se que as propriedades em excesso de uma substância pura ou de soluções ideais são zero.

A fugacidade da espécie i em solução, \hat{f}_i , em temperatura constante pode ser definida implicitamente por:

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \quad (2.16)$$

onde μ_i° é uma referência arbitrária de potencial químico, \hat{f}_i° é a fugacidade no estado de referência e R é a constante dos gases.

Para uma substância pura, o termo \hat{f}_i torna-se simplesmente f_i e o potencial químico μ_i pode ser substituído por g_i , conforme a definição de propriedade parcial molar dada pela Equação 2.14.

Adotando-se a solução ideal como referência, na mesma temperatura e pressão da mistura, tem-se:

$$\mu_i - \mu_i^{\text{ID}} = \mu^{\text{E}} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{\text{ID}}} \quad (2.17)$$

Por definição, o coeficiente de atividade γ_i é:

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{\text{ID}}} = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (2.18)$$

onde x_i é a fração molar da espécie i na solução.

O coeficiente de atividade de um componente i pode ainda ser relacionado com a sua energia de Gibbs parcial molar em excesso (\bar{G}_i^{E}) por:

$$\bar{G}_i^{\text{E}} = \left(\frac{\partial n^{\text{T}} g^{\text{E}}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = RT \ln \gamma_i \quad (2.19)$$

Similarmente, o coeficiente de fugacidade $\hat{\phi}_i$ de uma substância i em uma mistura é definido como a razão entre a fugacidade da substância e a fugacidade desta se ela fosse considerada um gás ideal ($\hat{f}_i^{\text{GI}} = P y_i$):

$$\hat{\phi}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{\text{GI}}} = \frac{\hat{f}_i}{P y_i} \quad (2.20)$$

onde y_i é a fração molar de i na fase vapor.

2.2.3 Valor K_i e $\alpha_{i,j}$

A razão de equilíbrio K_i é uma medida conveniente para representar como uma espécie i está dividida entre duas fases em equilíbrio. Também serve para determinar se

uma substância será considerada *leve* ou *pesada*. Para equilíbrio entre as fases líquida e vapor, é representada pela equação:

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} \quad (2.21)$$

se o valor de K_i for maior que a unidade, a substância é considerada leve, caso contrário, é dita pesada.

É também muito comum representar o valor K pela razão entre os coeficientes de fugacidade da espécie nas fases líquida e vapor, da seguinte forma:

$$K_i \equiv \frac{\hat{\phi}_i^{liq}}{\hat{\phi}_i^{vap}} \quad (2.22)$$

Os valores K_i também são utilizados na determinação da volatilidade relativa entre substâncias i e j , como representado na equação a seguir:

$$\alpha_{i,j} \equiv \frac{K_i}{K_j} \quad (2.23)$$

Quanto maior o valor de $\alpha_{i,j}$, mais fácil a separação das substâncias envolvidas através do equilíbrio líquido vapor. Para valores próximos de 1,0 torna-se inviável a separação por destilação convencional.

2.2.4 Modelos de Predição de Propriedades

Da termodinâmica clássica, é possível obter-se propriedades dos fluidos de maneira consistente a partir das relações P - v - T . A aplicação de cada modelo termodinâmico depende da natureza dos componentes e da confiabilidade das constantes da equação. O modelo mais simples para calcular as propriedades de misturas gasosas é o modelo dos gases ideais. A consideração de tais misturas só pode ser aplicada para pressões consideradas baixas e para componentes com estrutura molecular muito simples, pois é desconsiderado o volume ocupado pelas moléculas e suas forças de interação.

Nos processos industriais atuais, onde a margem que define ganhos ou perdas é cada vez mais estreita, são necessários modelos cada vez mais fidedignos. Para misturas de gases, o comportamento pode muitas vezes ser considerado como um gás ideal

com alguma segurança. Mas, para misturas líquidas, a não-idealidade pode representar mudanças drásticas nas propriedades, mesmo em condições brandas de temperatura e pressão. Desta forma, os modelos devem considerar a diferença de tamanho e forma das moléculas, utilizando parâmetros de efeitos combinatoriais de tamanho e forma e contribuição residual devido à diferença nas interações moleculares.

Para alguns modelos, o cálculo das propriedades de mistura só pode ser efetuado utilizando-se dados experimentais de misturas binárias. Esses são chamados modelos não-preditivos. Se um modelo é capaz prever o resultado para misturas ou substâncias que não foram utilizadas na determinação de seus parâmetros, ele é chamado de modelo preditivo. Outros modelos consideram as moléculas como sendo formadas por fragmentos, e são conhecidos como métodos de contribuição de grupos. Esses últimos levam em consideração a interação dos grupos funcionais ao invés da molécula em si.

Um exemplo de método de contribuição de grupos é o modelo UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients) (FREDENSLUND et al., 1975), que combina o conceito dos grupos funcionais com o modelo de coeficiente de atividade UNIQUAC. Atualmente, esse modelo conta com variações como o UNIFAC (Dortmund) (JAKOB et al., 2006), que já foi revisado e estendido para uma grande matriz de parâmetros de interação binária, e o UNIFAC (PSRK) (HORSTMANN et al., 2005). Esse último permite que com o auxílio da equação de estado PSRK seja possível estender o uso do modelo para maiores faixas de temperatura e pressão que o modelo original.

Outro modelo utilizado para correlacionar o comportamento não ideal de misturas é conhecido como *non-random two liquid*, ou simplesmente NRTL (RENON; PRAUSNITZ, 1968). É baseado na hipótese de Wilson, que considera que a concentração em torno da molécula é diferente da concentração de *bulk*. Os parâmetros desse modelo são obtidos com dados experimentais de equilíbrio de fases ou com calores de mistura, ou ainda utilizando-se valores de coeficiente de atividade preditos por algum modelo termodinâmico.

Outros modelos preditivos baseiam-se na técnica COSMO (CONductor-like Screening MOdel), e utilizam cálculos de estrutura da mecânica quântica em substituição aos dados experimentais. Gerber (2012), Soares e Gerber (2013), Soares et al. (2013)

mostram que com alguns ajustes de calibração feitos a partir de um pequeno conjunto de parâmetros universais, estimados apenas uma única vez, tem-se estimativas semi-quantitativas para todas substâncias. Estes autores propuseram o modelo F-SAC (*Functional-Segment Activity Coefficient*), que baseia-se na ideia de contribuição de grupos como o modelo UNIFAC, mas a interação entre esses grupos é proveniente da formulação COSMO-SAC (LIN; SANDLER, 2002).

2.2.5 Modelo F-SAC

Segundo Soares e Gerber (2013), o modelo F-SAC considera que uma substância pura é formada por grupos funcionais. Os parâmetros desse modelo são as cargas superficiais aparentes de cada grupo. Desta maneira, o modelo computa as interações entre as substâncias a partir dos parâmetros dos grupos funcionais puros. É proposto que, uma vez ajustados os parâmetros de cada grupo funcional, esses funcionariam para determinar a interação para qualquer par de grupos. O método utiliza dados experimentais para calibrar a distribuição de cargas aparentes dos grupos funcionais. Posteriormente, Soares et al. (2013) mostraram que os efeitos da formação de ligações de hidrogênio podem causar grandes efeitos no comportamento de fluídos puros e soluções. Assim, incorporaram ao modelo o parâmetro da energia de ligação entre um par acceptor-doador de ligações hidrogênio. O equacionamento do modelo pode ser visualizado a seguir.

O coeficiente de atividade em fase líquida para o componente i , em função da temperatura e da composição, é composto pela soma da contribuição combinatorial com a residual:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{comb}} + \ln \gamma_i^{\text{res}} \quad (2.24)$$

A contribuição combinatorial é função das variáveis fração molar x_i , volume (R_k) e área superficial (Q_k) dos grupos funcionais:

$$\ln \gamma_i^{\text{comb}} = 1 - V_i' + \ln V_i' - \frac{5q_i}{q} \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \left(\frac{V_i}{F_i} \right) \right) \quad (2.25)$$

$$V_i' = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (2.26)$$

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (2.27)$$

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \quad (2.28)$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (2.29)$$

$$q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \quad (2.30)$$

onde V_i' é a fração volumétrica modificada; V_i é a fração volumétrica; r_i é o volume total da molécula do tipo i ; F_i é a fração de área superficial; q_i é a área superficial total da molécula do tipo i ; $\nu_k^{(i)}$ é o número de subgrupos do tipo k na molécula i . A área q em 2.25 é 50 \AA^2 .

A contribuição residual é calculada baseada na teoria COSMO-RS (KLAMT, 1995) de superfícies de contato dos segmentos. A diferença é que no modelo F-SAC o perfil σ não é determinado pela técnica COSMO. O perfil σ de cada grupo funcional pode ser representado por três parâmetros empíricos: Q_k^+ , Q_k^- e σ_k^+ , onde Q_k^+ representa a área absoluta do grupo funcional com carga positiva; Q_k^- a área absoluta do grupo funcional com carga negativa; e σ_k^+ é a densidade de carga do segmento positivo. Com estas definições, a área neutra Q_k° é dada pela área restante $Q_k^\circ = Q_k - Q_k^+ - Q_k^-$. Além disso, por um balanço de cargas, para manter cada grupo neutro, a densidade de carga negativa pode ser calculada como $\sigma_k^- = -\sigma_k^+ Q_k^+ / Q_k^-$.

Com esses parâmetros, o perfil σ de cada grupo funcional k é dado pela Equação 2.31, enquanto que o perfil σ da molécula i é dado pela Equação 2.32.

$$p_k(\sigma)Q_k = \{(\sigma_k^-, Q_k^-); (0, Q_k^\circ); (\sigma_k^+, Q_k^+)\} \quad (2.31)$$

$$p_i(\sigma)q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} p_k(\sigma)Q_k, \quad (2.32)$$

onde $\nu_k^{(i)}$ é o número de grupos do tipo k na molécula i .

Com o perfil σ definido, o modelo F-SAC considera a mesma formulação presente no modelo COSMO-SAC (LIN; SANDLER, 2002). A contribuição residual é calculada como a diferença entre a energia livre para restaurar a carga em torno da molécula de soluto na solução, s , e para restaurar a carga em um líquido puro, i :

$$\ln \gamma_i^{res} = \frac{(\Delta G_{i/s}^{*res} - \Delta G_{i/i}^{*res})}{RT}, \quad (2.33)$$

A energia livre para restaurar a carga em torno da molécula de soluto é obtida por:

$$\frac{\Delta G_{i/s}^{*res}}{RT} = n_i \sum_{\sigma_m} p_i(\sigma_m) \ln \Gamma_s(\sigma_m), \quad (2.34)$$

n_i é o número total de segmentos na molécula e $\ln \Gamma_s(\sigma_m)$ é o logaritmo do coeficiente de atividade do segmento de carga σ_m , dado pela equação implícita:

$$\ln \Gamma_s(\sigma_m) = - \ln \left\{ \sum_{\sigma_n} p_s(\sigma_n) \Gamma_s(\sigma_n) \exp \left[\frac{-\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)}{RT} \right] \right\} \quad (2.35)$$

onde

$$\Delta W(\sigma_m, \sigma_n) = \frac{\alpha'(\sigma_m + \sigma_n)^2}{2} + \frac{E^{HB}(\sigma_m, \sigma_n)}{2} \quad (2.36)$$

onde α' é a constante de desajuste de carga, igual a $35\,750 \text{ kJ } \text{Å}^4 / \text{mol } e^2$; E^{HB} é a energia de formação de ligações de hidrogênio para os segmentos m e n . Para esse último parâmetro, são definidos o número de sítios aceptores/doadores de ligações de hidrogênio, e a energia de formação das ligações é definida para cada par acceptor-doador baseando-se em dados experimentais.

2.3 Destilação

Os processos de purificação são de extrema importância no âmbito industrial pois servem para garantir as especificações finais necessárias para a aceitação dos produtos pelos consumidores. Em particular, a destilação é largamente empregada nas indústrias químicas e de refino (GIL et al., 2012). No presente trabalho, a fundamentação teórica dos processos de destilação foi baseada nos livros de Green e Perry (2008) e Seader et al. (2010).

O objetivo de um processo de destilação é separar dois ou mais componentes de uma mistura em dois ou mais produtos, geralmente um de fundo e um de topo. Quanto à alimentação, esta pode variar entre as fases líquida, vapor ou líquida-vapor. No interior de um aparato de destilação, ocorre a formação de zonas com diferentes temperatura, pressão e composição. A zona superior será caracterizada pela presença de maiores quantidades da espécie mais volátil, enquanto que a menos volátil estará mais concentrada nas zonas inferiores. Isto ocorre pois, conforme o sistema tende ao equilíbrio, cada espécie estará em diferentes concentrações em cada zona, resultando na separação das espécies.

A destilação utiliza vapor e líquido essencialmente nas mesmas temperatura e pressão para as zonas coexistentes. Uma coluna de destilação consiste em um conjunto de pratos dispostos um acima do outro, envoltos por um casco cilíndrico. A alimentação pode ser feita em um ou mais pontos, onde o líquido escoar para o fundo da coluna, de prato em prato, e o vapor flui para o topo entrando em contato com o líquido em cada prato. No fundo da coluna há um refeedor parcial, que transforma parte do líquido em vapor, e envia para os pratos superiores. O restante do líquido que não é evaporado é obtido como produto de fundo da coluna. No topo, a coluna possui um condensador, que pode ser parcial ou total, onde parte deste líquido retorna para a coluna com uma determinada razão de refluxo para promover inundação nos pratos.

Esse padrão de escoamento permite contato contra corrente em todos os pratos da coluna, estabelecendo equilíbrio de pressão, temperatura e composição. A extensão da separação depende da quantidade de pratos presentes, da volatilidade relativa entre as substâncias e da taxa de vapor e líquido escoando internamente na coluna.

Conforme o local da alimentação, a coluna pode ser classificada em seções. O conceito de seções das colunas de destilação diz que uma seção é uma porção da coluna de destilação que não é interrompida pela entrada ou saída de correntes ou fluxos de calor. Para uma alimentação intermediária, a seção superior é chamada de seção de retificação, e a parte inferior de seção de esgotamento. Para colunas com várias alimentações, o número de seções aumenta. Usualmente, para atingir-se o estado de separação desejado são necessárias grandes quantidades de energia, que podem ser de fontes térmicas ou trabalho.

Para o projeto de uma coluna de destilação, utilizando o conceito de estágios de equilíbrio, tem-se três etapas:

- Análise e coleta de dados termodinâmicos e estabelecimento do modelo a ser utilizado de forma a permitir os cálculos de equilíbrio, fluxos multifásicos, transferência de massa e energia;
- Cálculo do número de estágios de equilíbrio e quantidade requerida para atingir a separação desejada;
- Determinação do diâmetro da coluna dado o número de estágios de equilíbrio, que são convertidos em pratos ou altura de empacotamento.

2.3.1 Métodos de Solução de Colunas de Destilação

Com o passar do tempo, diversos métodos para a análise e projeto de colunas de destilação foram propostos. Inicialmente mais simplificados, posteriormente bastante complexos e fiéis, considerando todos fenômenos que ocorrem em um processo real de destilação.

Os métodos gráficos para projeto de coluna de destilação são utilizados para separação de misturas binárias e são relativamente simples, negligenciando os efeitos de energia nas fases líquida e vapor deixando os estágios. São indicados para misturas de substâncias onde esses parâmetros são irrelevantes. Consideram apenas relações molares e equilíbrio de fases em colunas adiabáticas com calor latente de mudança de fase constante para as espécies da mistura. É utilizado para estimativas e demonstração do efeito de algumas variáveis de projeto. Outros métodos para misturas multicomponentes realizam cálculos aproximados baseados em soluções analíticas de equações de diferenças finitas, e são indicados para o uso em misturas quase ideais.

Nesta seção serão abordados métodos baseados em equações que, com o auxílio das ferramentas computacionais, tornaram-se amplamente difundidos e o tempo de resposta para as análises é bastante rápido. As principais dificuldades com simulação de processos em computadores residem no fato de que, às vezes, ocorrem falhas de convergência. Assim, é bastante importante que a estimativa inicial do processo seja

fácil de atingir. Muitos softwares permitem que esse ponto convergido seja utilizado para buscar-se outras soluções, com pequenas alterações nas propriedades desejadas. Desta forma, é possível alcançar o objetivo desejado.

2.3.1.1 Modelo de Estágios de Equilíbrio

O modelo baseado em estágios de equilíbrio considera que o vapor do estágio $j - 1$ e o líquido do estágio $j + 1$ entram em contato no estágio j , junto com outra fonte de alimentação qualquer. Assim, o vapor e o líquido deixando o estágio j são considerados em equilíbrio, onde a total separação é atingida quando estes estágios são postos em sequência. A Figura 2.3 mostra (a) um estágio j qualquer e (b) um esquema com vários estágios de equilíbrio e suas correntes envolvidas.

As equações utilizadas nos modelos baseados em estágios de equilíbrio são conhecidas como equações *MESH*, onde as letras indicam, em inglês, *M* para as equações de balanço de massa, *E* para as equações de equilíbrio, *S* para as equações de soma das frações molares e *H* para as equações de balanço de energia¹. A formulação das equações segue algumas considerações, baseadas na quantidade de graus de liberdade do sistema.

Para a formulação $2c + 3$, onde c é o número de componentes na mistura, tem-se, para o balanço de material total e por componente, respectivamente:

$$V_{j+1} + L_{j-1} + F_j - (1 + r_j^V)V_j - (1 + r_j^L)L_j = 0 \quad (2.37)$$

$$V_{j+1}y_{i,j+1} + L_{j-1}x_{i,j-1} + F_jz_{i,j} - (1 + r_j^V)V_jy_{i,j} - (1 + r_j^L)L_jx_{i,j} = 0 \quad (2.38)$$

As variáveis envolvidas nas equações seguem a nomenclatura dada na Tabela 2.2. r_j é a razão entre o fluxo da corrente lateral com o fluxo interno do estágio, dado por

$$\begin{aligned} r_j^V &= \frac{U_j}{V_j} \\ r_j^L &= \frac{W_j}{L_j} \end{aligned} \quad (2.39)$$

¹Com as premissas assumidas, o balanço de energia resulta em uma equação envolvendo apenas entalpias, por isso é utilizada a letra H.

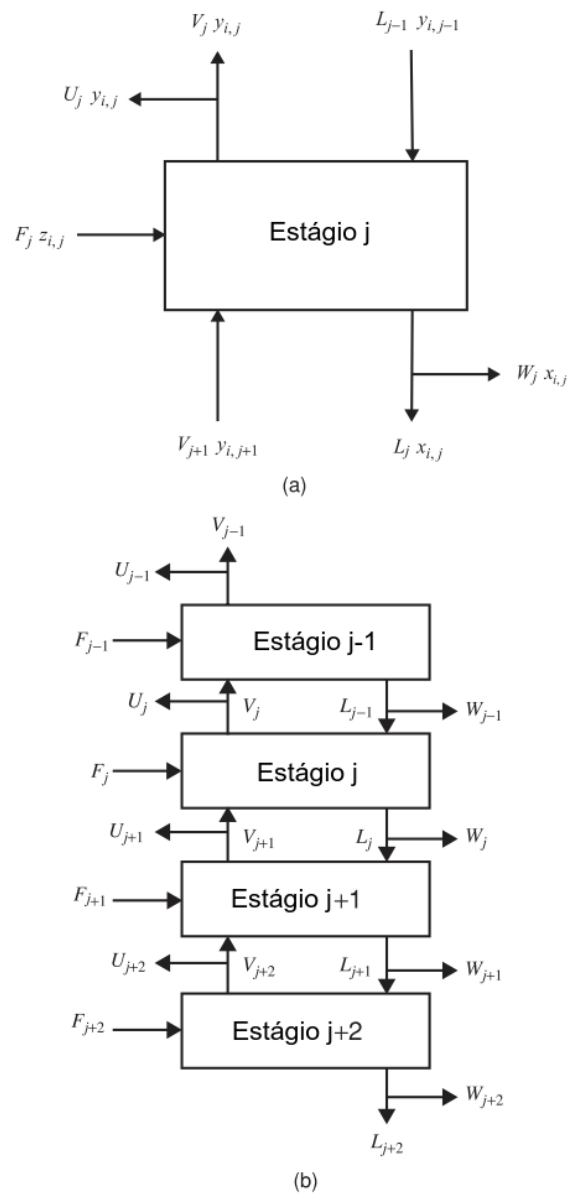


Figura 2.3: (a) Estágio de equilíbrio; (b) Coluna multi-estágios. Fonte: Green e Perry (2008)

A soma das frações molares obrigatoriamente deverá ser unitária:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^c x_{i,j} &= 1 \\ \sum_{i=1}^c y_{i,j} &= 1 \\ \sum_{i=1}^c z_{i,j} &= 1 \end{aligned} \tag{2.40}$$

Tabela 2.2: Variáveis em um estágio de equilíbrio

Variável	Nomenclatura
j	Estágio j qualquer
V_j	Fluxo molar de vapor
L_j	Fluxo de líquido
F_j	Fluxo da alimentação
W_j	Fluxo da corrente lateral de vapor
U_j	Fluxo da corrente lateral de líquido
v_{ij}	Vazão na fase vapor da espécie i no estágio j
l_{ij}	Vazão na líquida vapor da espécie i no estágio j
f_{ij}	Vazão de alimentação da espécie i no estágio j
$y_{i,j}$	Fração molar da espécie i na fase vapor
$x_{i,j}$	Fração molar da espécie i na fase líquida
$z_{i,j}$	Composição da espécie i na alimentação
T_j	Temperatura do estágio
P_j	Pressão do estágio
Q_j	Requerimento energético

O balanço de energia é calculado pela equação:

$$V_{j+1}H_{j+1}^V + L_{j-1}H_{j-1}^L + F_jH_j^F - (1 + r_j^V)V_jH_j^V - (1 + r_j^L)L_jH_j^L = 0 \quad (2.41)$$

onde H representa a entalpia do vapor, do líquido ou da alimentação no referido estágio.

O valor K_i (Equação 2.21) é utilizado para relacionar a composição das correntes deixando o estágio de equilíbrio, finalizando as equações necessárias para o modelo.

Assim, em um determinado estágio j , existem $2c + 4$ equações, onde $2c + 3$ são independentes.

Outra alternativa para as equações de MESH é a formulação $2c + 1$, onde a vazão dos componentes é definida por:

$$\begin{aligned} v_{ij} &= V_j y_{ij}; \\ l_{ij} &= L_j x_{ij}; \\ f_{ij} &= F_j z_{ij} \end{aligned} \quad (2.42)$$

e o balanço material por componentes torna-se:

$$v_{i,j+1} + l_{i,j-1} + f_{i,j} - (1 + r_j^V)v_{i,j} - (1 + r_j^L)l_{i,j} = 0 \quad (2.43)$$

reduzindo assim a quantidade de variáveis e equações no estágio para $2c + 1$, onde, por definição, o fluxo total de vapor e líquido é a soma dos fluxos por componente nas respectivas fases, satisfazendo automaticamente as equações de balanço de massa total e equações de soma.

Ainda é possível reduzir-se o número de variáveis e equações por estágio pela formulação $c + 3$, se usadas as relações de equilíbrio para eliminar a fração molar na fase vapor para o balanço de massa por componente, então

$$V_{j+1}K_{i,j+1}x_{i,j+1} + F_j z_{i,j} - (1 + r_j^V)V_j K_{i,j}x_{i,j} - (1 + r_j^L)L_j x_{i,j} = 0 \quad (2.44)$$

e pela equação da soma

$$\sum_{i=1}^c K_{i,j}x_{i,j} = 1 \quad (2.45)$$

Nesta formulação, a fração molar na fase vapor não é independente, e sim calculada pela Equação 2.21, do valor K_i em cada estágio j .

Estas equações servem para o cálculo de qualquer estágio da coluna, porém deve-se também considerar o condensador e o refeedor da coluna, assim como, se necessário, um separador de corrente no topo da coluna. São necessários alguns ajustes nas equações para o cálculo desses equipamentos. Para um condensador total, o destilado líquido é U_1 e a razão de refluxo determinada por $R = 1/r_1^L$. Para um condensador parcial, o produto na fase vapor é V_1 e a razão de refluxo calculada por $R = L_1/V_1$.

2.3.2 Alternativas para a Coluna de Destilação Simples

As colunas de destilação de vários estágios com refeedor e condensador são muito eficientes para a separação de misturas binárias com pouca interação entre si. Para a separação de misturas multicomponentes pode-se utilizar colunas termicamente acopladas ou colunas divididas. A coluna é considerada termicamente acoplada se, em um conjunto de duas colunas de destilação, uma corrente de vapor da primeira coluna é enviada para a segunda e uma corrente de líquido da segunda retorna para a primeira, na mesma seção da coluna, da mesma forma, podem ser trocadas as direções das correntes, conforme observado na Figura 2.4. Quando essas correntes são introduzidas no topo ou fundo de uma coluna, podem fornecer o refluxo de líquido ou

o vapor necessário aos estágios, respectivamente, eliminando assim o refeedor ou condensador da coluna.

Estas configurações começaram a ser empregadas para a separação de misturas ternárias para obtenção de três produtos, visando economia energética. A Figura 2.4 mostra um sistema termicamente acoplado completo. Sistemas com apenas um acoplamento são conhecidos como colunas termicamente acopladas parciais.

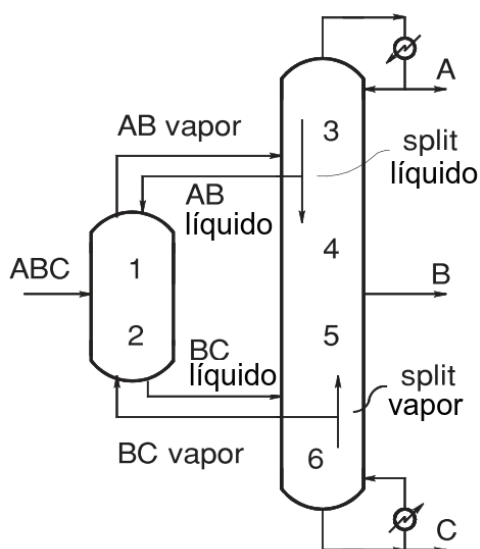


Figura 2.4: Sistema de colunas de destilação termicamente acoplado. Fonte: Seader et al. (2010)

O consumo energético dos sistemas termicamente acoplados pode ser reduzido de 30 a 50% frente a outras configurações. Esta redução depende de propriedades da mistura como volatilidade relativa e composição da alimentação. Como restrição ao processo, os sistemas termicamente acoplados apenas podem receber corrente de calor na temperatura da espécie com maior ponto de ebulição, e rejeitar calor da espécie com menor ponto de ebulição.

As configurações com colunas divididas surgiram como uma forma de obter-se três produtos diferentes em uma única coluna. É equivalente a uma configuração totalmente termicamente acoplada. Basicamente cria-se uma parede interna dentro de um casco, como um esgotador ou um retificador incorporados na estrutura da coluna. As características da corrente lateral retirada da coluna dependem do comportamento

da mistura e da localização desta corrente.

2.3.3 Destilação Extrativa

A separação de misturas azeotrópicas ou com volatilidade relativa próxima de 1,0 exige a aplicação de processos de separação diferentes da destilação convencional. A destilação extrativa permite a separação de tais misturas. Esta consiste na adição de um agente separador não volátil, com alto ponto de ebulição e miscível com a mistura. Esse agente modifica o comportamento da fase líquida, alterando assim a volatilidade relativa e o coeficiente de atividade dos componentes da mistura. A esta substância adicionada dá-se o nome de *solvente* ou *agente extrator*.

A escolha do agente de separação deverá levar em conta alguns fatores considerados essenciais para o procedimento do processo:

- O solvente deverá afetar de maneira diferente as espécies da mistura;
- A temperatura de ebulição do solvente deverá ser mais alta que os componentes da mistura, e ser relativamente não volátil para permanecer em concentrações elevadas na fase líquida no interior da coluna de extração;
- O solvente não deverá formar azeótropos com os componentes da mistura.

A coluna de extração deverá conter duas alimentações, com a alimentação de solvente abaixo do estágio do topo da coluna e a outra localizada em qualquer ponto abaixo da primeira alimentação. Desta forma, o processo conterà uma seção de extração, localizada entre a seção de retificação e a seção de esgotamento.

O processo de extração ocorre quando o solvente inicia um caminho em direção ao fundo da coluna, por possuir um ponto de ebulição mais elevado que as demais substâncias. O contato com o fluxo ascendente de vapor faz com que um novo equilíbrio seja atingido, com frações de líquido e vapor diferentes da mistura original. Desta forma, no topo desta coluna é obtido o produto desejado, enquanto que no fundo serão obtidos o solvente e o componente menos volátil da mistura inicialmente adicionada.

2.4 Otimização

Segundo (MIKOSCH et al., 2006), a otimização é uma ferramenta que permite minimizar ou maximizar um determinado objetivo, o qual pode ser produtividade, lucro, rendimento do processo, redução nos impactos ambientais ou qualquer combinação de quantidades que podem ser representadas por um número. Este objetivo depende de determinadas variáveis do processo, e a combinação de valores destas variáveis irá determinar o melhor ponto de operação do processo.

É muito comum que estas variáveis devam obedecer algumas regras, chamadas de *restrições*, que podem ser de igualdade ou desigualdade. Ainda podem ser classificadas como lineares, não-lineares, quadráticas ou ser simplesmente um determinado valor que não deve ser atingido. Em inúmeros problemas pode-se aplicar o conceito de otimização sem restrições. Mesmo que restrições surjam naturalmente, é melhor que essas sejam reformuladas na forma de penalidades e adicionadas à função objetivo. Assim não causam interferência nos algoritmos de resolução. Em outros casos, as restrições têm papel fundamental, e não é possível alterá-las. Quando a função objetivo e as restrições forem lineares, o problema será de Programação Linear, caso contrário será de Programação Não-Linear.

Vários algoritmos para problemas de otimização não-linear buscam apenas soluções locais, um ponto onde a função objetivo é menor que as regiões adjacentes vizinhas, e isto não é uma garantia que este seja o menor valor para a função objetivo. Para problemas de programação convexa e problemas lineares, garante-se que o ponto mínimo local também seja um mínimo global.

A convexidade de uma função indica que, para qualquer segmento ligando dois pontos quaisquer de um conjunto, este segmento estará completamente dentro do conjunto. Este conceito é importante pois, se o problema de otimização e a região de valores viáveis forem ambos convexos, então a solução local também será uma solução global para o problema de otimização.

Uma vez determinadas a função objetivo, as variáveis e as restrições, deve-se escolher o algoritmo apropriado para a resolução do problema, que depende do con-

junto citado anteriormente. Estes algoritmos são iterativos, e a diferença entre eles está na maneira com que um algoritmo passa de uma iteração para outra. Alguns acumulam as informações do passo anterior enquanto outros apenas utilizam as informações locais obtidas no respectivo ponto. Um bom algoritmo deve ter as seguintes características:

- Robustez: capacidade de resolver uma enorme gama de problemas, para condições iniciais empregadas coerentes;
- Eficiência: não requerer muito tempo e memória computacional;
- Exatidão: deve ser capaz de identificar a solução com precisão, sem ser excessivamente sensível aos erros de dados ou de rotinas empregados pelos computadores.

A representação matemática de uma otimização pode ser visualizada na equação a seguir:

$$\begin{aligned} \min_u f(u) \quad \text{subject to} \quad & g(u) \leq \mathbf{b} \\ & h(u) = \mathbf{d} \end{aligned} \quad (2.46)$$

Onde u é o vetor de variáveis a serem otimizadas, $g(u)$ são as restrições de desigualdade e $h(u)$ as possíveis restrições de igualdade.

Considerando como exemplo o seguinte problema de otimização:

$$\begin{aligned} \min_u (u_1 - 2)^2 + (u_2 - 1)^2 \quad \text{subject to} \quad & u_1^2 - u_2 \leq 0 \\ & u_1 + u_2 \leq 2 \end{aligned} \quad (2.47)$$

Tem-se, na Figura 2.5, a representação gráfica da Equação 2.47. A região representada pela cor branca é a de valores viáveis, onde a combinação de valores de u satisfaz as restrições, enquanto que a região escura da figura mostra os valores que estão fora das restrições propostas na Equação 2.47. O pontilhado representa em níveis a $f(u)$, onde o centro dos círculos representa o ponto mínimo da função. O ponto u^* representa a combinação de valores de u_1 e u_2 que mais se aproxima do ponto mínimo da $f(u)$, obedecendo as restrições impostas, sendo este a solução do problema.

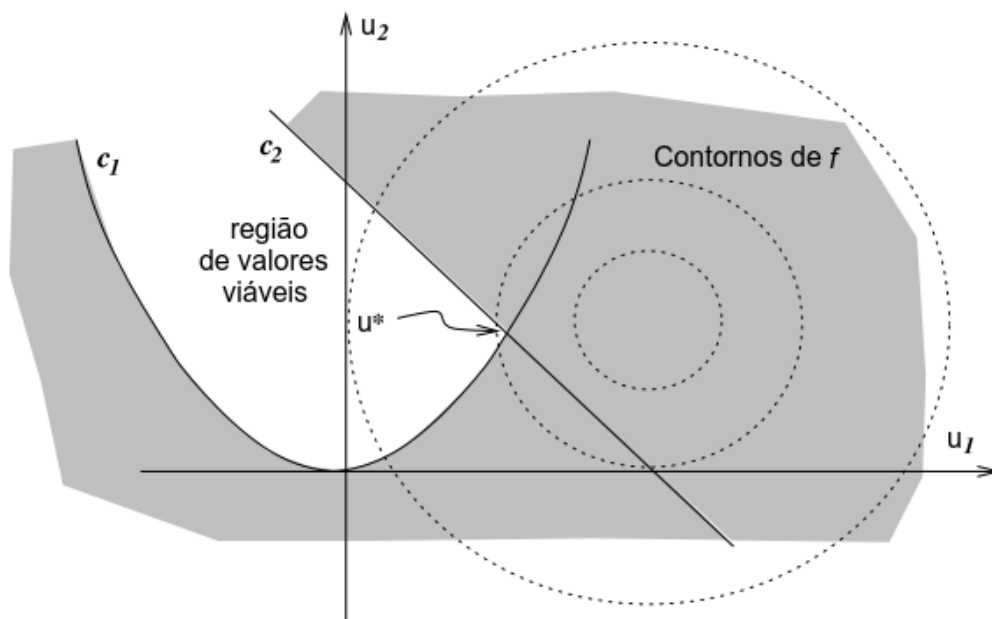


Figura 2.5: Representação geométrica da Equação 2.47. Fonte da imagem: (MIKOSCH et al., 2006)

2.4.1 Método Nelder-Mead - Poliedros flexíveis

O método Nelder-Mead é um método de busca direta que não necessita de derivadas. Utiliza apenas valores de custo da função objetivo. Baseia-se na comparação dos valores da função objetivo nos vértices de uma figura geométrica que é atualizada em cada passo do algoritmo (NELDER; MEAD, 1965). Em cada iteração, o algoritmo busca remover o pior valor da função objetivo com um ponto com um valor melhor. Este novo ponto é obtido refletindo, expandindo ou contraindo o elemento. O pior ponto é substituído com o centroide dos vértices remanescentes. Se um ponto melhor não puder ser encontrado desta maneira, é mantido o único melhor ponto e todos outros valores são transportados para perto deste.

Esse método é caracterizado por não realizar variações demasiadamente grandes na busca do ponto ótimo. Essa característica garante que processos contendo diversas variáveis, ou que sejam muito complexos no ponto de vista computacional, possam ser otimizados.

Capítulo 3

Destilação Extrativa da mistura Etanol-Água

Nos últimos anos, o apelo pela redução nos impactos ambientais tem causado grande comoção em diversos níveis, inclusive nos meios de pesquisa. Segundo Errico e Rong (2012), os biocombustíveis são considerados uma fonte energética capaz de assegurar o suprimento de combustíveis líquidos, além de reduzir a poluição gerada no escapamento dos veículos comparando-se aos combustíveis fósseis. A produção das diferentes matérias-primas necessárias para a obtenção dos biocombustíveis é capaz de fixar carbono da atmosfera, sendo sua queima deste modo compensada. Assim, os biocombustíveis são considerados neutros de carbono (ERRICO; RONG, 2012).

Como condições essenciais para garantir a lucratividade em processos de separação, deve-se considerar a redução na demanda energética. Esta consideração é responsável pela diminuição nos impactos ambientais e na redução do custo do processo, uma vez que o preço da energia tem crescido em níveis alarmantes nas últimas décadas (ERRICO et al., 2013a). Desta forma, inúmeros autores apresentam estudos para processos de desidratação de etanol com colunas de destilação extrativa (ERRICO; RONG, 2012; LI; BAI, 2012; GIL et al., 2012; ERRICO et al., 2013b; ERRICO et al., 2013a; RAMÍREZ-MÁRQUEZ et al., 2013; SHIRSAT et al., 2013; MATUGI, 2013). As pesquisas giram em torno da redução de consumo energético, escolha da melhor configuração ou sequência de colunas e controle das colunas envolvidas no processo.

A maioria dos autores utilizam como solvente o etileno glicol (ERRICO; RONG, 2012; LI; BAI, 2012; RAMÍREZ-MÁRQUEZ et al., 2013; ERRICO et al., 2013b; ERRICO

et al., 2013a). Segundo Errico et al. (2013a), os custos com esse solvente são elevados. Além disso, etileno glicol é um derivado do petróleo e tem uma toxicidade considerável. Outros autores utilizam o glicerol (GIL et al., 2012; RAMÍREZ-MÁRQUEZ et al., 2013; ERRICO et al., 2013a).

O uso do solvente glicerol é de grande atratividade no contexto brasileiro uma vez que é renovável e subproduto da produção do biodiesel (MATUGI, 2013). Souza et al. (2013) afirmam que a utilização do glicerol pode representar um passo bastante importante no conceito de biorrefinaria, que é caracterizado pela integração de diversos processos produtivos, desde a moagem da cana-de-açúcar até a produção de diversos produtos derivados desta matéria-prima. O aumento na produção de glicerol ocasionado pela crescente produção de biodiesel não representa um grande atrativo para a indústria do biodiesel devido ao baixo preço do glicerol (POSADA et al., 2012). Sua degradação em temperaturas na faixa de 473-573K é bastante baixa e não implica grandes perdas do agente no processo de separação (QADARIYAH et al., 2011). Assim, o glicerol foi escolhido para compor o estudo deste trabalho.

Errico et al. (2013b) afirmam que um dos itens que ainda merecem atenção na destilação extrativa de etanol é a escolha da melhor sequência ou configuração das colunas de destilação, o que está diretamente relacionado ao consumo energético do processo. Os autores também afirmam que a presença de um azeótropo homogêneo na mistura etanol-água oferece diversos desafios na definição das configurações alternativas.

3.1 Estimação dos Parâmetros do Modelo F-SAC

A escolha do modelo termodinâmico é um ponto crucial na avaliação e otimização de processos de separação. A precisa predição da interação entre as substâncias deve representar o comportamento real da mistura para que sejam obtidos resultados fidedignos. Misturas azeotrópicas tendem a ter um comportamento altamente não linear. Devido a era do petróleo, por muito tempo a maioria das pesquisas foram voltadas para o desenvolvimento de processos para misturas ideais ou muito próximas da idealidade, bastante diferentes das misturas azeotrópicas (ERRICO et al., 2013b). O modelo

F-SAC, recentemente proposto e aprimorado em trabalhos do grupo de pesquisa onde este trabalho é desenvolvido (GERBER, 2012; SOARES et al., 2013; SOARES; GERBER, 2013; POSSANI et al., 2014), foi utilizado para a representação do comportamento das substâncias envolvidas no processo.

O modelo termodinâmico F-SAC é um modelo de coeficiente de atividade que combina o princípio dos grupos funcionais com a teoria de superfícies de contato COSMO-RS (KLAMT, 1995). Esta combinação é responsável por aumentar o poder de correlação do modelo com um menor número de parâmetros. As fórmulas moleculares das substâncias investigadas neste trabalho podem ser visualizadas na Tabela 3.1. A tabela também mostra os segmentos de grupo de cada molécula.

Tabela 3.1: Segmentos F-SAC para as moléculas de interesse.

Componente	Formula	Segmento
Glicerol	$C_3H_8O_3$	$1 \times C_3H_8O_3$
Etileno Glicol	$C_2H_6O_2$	$2 \times CH_2OH$
Etanol	C_2H_6O	$1 \times CH_3, 1 \times CH_2OH$
Água	H_2O	$1 \times H_2O$

Os parâmetros eletrostáticos do modelo F-SAC (Q_k^+ , Q_k^- e σ_k^+) foram ajustados segundo a metodologia proposta por Possani et al. (2014). Da mesma forma, ajustou-se a energia de formação das ligações de hidrogênio entre os grupos ($E^{HB}(\sigma_m, \sigma_n)$) e a área dos subgrupos (Q_k). O número de sítios aceptores/doadores de ligações de hidrogênio (N_{acc} e N_{don}) foram retirados da literatura, como sugerido por (POSSANI et al., 2014). Cada átomo eletronegativo de oxigênio possui dois sítios doadores de elétrons, que por sua vez são os sítios aceptores de ligações de hidrogênio (N_{acc}). De forma semelhante, cada átomo eletropositivo de hidrogênio possui um sítio acceptor de elétrons, o qual é denominado sítio doador de ligações de hidrogênio (N_{don}).

Primeiramente, determinou-se o número de sítios aceptores/doadores de ligações de hidrogênio do grupo CH_2OH . Na interface apresentada na Figura 3.1, o ajuste dos parâmetros inicia com a escolha dos parâmetros de grupo que deseja-se estimar. Assim, os parâmetros eletrostáticos do grupo CH_2OH foram otimizados aos dados de VLE das misturas binárias etanol-água (PEMBERTON; MASH, 1978; KURIHARA et al., 1996) e isopropanol-água (WU et al., 1988), assim como aos dados de coeficientes

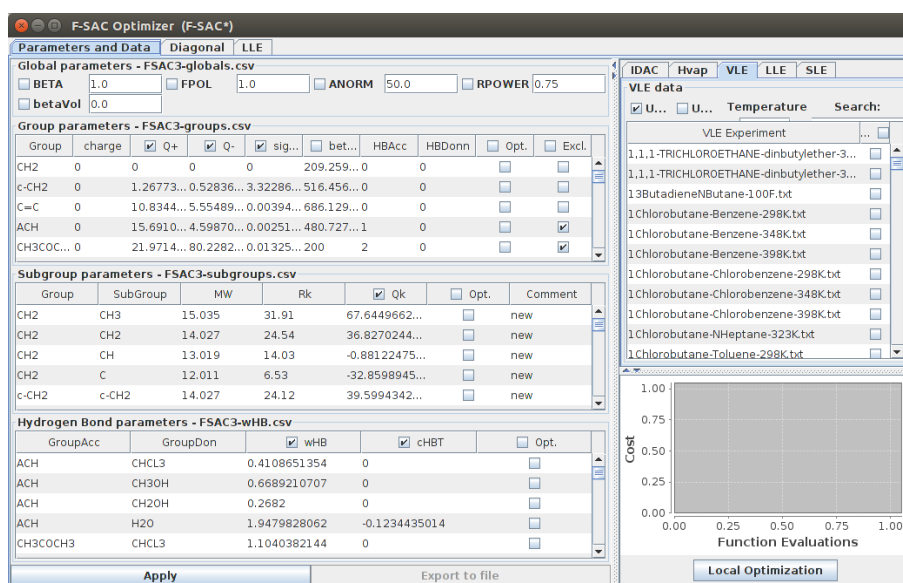


Figura 3.1: Interface utilizada para otimização dos parâmetros do modelo F-SAC.

de atividade em diluição infinita (em inglês *IDAC - Infinite Dilution Activity Coefficient*) coletados nos trabalhos de Gerber e Soares (2010), Soares (2011), Gerber e Soares (2012), Gerber (2012), Soares e Gerber (2013), Soares et al. (2013). Os demais grupos do modelo F-SAC foram excluídos para a otimização dos parâmetros eletrostáticos do referido grupo. Posteriormente, aos mesmos dados experimentais, a área (Q_k) do subgrupo CH_2OH e a energia de formação das ligação de hidrogênio entre os grupos $\text{CH}_2\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{OH}$ e $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ foram otimizados. Como estimativa inicial para os parâmetros citados neste parágrafo, utilizou-se os resultados obtidos anteriormente dentro do grupo de pesquisa onde o trabalho foi desenvolvido.

Segundo Jeong et al. (2012), a molécula de glicerol pode formar diversas ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares. Isso ocorre pois o glicerol possui três grupos hidroxila e também por ser uma molécula altamente flexível. Desta forma, optou-se por não considerá-la como sendo formada pelo grupo CH_2OH e criou-se o grupo $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ especialmente designado a esta molécula.

Obteve-se o número de sítios aceptores e doadores de ligações de hidrogênio do grupo $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$. Com os dados de VLE das misturas glicerol-água e glicerol-etanol (CHEN; THOMPSON, 1970; ZAOU-DJELLOUL-DAOUADJI et al., 2014) estimaram-se os parâmetros eletrostáticos do grupo e a área do subgrupo. Como estimativa inicial desses parâmetros, foram utilizados os resultados do grupo CH_2OH multiplicados por

três, devido aos três grupos hidroxila presentes na molécula. Posteriormente, foram estimados os parâmetros de energia de formação das ligações de hidrogênio do grupo $C_3H_8O_3$ com os grupos H_2O , CH_2OH , $C_3H_8O_3$, assim como dos grupos CH_2OH e H_2O com o grupo $C_3H_8O_3$. Os parâmetros do grupo e subgrupo H_2O foram obtidos do trabalho de Possani et al. (2014), que em seu trabalho otimizaram os parâmetros para misturas contendo o referido grupo e subgrupo.

As densidades aparentes de cargas calculadas pelo modelo COSMO (KLAMT; SCHÜÜRMAN, 1993) para as moléculas envolvidas no processo foram geradas na interface apresentada na Figura 3.2, também desenvolvida dentro do presente grupo de pesquisa por Gerber e Soares (2013). Nesta interface, precisa-se apenas procurar pela molécula¹ que deseja-se visualizar a superfície e clicar no botão *View Surfaces*. Assim, a superfície é gerada automaticamente.

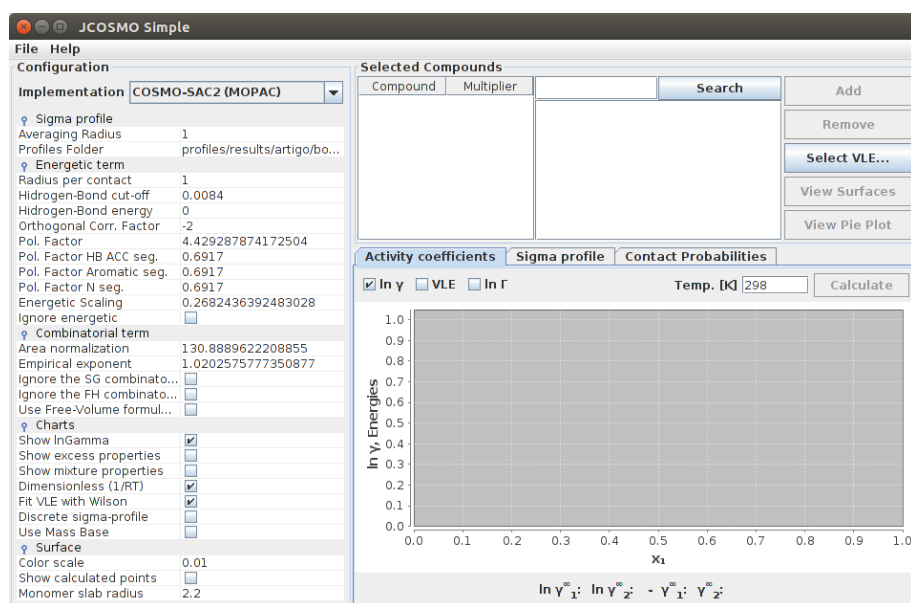


Figura 3.2: Interface utilizada para geração das densidades aparentes de cargas calculadas pelo modelo COSMO.

As substâncias envolvidas (água, etanol e glicerol/etileno glicol) foram avaliadas aos pares, como é usual na literatura. A predição do modelo F-SAC foi utilizada apenas na correlação das propriedades de mistura em fase líquida. A fase vapor foi considerada como gás ideal no presente trabalho, devido às baixas pressões

¹Atualmente o grupo de pesquisa possui dados para mais de 1500 substâncias diferentes.

utilizadas nas colunas de destilação (1 atm). Dados experimentais (CHEN; THOMPSON, 1970; ZAOUI-DJELLOUL-DAOUADJI et al., 2014; LI et al., 2000; KAMIHAMA et al., 2012) de VLE de misturas binárias foram utilizados para verificar o comportamento do modelo F-SAC. Também avaliou-se o comportamento dos modelos termodinâmicos UNIFAC (PSRK) (HORSTMANN et al., 2005) e UNIFAC (Dortmund) (JAKOB et al., 2006). Posteriormente utilizou-se dados experimentais da mistura ternária água-etanol-glicerol, para três diferentes razões de solvente para mistura etanol-água ($S/F=0,5$, $S/F=0,7$ e $S/F=0,9$), provenientes do trabalho de Souza et al. (2013). A qualidade das predições dos modelos termodinâmicos foi avaliada pela seguinte equação:

$$AAD = \frac{\sum_{i=1}^{NP} |y_{\text{exp}} - y_{\text{calc}}|}{NP} \quad (3.1)$$

onde AAD (*Average Absolute Deviation*) representa o somatório do NP (Número de Pontos experimentais) da diferença absoluta do ponto experimental menos o ponto calculado dividido pelo NP avaliados.

3.2 Estudo de Caso

As simulações deste trabalho foram executadas no software iiSE (VRTECH, 2014). Esse software possui um método de resolução orientado a equações (*Equation-Oriented – EO*), onde os balanços de massa e de energia são resolvidos simultaneamente. Nos equipamentos de separação, assume estágios de equilíbrio com 100% de eficiência. Segundo Soares e Secchi (2012), os softwares orientados a equações utilizam em cada um dos equipamentos um modelo ou uma linguagem descritiva, que geralmente está disponível para inspeção e extensão. O que é compartilhado com o modelo da planta são as equações, e não a sua solução numérica. Como consequência, a aplicação de modelos de componentes é independente de qualquer aplicação específica ou algoritmo que pode ser utilizado para determinar a sua solução. Os simuladores de processos químicos também podem ser baseados em módulos resolvidos sequencialmente. Geralmente esses módulos são resolvidos por um algoritmo numérico, selecionado pelo usuário, para que suas variáveis internas sejam convergidas. Um segundo algoritmo é necessário para solucionar o modelo da planta. Uma das principais diferenças entre esses métodos de resolução residem no fato que o modelo modular impede que o

usuário altere ou acesse a linguagem interna dos blocos, enquanto que os métodos EO permitem essa análise. Outra diferença está na quantidade de variáveis que podem e precisam ser especificadas para solucionar o processo da planta, que no caso dos simuladores modulares são poucas opções, enquanto que os modelos EOs permitem a especificação de variáveis quase de uma maneira arbitrária.

Primeiramente, a fim de garantir convergência numérica, todas colunas de destilação foram simuladas com um modelo termodinâmico mais simples (UNIFAC (PSRK)) e desacopladas. As variáveis manipuladas foram setadas em prováveis valores que seriam calculados pelo modelo. As correntes de alimentação das colunas de extração e recuperação utilizaram os valores de vazão e composição provenientes dos resultados das simulações, isto é, os valores obtidos na corrente de topo da primeira coluna do processo foram utilizados na simulação da segunda coluna, enquanto que os resultados obtidos na segunda coluna foram utilizados para simular a terceira coluna. Posteriormente alterou-se o modelo termodinâmico para F-SAC, o qual está disponível no software. Neste ponto, a concentração de etanol na corrente de topo da coluna de extração foi ajustada em 99,9% molar de etanol, enquanto que a concentração do produto de fundo da coluna de recuperação de solvente foi setada em 99,99% molar de glicerol. As colunas foram conectadas. Finalmente as correntes de reciclo foram encaminhadas para seus devidos locais. A concentração de etanol admitida no produto de topo da coluna de extração ultrapassa em 1,67% o que é exigido pela ANP. Esse valor foi escolhido para comparar o processo em estudo com resultados da literatura (ERRICO; RONG, 2012; ERRICO et al., 2013b; ERRICO et al., 2013a). Todas colunas operavam em pressão atmosférica. A fase vapor foi considerada como gás ideal, pois todas colunas operavam a baixas pressões. Para validar essa consideração, as fugacidades da fase vapor para misturas contendo as espécies em estudo foram avaliadas utilizando a equação de estado SRK, verificando-se que a diferença para um gás ideal era sempre menor que 1% na fugacidade calculada. A fugacidade de cada uma das espécies puras avaliadas nesse trabalho foi calculada pela pressão de saturação, utilizando-se a equação KDB a seguir:

$$\ln(P^{sat}) = A * \ln(T) + B/T + C + D * T^2 \quad (3.2)$$

onde P^{sat} representa a pressão de saturação, em kPa, T é a temperatura absoluta em K e A , B , C e D são os coeficientes da equação. Ambas equações, SRK e KDB, assim

como os coeficientes da última equação podem ser obtidos no software iiSE.

Conforme a Tabela 2.1, pode-se verificar que a mistura proveniente do processo de fermentação da cana-de-açúcar é composta por diversas espécies. No presente trabalho, para fins de simplificação do processo, considerou-se apenas os componentes majoritários água e etanol, na proporção de 95% e 5% em base molar, respectivamente. Essa fração de etanol é aproximadamente 12% em massa. Errico e Rong (2012), Errico et al. (2013b), Errico et al. (2013a) também utilizaram apenas essas duas substâncias nessas mesmas concentrações em seus estudos, e optou-se por trabalhar com os mesmos dados a fim de comparar os resultados das simulações desse trabalho com os resultados obtidos pelos referidos autores. As condições das correntes de alimentação do processo podem ser visualizadas na Tabela 3.2. Os autores consideraram a vazão de solvente com a razão solvente/alimentação na coluna de extração de 0,87. A mistura etanol-água que entrava na coluna de extração era composta por 85% molar de etanol e 15% molar de água.

Tabela 3.2: Especificações da alimentação da configuração base.

vazão molar da alimentação (kmol/h)	1694,24
temperatura da alimentação (K)	363,05
fração molar de etanol	0,05
fração molar de água	0,95

Segundo Errico et al. (2013b), processos de purificação de etanol são compostos por diferentes seções arranjadas conforme a alimentação do processo. A consideração de correntes de alimentação contendo uma mistura etanol-água próxima ao ponto de azeotropia não podem ser consideradas confiáveis. Segundo os autores, considerar a composição de entrada no processo como sendo a obtida em processos de fermentação pode representar a oportunidade de melhorar a integração entre as colunas do processo. Desta maneira, é possível trabalhar-se com a composição na entrada da coluna de extração que represente a melhor oportunidade econômica para o processo. As diferentes configurações de colunas de destilação estudadas neste trabalho serão apresentadas na Seção 3.4.

3.3 Diferentes configurações para a destilação extrativa

Segundo Errico et al. (2013b), seguindo a metodologia proposta por Thompson e King (1972), é possível determinar-se todas configurações alternativas possíveis de sequências simples para misturas ideais. Porém, esta metodologia não pode ser empregada para misturas azeotrópicas pois existem variáveis, como os efeitos do solvente ou o tipo de azeótropo, que tornam esta generalização mais complexa e algumas vezes impossível. Os autores Errico e Rong (2012) apresentam em seu trabalho uma metodologia para sintetizar configurações modificadas de destilação extrativa para a separação de bioetanol. A metodologia sistemática consiste em quatro passos:

- Identificação das possíveis sequências de colunas simples: Uma sequência de colunas simples é escolhida para compor a base das configurações. Nesse ponto, as alterações que podem ser feitas para a avaliação das diferentes configurações está no uso de condensadores totais ou parciais e avalia-se o impacto que estas mudanças causam no consumo energético do processo.
- Definição das sequências com colunas Modificadas Termicamente Acopladas (MTA): Partindo-se das configurações estabelecidas na etapa anterior, estas configurações levam em conta a substituição dos condensadores ou revedores das colunas de destilação por uma conexão bidirecional líquido-vapor entre duas colunas comunicantes. Quando apenas um dos equipamentos citados anteriormente é substituído, diz-se que a coluna é parcialmente termicamente acoplada. No caso da substituição tanto do revedor quanto do condensador, a coluna é chamada de totalmente termicamente acoplada.
- Definição das configurações Modificadas Termodinamicamente Equivalentes (MTE): O conceito de seções das colunas de destilação diz que uma seção é uma porção da coluna de destilação que não é interrompida pela entrada ou saída de correntes ou fluxos de calor. As configurações MTE consistem na recombinação das seções das colunas de destilação. Podem surgir quando as seções possuem o refluxo de líquido ou o fluxo de vapor entre

duas colunas consecutivas com substâncias em comum. Nestas configurações também surgem colunas termicamente acopladas.

- Geração de sequências MTE com correntes laterais: Errico et al. (2009) introduziram um procedimento para substituir-se uma das seções de uma configuração MTE por uma retirada lateral de líquido ou vapor, reciclando-a para outra porção da coluna. Os autores provaram que as sequências podem gerar redução de custos em alguns casos.

3.4 Determinação das configurações estudadas

As configurações apresentadas neste trabalho foram retiradas de trabalhos da literatura que avaliaram o processo de destilação extrativa de etanol utilizando o solvente etileno glicol (ERRICO; RONG, 2012; ERRICO et al., 2013b; ERRICO et al., 2013a). Nenhuma das estruturas apresentadas a seguir foi proposta neste estudo. As condições de alimentação fresca da mistura etanol-água foram as mesmas que as empregadas por Errico et al. (2013b), Errico et al. (2013a), assim como a especificação do etanol desidratado.

A configuração da apresentada na Figura 3.3 representa o melhor resultado do trabalho de Errico et al. (2013b) em termos de consumo energético. Essa referência foi simulada pelos autores utilizando o solvente etileno glicol, em ASPEN Plus V7.3 com o modelo termodinâmico NRTL. Os resultados da literatura foram considerados como referência para comparar-se as diferentes configurações estudadas neste trabalho.

A configuração é composta por três colunas de destilação. A primeira coluna, C1, recebe a mistura com baixo teor de etanol e gera uma corrente de destilado com concentrações maiores de etanol. A segunda coluna, C2, recebe alimentação de solvente em um estágio próximo ao topo, enquanto a mistura proveniente da coluna de concentração é alimentada próxima ao fundo da coluna. No topo da C2 é obtido etanol com concentrações acima de 99% molar. A corrente de fundo contendo solvente, etanol e água é encaminhada para uma terceira coluna, C3, onde obtém-se no fundo solvente praticamente puro que é reciclado para a C2. A corrente de topo da C3 contendo água

Tabela 3.3: Especificação dos parâmetros da configuração referência (ERRICO et al., 2013b).

	C1	C2	C3
Número de estágios	44	28	17
razão de refluxo (molar)	2,337	0,246	0,397
Estágio da alimentação 1	30	5	6
Estágio da alimentação 2	34	24	-
fração molar de etanol no destilado	0,85	0,999	-

e baixas concentrações de etanol é encaminhada para a coluna de concentração. O reciclo dessa corrente, em fase vapor, reduz a necessidade energética da coluna C1. As especificações da configuração referência, retiradas do trabalho dos autores, podem ser observadas na Tabela 3.3. O trabalho citado também mostra que algumas configurações não merecem atenção pois não apresentam bons resultados no aspecto de consumo energético, e os casos serão elucidados quando surgirem.

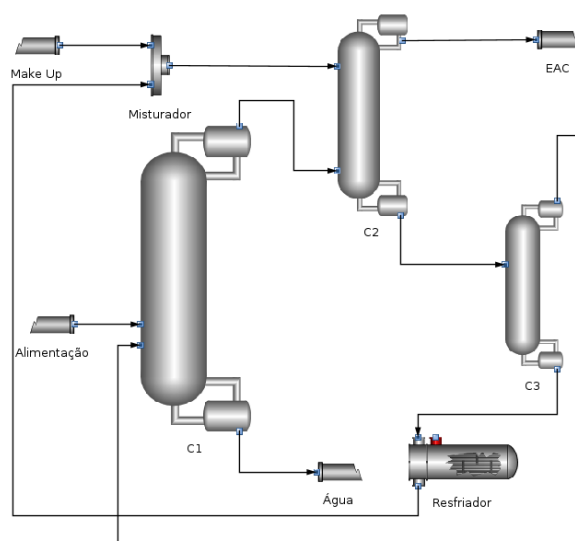


Figura 3.3: Melhor configuração em termos de consumo energético obtida no trabalho de Errico et al. (2013b).

A Figura 3.4 apresenta a configuração clássica do processo de destilação extra-tiva de etanol. A configuração clássica é diferente da configuração referência pela substituição dos condensadores totais por condensadores parciais nas colunas 1 e 3 e pela corrente de reciclo do topo da terceira coluna para a primeira coluna. A Figura 3.4 apresenta as seções enumeradas de 1 a 7 que representam as porções das colunas que

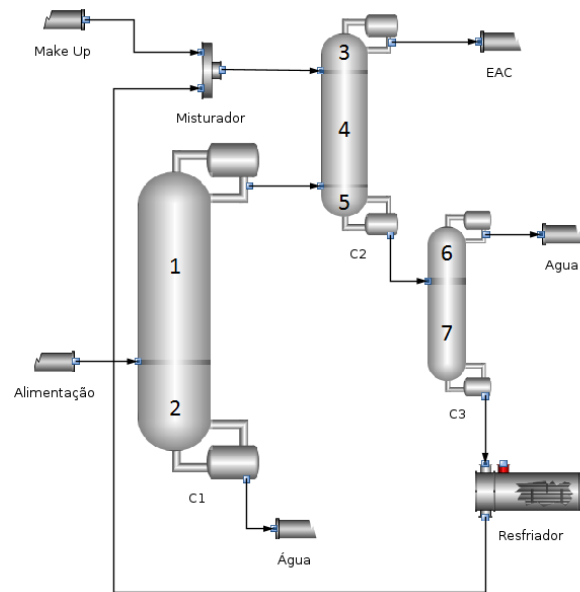


Figura 3.4: Configuração clássica do processo de destilação extrativa de etanol.

foram realocadas para a criação das configurações MTE. Quando uma corrente de reciclo fizer que uma destas seções seja quebrada, a notação que esta nova seção recebe é o número da antiga, mais um asterisco, para fins de melhor visualização das seções originais das colunas. As especificações da configuração clássica, como estágios de alimentação e número de estágios de equilíbrio de cada coluna, foram mantidas da configuração referência. Na Tabela 3.4 pode-se observar qual a condição de cada uma destas seções. As seções que forem realocadas portarão o número de estágios observados na tabela previamente citada.

Tabela 3.4: Seções das colunas de destilação da configuração clássica da Figura 3.4.

Seção	Condição	Número de Estágios
1	Retificação	30
2	Esgotamento	14
3	Retificação	5
4	Extração	24
5	Esgotamento	4
6	Retificação	6
7	Esgotamento	11

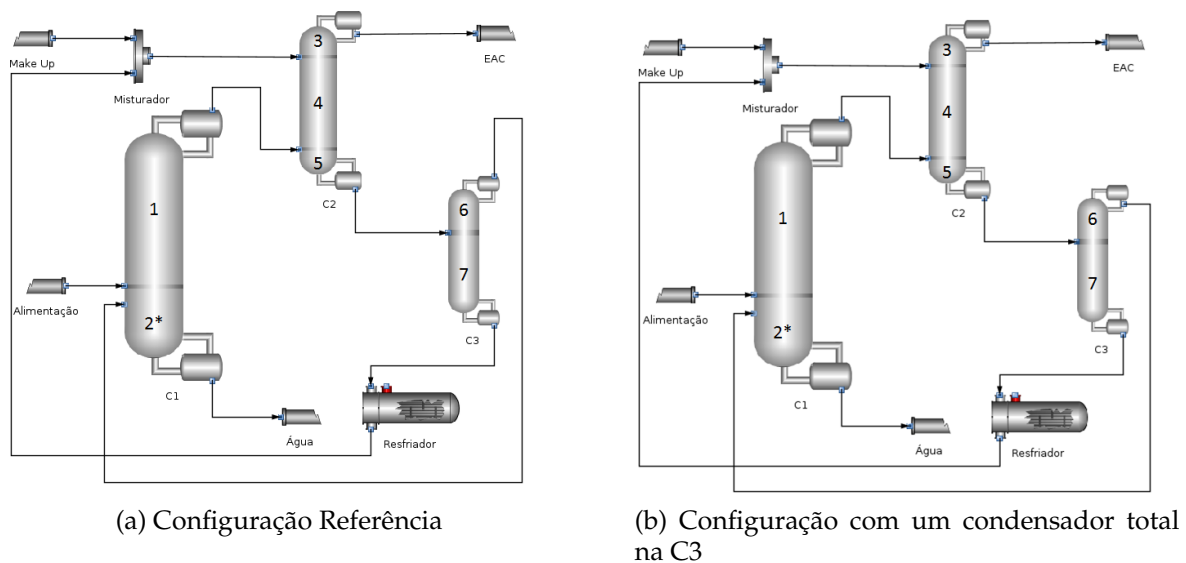


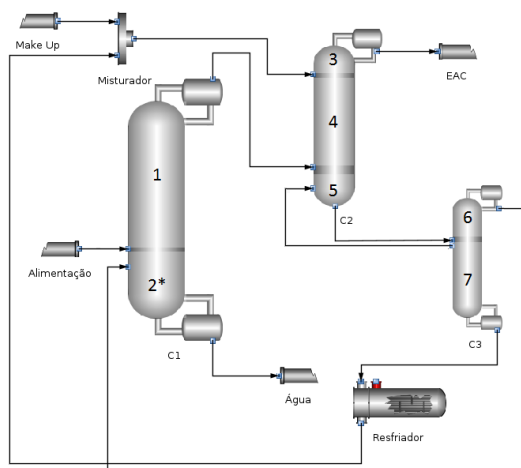
Figura 3.6: (a) Configuração utilizada como referência (ERRICO et al., 2013b) com o solvente glicerol (b) Configuração com condensador total na terceira coluna.

3.4.2 Configurações com Colunas MTA

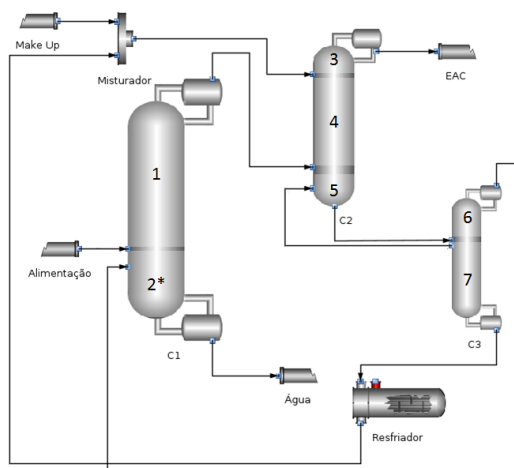
Na Figura 3.7 apresentam-se as configurações onde refeedor e/ou condensador foram substituídos por correntes bidirecionais líquido-vapor. As correntes líquidas utilizadas nos acoplamentos térmicos são alimentadas no primeiro estágio da coluna, enquanto que as correntes vapor no último. Essas correntes são retiradas das colunas de origem no estágio equivalente ao final da seção imediatamente superior.

Na Figura 3.7a, o refeedor da coluna de extração foi substituído por um acoplamento térmico, da mesma forma que na Figura 3.7b. Nestas configurações, uma corrente de vapor proveniente da C3 fornece o fluxo de vapor ascendente para realizar-se a separação na C2. As duas condições utilizam condensador parcial no topo da primeira coluna. A diferença entre as configurações é que a Figura 3.7a possui condensador total no topo da terceira coluna enquanto que a Figura 3.7b possui condensador parcial.

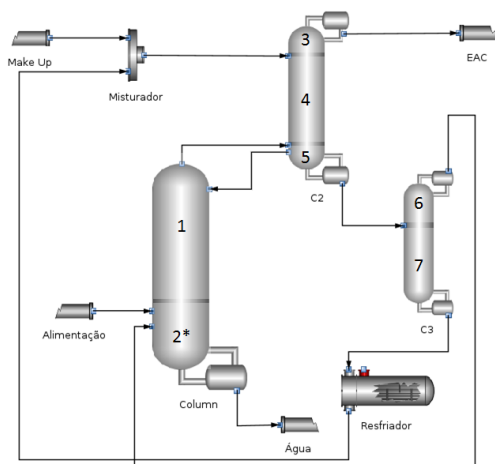
A Figura 3.7c possui um acoplamento térmico no condensador da primeira coluna do processo. O refluxo líquido desta configuração é gerado pelo escoamento de uma corrente líquida da C2 para o primeiro estágio da C1. No caso da Figura 3.7d, o condensador da coluna de concentração e o refeedor da coluna de extração são subs-



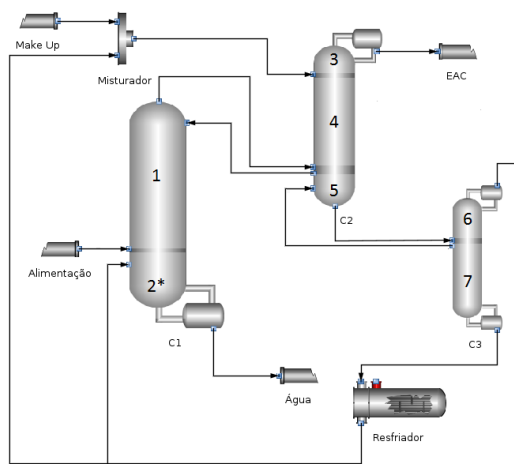
(a) Coluna MTA refeedor C2 e condensador total na C3



(b) Coluna MTA refeedor C2 e condensador parcial na C3



(c) Coluna MTA condensador C1 e condensador parcial na C3



(d) Coluna MTA condensador C1 e refeedor C2 e condensador parcial na C3

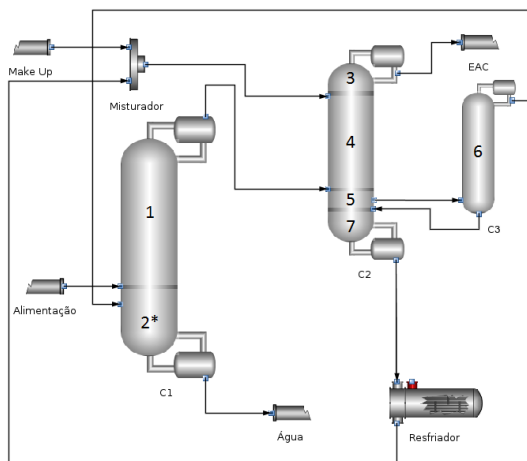
Figura 3.7: Configurações com colunas MTA.

tituídos por correntes bidirecionais líquido-vapor. A corrente de líquido que passa da coluna de extração para a coluna de concentração nas figuras *c* e *d* carrega grandes quantidades de solvente. Por este motivo, as configuração não foram exploradas no trabalho de Errico et al. (2013a). No caso do cenário ser bastante diferente utilizando-se glicerol como solvente, ambas estruturas foram avaliadas neste trabalho.

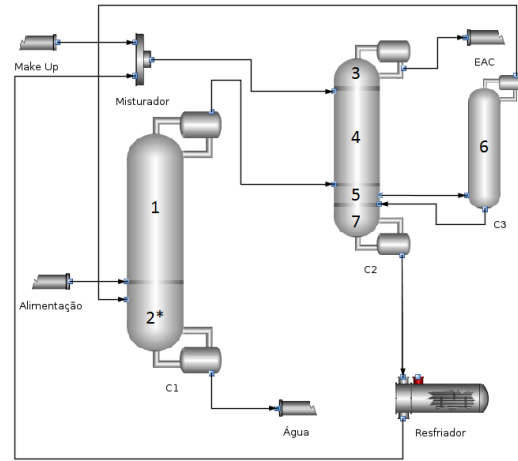
3.4.3 Configurações com Colunas MTE

As configurações apresentadas nas figuras 3.8, 3.9 e 3.10 mostram o rearranjo das seções da configuração clássica.

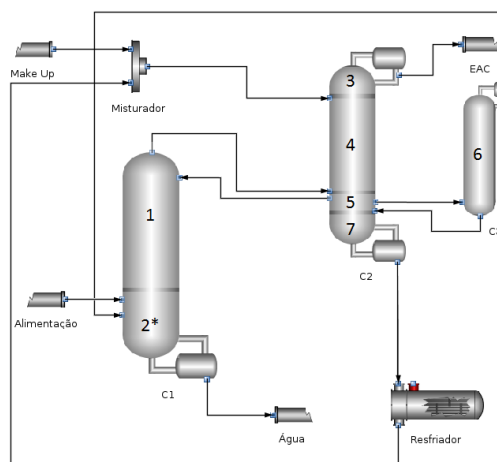
Na Figura 3.8 as configurações mantêm a coluna de concentração da configuração referência. A segunda coluna do processo é composta pelas seções da coluna de extração (3, 4 e 5) e pela seção 7 da coluna de recuperação de solvente, sendo assim, a concentração do etanol e do solvente são realizadas na mesma coluna. A terceira coluna do processo é composta apenas pela seção 6, e em todos os casos estudados ela não possui refeedor, apenas uma ligação bidirecional líquido-vapor. A configuração Figura 3.8a trabalha com a terceira coluna do processo com condensador total, enquanto a Figura 3.8b com condensador parcial. Na Figura 3.8c, o condensador da C3 é parcial e o condensador da C1 foi substituído por um acoplamento térmico.



(a) MTE com condensador total na C3

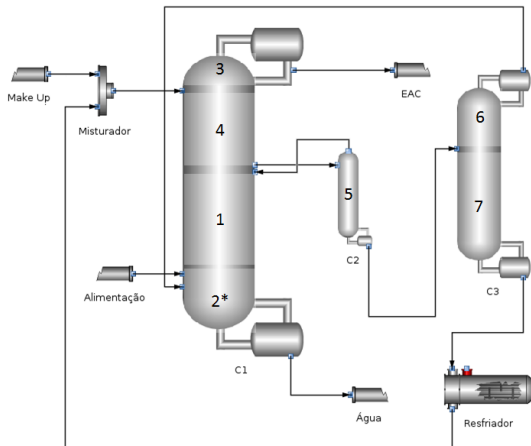


(b) MTE com condensador parcial na C3

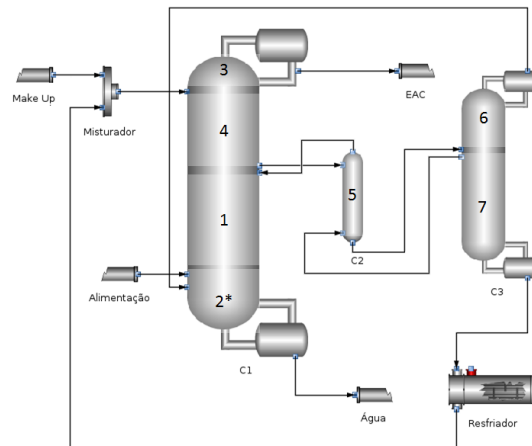


(c) MTE com acoplamento térmico no condensador da C1 e condensador parcial na C3

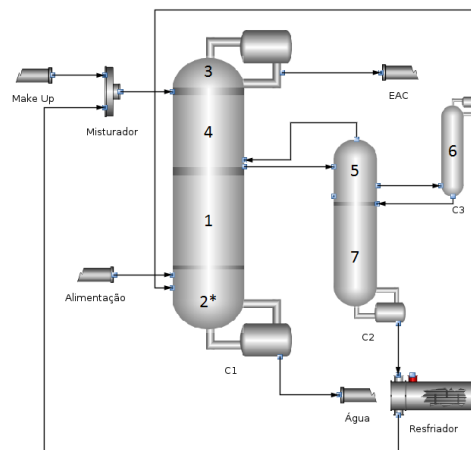
Figura 3.8: Configurações MTE com a coluna de concentração da configuração referên-
cia.



(a) MTE com acoplamento térmico no condensador da C2 e condensador parcial na C3



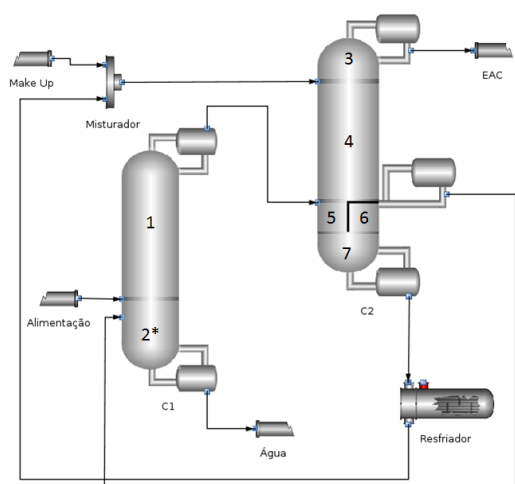
(b) MTE com C2 totalmente termicamente acoplada e condensador parcial na C3



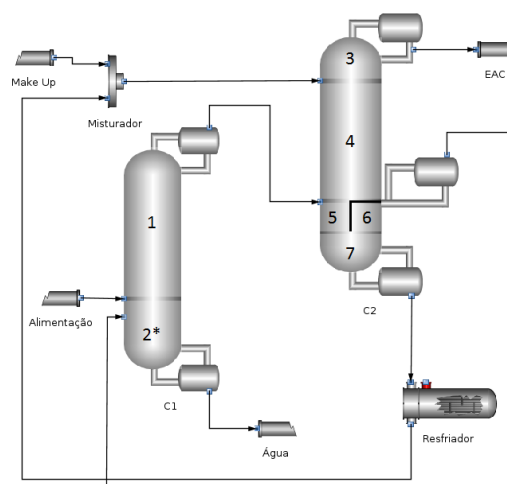
(c) MTE com acoplamento térmico no refeedor da C3 e condensador parcial na C3

Figura 3.9: Configurações MTE com C1 combinando as seções 3, 4, 1 e 2 e coluna de recuperação mantida da configuração referência em (a) e (b). Em (c) a recuperação de solvente é realizada pelas seções 5 e 7.

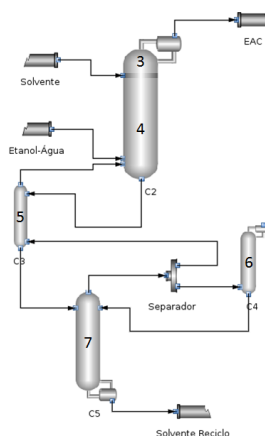
Em todas configurações da Figura 3.9, a primeira coluna do processo combina as seções 3, 4, 1 e 2. O EAC é então obtido na primeira coluna. Nos casos *a* e *b*, a coluna de recuperação de solvente é mantida do caso referência, e a segunda coluna é composta apenas pela seção 5. Essa segunda coluna é parcialmente termicamente acoplada no caso *a* (condensador substituído por uma ligação bidirecional líquido-vapor) e completamente termicamente acoplada no caso *b*. A Figura 3.9c apresenta a segunda coluna composta pelas seções 5 e 7. A terceira coluna é composta apenas pela seção 6, e possui uma ligação bidirecional líquido-vapor em substituição ao refeedor.



(a) MTE Coluna Dividida com condensador total na Seção 6



(b) MTE Coluna Dividida com condensador parcial na Seção 6



(c) Forma equivalente da configuração MTE com coluna dividida

Figura 3.10: Configurações MTE com coluna de concentração da configuração referência e coluna dividida.

As configurações da Figura 3.10 mantêm a coluna de concentração da configuração referência. A segunda coluna é uma configuração com coluna dividida, onde a forma equivalente da configuração pode ser observada na Figura 3.10c. As seções de 3 a 7 são mantidas em uma mesma coluna. As seções 5 e 6 são mantidas lado a lado, separadas por uma parede. Na seção 6 no caso da Figura 3.10a há um condensador total enquanto que na Figura 3.10b o condensador é parcial.

3.4.4 Configurações com Colunas MTE e Correntes Laterais

A partir das configurações MTE são geradas as configurações com correntes laterais. Consistem na substituição de uma das seções da coluna por uma corrente de reciclo que retorna para outra coluna.

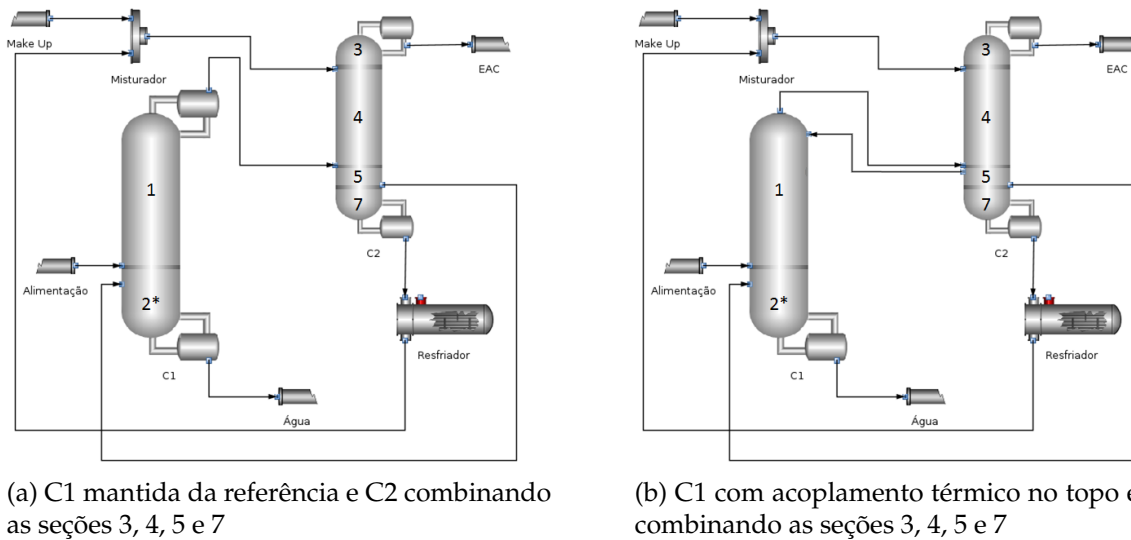
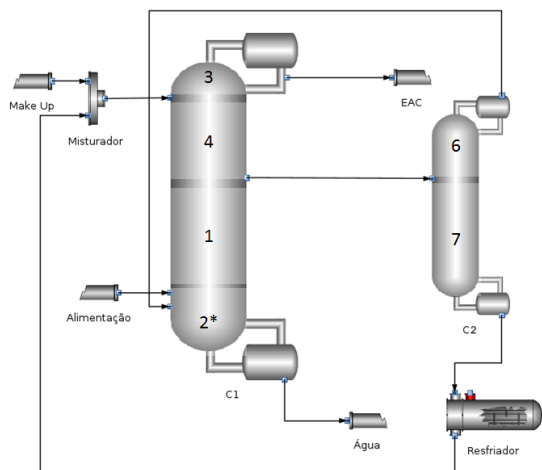


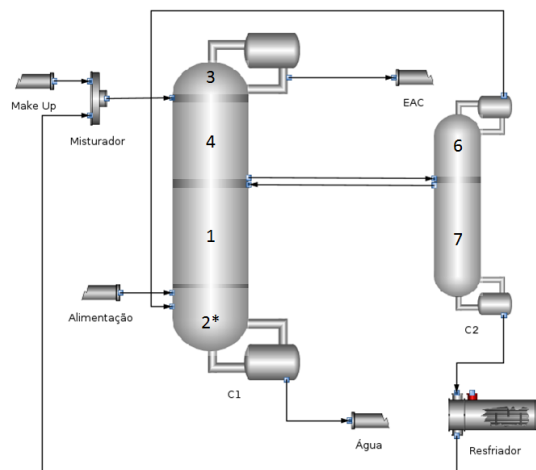
Figura 3.11: Configurações com substituição de uma seção por uma corrente lateral mantendo as seções 1 e 2 na primeira coluna.

As configurações com a coluna de concentração mantida da configuração referência podem ser visualizadas na Figura 3.11. A seção 6 da coluna de recuperação de solvente foi transformada em uma corrente de reciclo e encaminhada para a coluna de concentração nas duas configurações. Essa corrente encontra-se em fase gasosa, pois no líquido existem grandes frações de solvente. A seção 7 foi realocada abaixo da coluna de extração. A diferença entre as configurações é que o condensador parcial da coluna de concentração da Figura 3.11a foi substituído por uma ligação bidirecional líquido-vapor na Figura 3.11b.

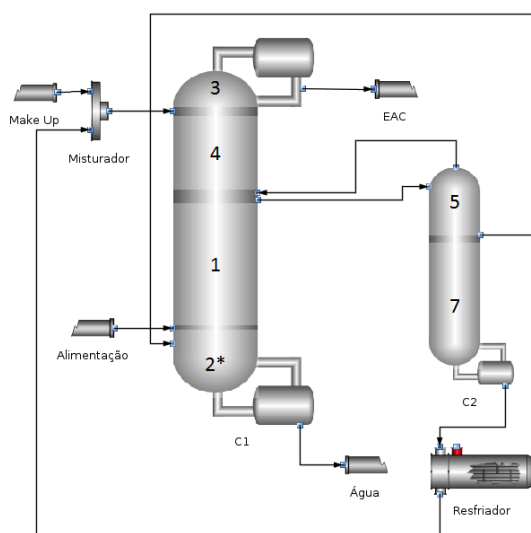
Em todos os casos da Figura 3.12 a primeira coluna do processo é composta pelas seções 3 e 4, seguida pelas seções 1 e 2, respectivamente. As configurações *a* e *b* possuem a configuração da coluna de recuperação de solvente mantida da configuração referência. A seção 5 foi transformada em uma corrente de líquido que é encaminhada



(a) C1 combinando as seções 3, 4, 1 e 2 e C2 idêntica à coluna de recuperação do caso referência



(b) C1 combinando as seções 3, 4, 1 e 2 e C2 combinando as seções 6 e 7 com corrente de líquido encaminhada do fundo da seção 6 para o fundo da seção 4



(c) C1 combinando as seções 3, 4, 1 e 2 e C2 combinando as seções 5 e 7 com acoplamento térmico no topo

Figura 3.12: Configurações com substituição de uma seção por uma corrente lateral.

da primeira coluna para a segunda. Na Figura 3.12b, uma corrente de vapor é retirada do estágio inferior da seção 6 e é enviada para a C1. Na Figura 3.12c a segunda coluna do processo é composta pelas seções 5 e 7, a qual não possui condensador. A seção 6 foi transformada em um reciclo, encaminhado para a primeira coluna.

Tabela 3.5: Variáveis de decisão no processo.

Variáveis Manipuladas	Nomenclatura
T	Temperatura de entrada do solvente
F	Vazão molar do solvente
R1	Razão de refluxo na C1
R2	Razão de refluxo na C2
R3	Razão de refluxo na C3
D	Vazão de destilado na C1

3.5 Otimização do Processo

A otimização do processo buscando um ponto de operação ótimo para cada configuração foi realizada em um código em Java, o qual está apresentado no Apêndice A. Essa otimização foi realizada externamente, utilizando-se o software Eclipse IDE V4.4.1. O método de otimização empregado foi o método de busca direta dos poliedros flexíveis, Nelder-Mead (COMMONS, 2013). Neste método, as variáveis manipuladas não sofrem alterações bruscas, o que é fundamental ao processo pois a otimização leva a regiões de difícil convergência para o processo onde as variáveis devem ser cuidadosamente manipuladas. A cada avaliação da função objetivo, o modelo completo do processo é resolvido no software *iiSE*, o qual assume, nos equipamentos de separação, estágios de equilíbrio com balanços de massa e energia resolvidos simultaneamente. As configurações estudadas possuíam cerca de 2000 variáveis. As simulações foram executadas com um processador Intel® Core™i5 CPU M480@2.67GHz×4 com sistema operacional Ubuntu 14.04 LTS. O tempo operacional estimado de cada simulação foi em torno de 1 segundo, após o processo ter sido previamente convergido. As variáveis de decisão estão apresentadas na Tabela 3.5 e são as mais impactantes no processo em termos de consumo energético e custos operacionais. Nas configurações que não apresentam condensador, a variável R da coluna em questão não é otimizada pois o fluxo descendente de líquido é determinado pela corrente alimentada no primeiro estágio da coluna. Nestas configurações, as correntes de retirada lateral líquida ou vapor que surgem em cada caso também são otimizadas.

A seguinte função objetivo (OF – *Objective Function*) foi utilizada para a otimiza-

ção do processo:

$$OF = \sum_{i=1}^k Q_{reb}^i c_{reb} + F_{make-up} c_{make-up} - F_{ethanol} c_{ethanol} \quad (3.3)$$

onde c_{reb} e $c_{make-up}$ são os custos com calor de aquecimento e com reposição de solvente, respectivamente, e $c_{ethanol}$ é a receita obtida com as vendas do etanol. O subscrito k representa o número de colunas de destilação em cada configuração.

O problema de otimização resolvido no presente trabalho pode ser formulado da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \min_u \quad OF(u, Y) \quad \text{subject to} \quad & g(u, Y) \leq \mathbf{b} \\ & h(u, Y) = \mathbf{d} \end{aligned} \quad (3.4)$$

onde as variáveis independentes ou graus de liberdade u são as apresentadas na Tabela 3.5 e as variáveis Y representam as variáveis da simulação do processo. No método utilizado, as restrições de igualdade $h(u, Y)$ não são expostas ao otimizador, mas sim utilizadas para determinar Y em função de u . Essa estratégia de otimização é conhecida por método do caminho viável, pois o otimizador varre regiões onde o processo realmente converge, como pode ser observado nos resultados das simulações, na busca do menor valor da função objetivo.

A função objetivo foi considerada em seu valor mínimo quando a variação desta foi inferior a 10^{-5} entre todos os vértices do poliedro. A Equação 3.3 relaciona os custos envolvidos com o calor do refeedor e com a reposição de solvente no processo e a receita obtida pela venda do produto. Conforme exposto por Errico e Rong (2012), os calores removidos em equipamentos de resfriamento podem ser parcialmente transferidos para outros pontos do processo, como pré-aquecimento de correntes de alimentação ou utilidades de aquecimento. Dessa maneira, não foram contabilizados aos custos as utilidades dos condensadores e do resfriador da corrente de reciclo de solvente. A otimização do processo tende a alterar as variáveis decisão buscando um ponto de operação ótimo com a redução no consumo energético e na vazão de *make up* de solvente, e aumentando a lucratividade do processo. As penalidades utilizadas no método são restrições de desigualdade. Se determinado valor for atingido, a função objetivo retorna um valor muito grande, assim o otimizador é impedido de escolher esses valores. Além disso, alguns valores empregados podem gerar pontos de não convergência quando simulados pelo software iiSE, e também são rejeitados.

O método Nelder-Mead foi escolhido para otimizar esse caso pois o otimizador geralmente não faz alterações muito bruscas na busca do ponto ótimo. Também foi tomado o cuidado de gerar poliedros iniciais pequenos, garantindo pequenas variações mesmo nas primeiras iterações. Em um processo de simulação bastante complexo, como é o caso do estudo em questão, é preciso ter bastante cuidado com a alteração das variáveis para que seja garantida a convergência do processo.

Os custos utilizados neste trabalho levaram em conta o preço de exportação médio no período de Janeiro a Junho de 2014 para cada produto pesquisado, em dólares. Para o etanol anidro o custo não considera o frete de entrega do produto e PIS/Cofins zerados. Os dados foram obtidos na página do CEPEA (2014). Os preços dos solventes etileno glicol e glicerol e de polpas, bagaços e outros desperdícios da indústria do açúcar foram obtidos na página do ALICEWEB (2014), livres do custo de entrega. Os valores utilizados na otimização estão apresentados na Tabela 3.6. É importante que o levantamento dos custos seja realizado frequentemente para que a situação seja reavaliada, pois estes dados podem levar a função objetivos para valores diferentes dos calculados com os valores apresentados.

Tabela 3.6: Valores de exportação das espécies consideradas no processo. Preço médio dos meses de Janeiro a Junho de 2014.

Produto	US\$
Glicerol	0,652 /kg
Etileno Glicol	1,138 /kg
Etanol	0,807 /kg
Bagaço	0,122 /kg
Utilidade aquecimento	0,019 /MJ

O bagaço da cana-de-açúcar foi considerado como combustível para a geração de utilidade de aquecimento do processo. Para tal, considerou-se uma caldeira de geração de vapor com eficiência de 88%. O bagaço de cana-de-açúcar possui as características de umidade em 50% e poder calorífico inferior de 7,2 MJ/kg.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Estimação das Propriedades do Modelo F-SAC

Nesta seção serão apresentados os resultados do ajuste dos parâmetros do modelo termodinâmico F-SAC, as densidades de cargas calculadas pelo modelo COSMO e o ajuste do modelo F-SAC a diversos grupos de dados experimentais.

As densidades aparentes de cargas calculadas pelo modelo COSMO (KLAMT; SCHÜÜRMAN, 1993) para as moléculas envolvidas no processo podem ser visualizadas na Figura 4.1.

Os parâmetros eletrostáticos dos grupos e os sítios aceptores/doadores de elétrons estão apresentados na Tabela 4.1. O volume e as áreas otimizadas dos subgrupos podem ser visualizados na Tabela 4.2. Por fim, as energias de formação das ligações de hidrogênio entre os pares doador-aceptor podem ser vistas na Tabela 4.3.

Tabela 4.1: Parâmetros eletrostáticos F-SAC dos grupos otimizados neste trabalho e número de sítios aceptores/doadores de ligação de hidrogênio.

Grupo	$Q_k^+ / \text{Å}^2$	$Q_k^- / \text{Å}^2$	$\sigma_k^+ / e \cdot \text{Å}^{-2}$	N_{acc}	N_{don}
$C_3H_8O_3$	71,19	19,92	0,0022	6	3
CH_2OH	10,11	5,35	0,0126	2	1
H_2O^*	30,23	15,11	0,0057	2	2

*Obtido por Possani et al. (2014)

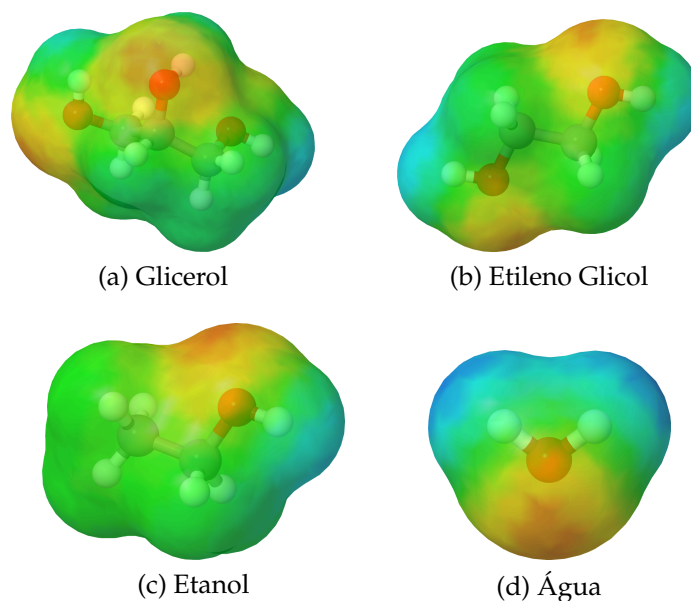


Figura 4.1: Distribuição de cargas superficiais aparentes COSMO mostrando as porções de área de aceptores de ligações de Hidrogênio (vermelho ou positivo) e doadores (azul ou negativo), computados como descrito por Gerber e Soares (2013).

Tabela 4.2: Volume (R_k) e área (Q_k) F-SAC dos subgrupos. Volume obtido por COSMO e área otimizada neste trabalho.

Grupo	Subgrupo	$R_k / \text{Å}^3$	$Q_k / \text{Å}^2$
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	126,29	159,78
CH_2OH	CH_2OH	45,36	61,09
CH_2	CH_3	31,91	67,64
H_2O^*	H_2O	29,45	45,46

*Obtido por Possani et al. (2014)

Tabela 4.3: Energias de formação de ligações de hidrogênio F-SAC para pares doador-aceptor, otimizados neste trabalho.

Doador	Aceptor	$E^{\text{HB}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	4,152
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	CH_2OH	3,727
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	H_2O	6,142
CH_2OH	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	4,616
CH_2OH	CH_2OH	3,009
CH_2OH	H_2O	5,797
H_2O^*	H_2O	5,795
H_2O	CH_2OH	1,954
H_2O	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	4,766

*Obtido por Possani et al. (2014)

O comportamento do modelo F-SAC após a otimização dos parâmetros pode ser visualizado na Figura 4.2, assim como as previsões dos modelos UNIFAC (PSRK) e UNIFAC (Do) para diversos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias envolvendo as substâncias estudadas neste trabalho. A seguir apresentam-se as fontes dos dados experimentais utilizados na Figura 4.2. (a) Fonte: Pemberton e Mash (1978), Kuriharaj et al. (1996); (b) e (c) Fonte: Chen e Thompson (1970), Zaoui-Djelloul-Daouadji et al. (2014); (d) e (e) Fonte: Li et al. (2000), Kamihama et al. (2012).

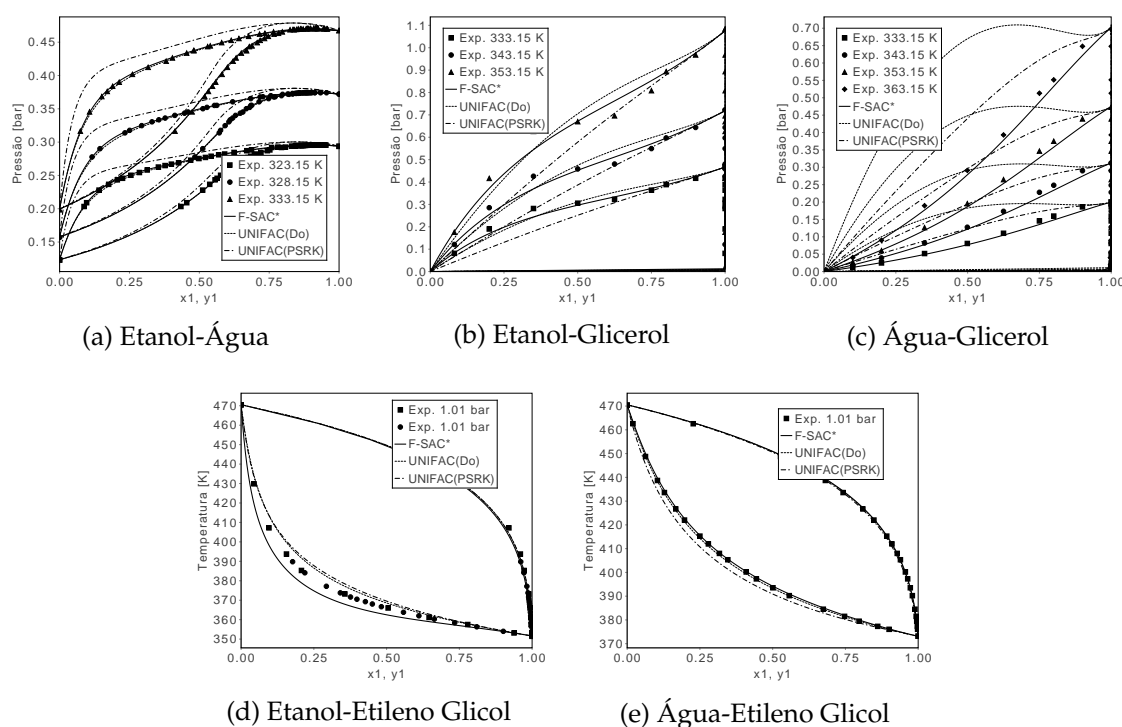


Figura 4.2: Diagramas de dados experimentais e previsões dos modelos F-SAC, UNIFAC (Dortmund) e UNIFAC (PSRK) para as substâncias estudadas.

A qualidade das previsões dos modelos termodinâmicos foi avaliada segundo o valor do AAD, onde os resultados estão apresentados na Tabela 4.4.

O modelo termodinâmico F-SAC ajustou-se muito bem aos dados da literatura. Pode-se observar na Tabela 4.4 que os valores de AAD do modelo F-SAC sempre foram menores em comparação com os outros dois modelos. O modelo F-SAC previu com precisão a composição do azeótropo etanol-água na Figura 4.2a. Na Figura 4.2c foi superior aos outros dois modelos na previsão do comportamento da mistura água-glicerol. Os dados da Figura 4.2d e Figura 4.2e não foram utilizados no ajuste dos pa-

Tabela 4.4: Valores de AAD para a fase vapor dos modelos termodinâmicos para os dados experimentais da Figura 4.2.

Experimento	AAD y		
	F-SAC	UNIFAC (Do)	UNIFAC (PSRK)
Etanol-Água 323,15 K	0,002056	0,002622	0,014723
Etanol-Água 328,15 K	0,004429	0,004974	0,014913
Etanol-Água 333,15 K	0,003107	0,003514	0,016986
Etanol-Glicerol 333,15 K	0,000014	0,000016	0,000026
Etanol-Glicerol 343,15 K	0,000019	0,000016	0,000027
Etanol-Glicerol 353,15 K	0,000024	0,000028	0,000046
Água-Glicerol 333,15 K	0,000022	0,000110	0,000078
Água-Glicerol 343,15 K	0,000023	0,000170	0,000119
Água-Glicerol 353,15 K	0,000034	0,000252	0,000174
Água-Glicerol 363,15 K	0,000045	0,000366	0,000249
Etanol-Etileno Glicol 1 atm	0,004549	0,011601	0,011742
Etanol-Etileno Glicol 1 atm	0,001252	0,001989	0,002382
Água-Etileno Glicol 1 atm	0,001566	0,002505	0,012603

râmetros, assim como não foram utilizados os dados da mistura ternária água-etanol-glicerol da Figura 4.3. Nestes casos, os dados foram utilizados apenas para avaliar a capacidade de predição do modelo. Apesar do comportamento do modelo F-SAC para as misturas com etanol e glicol não acompanhar boa parte dos dados experimentais provenientes da literatura, esses ainda são satisfatórios. Para que os resultados fossem melhores, seria necessário criar-se um outro grupo para a molécula de glicol, mas isto causaria um excessivo número de parâmetros do modelo F-SAC, sendo contrário aos princípios propostos pelos autores do modelo.

Na Figura 4.3 observam-se os dados experimentais de VLE da mistura ternária etanol-água-glicerol e as predições do modelo NRTL, ambos obtidos do trabalho de Souza et al. (2013). Os parâmetros do modelo NRTL utilizado por Souza et al. (2013) foram ajustados a dados experimentais de misturas binárias contendo água-etanol, etanol-glicerol e água-glicerol. Na Figura 4.3 também podem ser observadas as predições do modelo F-SAC, UNIFAC (Do) e UNIFAC (PSRK). Os dados experimentais foram obtidos em um experimento isobárico a 1 atm. Foram avaliadas três diferentes razões de solvente para mistura (S/F): 0,5, 0,7 e 0,9. A composição molar da Figura 4.3 é mostrada apenas para o etanol, numa base livre de solvente.

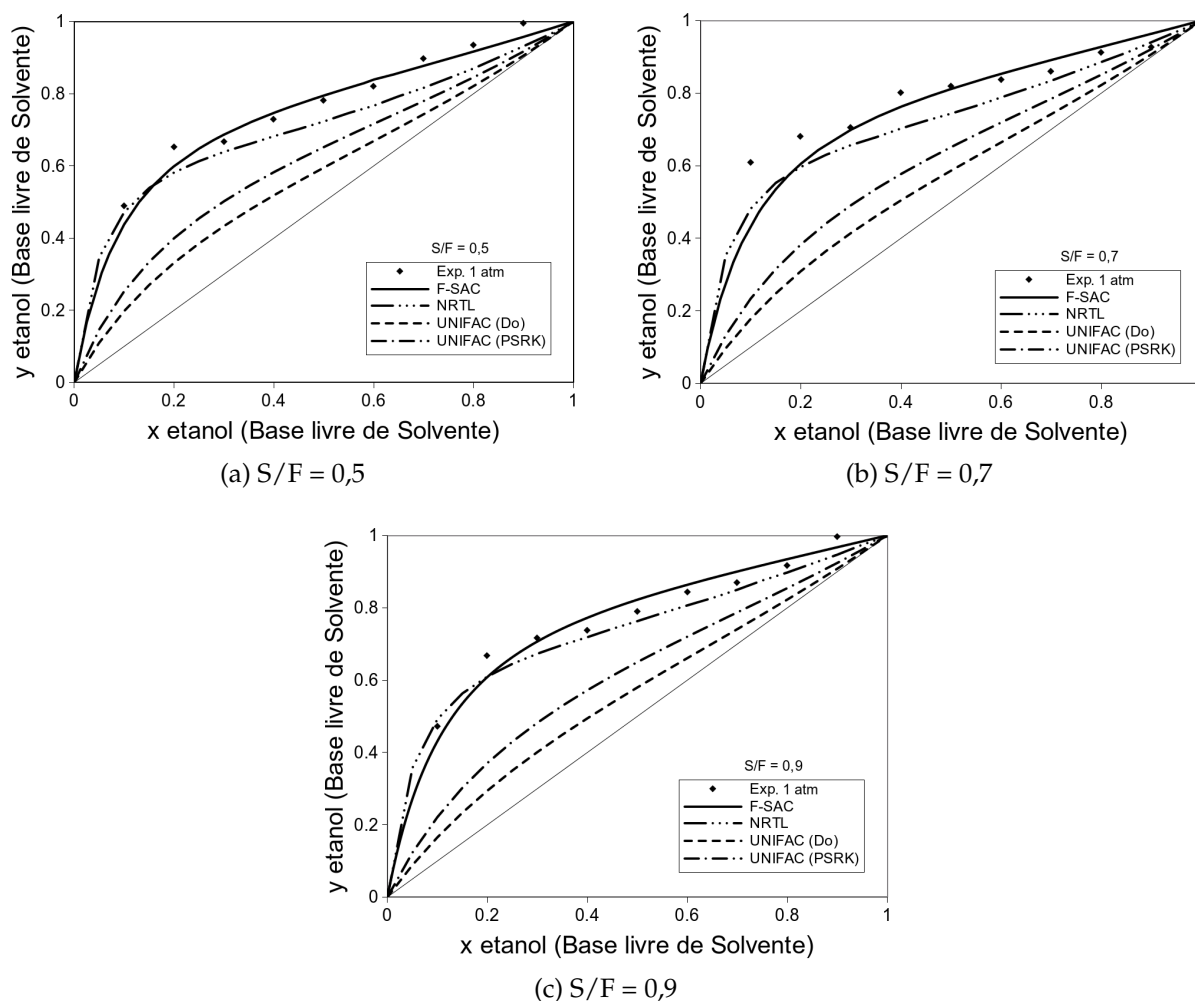


Figura 4.3: Dados experimentais isobáricos (1 atm) e predições NRTL da mistura ternária água-etanol-glicerol (fonte: Souza et al. (2013)) e predição dos modelos F-SAC, UNIFAC (Do) e UNIFAC (PSRK) para a razão solvente para mistura (S/F) de 0,5, 0,7 e 0,9.

A Tabela 4.5 apresenta os valores de AAD da fase vapor para os modelos termodinâmicos apresentados na Figura 4.3.

Como observado na Tabela 4.5, os valores de AAD do modelo F-SAC não ultrapassaram nenhum dos valores calculados pelos outros modelos. Quando comparado aos modelos UNIFAC (Do) e UNIFAC (PSRK), verifica-se, tanto pela Figura 4.3 quanto pela Tabela 4.5, que os modelos ajustaram-se muito mal aos dados experimentais. Comparando-se o modelo F-SAC com o NRTL ajustado para a mistura em questão, pode-se verificar que os valores de AAD em ambos os casos são bastante baixos. Comparativamente, no primeiro caso, $S/F=0,5$, o AAD do modelo F-SAC foi 47,17%

Tabela 4.5: Valores de AAD da fase vapor dos modelos termodinâmicos para os dados experimentais da mistura ternária da Figura 4.3.

Experimento	AAD y			
	F-SAC	NRTL*	UNIFAC (Do)	UNIFAC (PSRK)
S/F=0,5	0,0278	0,0531	0,1939	0,5836
S/F=0,7	0,0454	0,0593	0,2240	0,1704
S/F=0,9	0,0296	0,0334	0,2150	0,1578

*Obtido por Souza et al. (2013).

menor quando comparada com o NRTL. Para a razão S/F=0,7, 23,73% menor, e 9,09% menor no último caso, S/F=0,9. Estes resultados mostram o grande poder preditivo do modelo F-SAC e a viabilidade na utilização deste em simulações de processos de separação, o que garante a melhor representatividade do comportamento da mistura.

4.1.1 Avaliação do Valor K e α

Com a intenção de analisar-se a influência dos solventes na mistura etanol-água, foram avaliadas a razão de equilíbrio (K) e a volatilidade relativa (α) após a modelagem termodinâmica do modelo F-SAC. Optou-se por uma concentração molar de etanol de 90% e 10% de água. Essas proporções foram mantidas a medida que analisou-se três diferentes razões solvente para mistura, S/F, de 0,5, 0,7 e 0,9. As condições do sistema foram mantidas em 353,15 K a 101,000 kPa. A Equação 2.22 e a Equação 2.23, apresentadas na Subseção 2.2.3, foram utilizadas para determinar, respectivamente, o valor K e α . Os valores K e α das misturas avaliadas podem ser visualizadas na Tabela 4.6.

Observa-se que tanto o etileno glicol quanto o glicerol atuaram de forma positiva na mudança do comportamento da mistura. Quanto maior a proporção de solvente, mais afetadas são as propriedades avaliadas. Com a adição da terceira substância, a mistura etanol-água pode ser separada em processos de destilação, pois a volatilidade relativa α é alterada de aproximadamente 1,0 para valores superiores a 2,0. Nas proporções utilizadas, o solvente glicerol altera o comportamento da mistura original com maior impacto e torna a separação mais fácil, pois quanto mais distante de 1,0 estiverem os valores de α , mais simples torna-se a separação dos componentes da mistura.

Tabela 4.6: Valores K e α para a mistura etanol-água na proporção molar 0,9-0,1 em base livre de solvente. Resultados para apenas a mistura e para três diferentes razões S/F.

		S/F = 0,5	S/F = 0,7	S/F = 0,9
	Etanol-Água		Etileno Glicol	
K_{etanol}	1,0615	1,2754	1,3605	1,4300
K_{agua}	0,9662	0,6143	0,5687	0,5365
$\alpha_{etanol,agua}$	1,0986	2,0762	2,3923	2,6654
			Glicerol	
K_{etanol}		1,2517	1,3160	1,3700
K_{agua}		0,5536	0,4178	0,3835
$\alpha_{etanol,agua}$		2,2610	3,1498	3,5538

4.2 Otimização do Processo

Nesta seção, os resultados quanto à otimização do processo de destilação extrativa serão apresentados. O capítulo será dividido em subseções para facilitar a conexão com as figuras apresentadas na Seção 3.4. A discussão da estrutura de destilação extrativa ótima será retomada no final desta seção.

Os resultados da simulação da configuração referência com etileno glicol, utilizando o modelo F-SAC e as condições de Errico et al. (2013b) podem ser visualizados na Tabela 4.7. Nesta tabela também são apresentados os valores obtidos da literatura para esta configuração. Esses foram utilizados como referência para comparar-se com os resultados obtidos com a execução deste trabalho. O Consumo Energético Total, representado pela sigla CET, relaciona o consumo de utilidades, somando os calores de refeedor e condensador, com a quantidade de etanol anidro produzida no processo. O Consumo Energético Refeedor, CER, relaciona o consumo energético com utilidades de aquecimento dos refeedores com a quantidade de etanol anidro produzida no processo. Assim, a eficiência energética das configurações será analisada pela quantidade de calor necessária, em MJ, para a produção de uma unidade mássica de EAC, em kg.

Os resultados da configuração referência com o modelo F-SAC não foram semelhantes aos obtidos pelos autores. A recuperação de etanol foi de apenas 82,1%, assim,

Tabela 4.7: Resultados da simulação com solvente glicol na configuração referência.

	Referência NRTL*	F-SAC	F-SAC Otimizada
F (kmol/h)	87,000	87,000	100,606
T (K)	303,000	303,000	367,840
R1	2,337	2,337	1,947
R2	0,246	0,246	0,842
R3	0,397	0,397	0,000
D (kmol/h)	100,000	100,000	118,790
Q_{cond} (MW)	3,87	3,61	4,22
Q_{reb} (MW)	4,91	4,45	4,78
CET (MJ/kg)	8,07	9,05	8,31
CER (MJ/kg)	4,51	5,00	4,41
$y_{etanol}C1_{top}$	0,8500	0,8477	0,8365
Et. Rec. (%)	100,00	82,10	99,81
$Obj_{Function}$	-	-0,63298	-0,76064

*Obtido por Errico et al. (2013b) em ASPEN Plus V7.3

os valores de CET e CER foram superiores aos presentes na literatura. Desta maneira, a configuração referência foi otimizada e os resultados obtidos estão apresentados na coluna *F-SAC Otimizada* da Tabela 4.7. Essa otimização apresentou valores 2,97% maiores para o CET do caso referência enquanto que o CER foi 2,22% menor.

4.2.1 Resultados das sequências de Colunas Simples

Os resultados das colunas da Subseção 3.4.1 utilizando o solvente glicerol podem ser visualizados na Tabela 4.8.

De uma maneira geral, pode-se observar que em todas as configurações a recuperação de etanol foi superior de 99,00 %. A concentração de etanol no topo da coluna de concentração variou entre 73 e 78 %, com isto, a razão de refluxo R1 pode ser reduzida quando comparada aos valores da configuração referência. Na C3, as variáveis R3 também tiveram seus valores reduzidos, isto pela facilidade em separar-se o glicerol da mistura alimentada à esta coluna. Quanto à temperatura de entrada do solvente não consegue-se concluir quais são as vantagens com o aumento ou a redução da variável, pois esta não variou de maneira uniforme nas simulações. Em todas configurações, o make up de solvente foi inferior a 10^{-4} kmol/h.

Tabela 4.8: Resultados das otimizações das colunas da Subseção 3.4.1.

	Figura 3.4	Figura 3.5a	Figura 3.5b	Figura 3.6a	Figura 3.6b
	Variáveis Manipuladas				
F (kmol/h)	59,318	64,126	75,804	57,691	61,073
T (K)	334,503	300,902	320,713	294,492	328,009
R1	1,658	1,591	1,595	1,679	1,765
R2	0,413	0,099	0,280	0,371	0,384
R3	0,081	0,298	0,048	0,072	0,091
D (kmol/h)	111,460	114,542	115,262	113,956	108,483
R4	-	2,995	3,379	-	-
Q_{cond} (MW)	4,85	4,77	3,60	3,35	3,65
Q_{reb} (MW)	5,87	6,04	5,02	4,51	4,73
CET (MJ/kg)	9,92	10,02	7,96	7,27	7,74
CER (MJ/kg)	5,43	5,60	4,64	4,17	4,37
$x/y_{etanol}C1_{top}$	0,7588	0,7360	0,7342	0,7479	0,7854
Et. Rec. (%)	99,68	99,48	99,77	99,82	99,84
$Obj_{Function}$	-0,76267	-0,75396	-0,77642	-0,78017	-0,78324

Em três das cinco sequências baseadas em colunas simples, o CET foi menor que no caso referência. Nos dois casos em que este valor foi superior à referência, o processo possuía condensadores totais em todas as colunas. Desta forma, mostra-se a vantagem em utilizar-se condensadores parciais para aumentar a eficiência energética do processo de destilação extrativa de etanol, os quais evitam a necessidade de condensar correntes que são encaminhadas para outras colunas do processo.

Quanto ao CER, apenas duas das sequências mostraram-se melhores que a configuração utilizada como referência, e foram os casos da Figura 3.6. Estes dois casos também obtiveram o menor valor na função objetivo utilizada na otimização, o que indica que seriam as configurações mais lucrativas no cenário de sequências de colunas simples.

A Tabela 4.9 apresenta a comparação entre o CET e o CER obtidos nas simulações com os valores da configuração referência obtida da literatura. Pode-se observar que nesse caso a melhor estrutura foi a da Figura 3.6a, com uma redução no CET de aproximadamente 10% e 7,5% no CER, seguida da Figura 3.6b. Na última configuração citada houve uma redução das demandas de CET e CER de 4% e 3%, respectivamente.

Tabela 4.9: Comparativo do CET e CER entre as colunas da Subseção 3.4.1 e a configuração referência.

	Figura 3.4	Figura 3.5a	Figura 3.5b	Figura 3.6a	Figura 3.6b
Redução CET %	-22,88	-24,20	1,35	9,97	4,04
Redução CER %	-20,38	-24,23	-2,78	7,55	3,12

4.2.2 Resultados das sequências de Colunas MTA

Os resultados das sequências de colunas MTA da Subseção 3.4.2 estão apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10: Resultados das otimizações das colunas MTA da Subseção 3.4.2.

	Figura 3.7a	Figura 3.7b	Figura 3.7c	Figura 3.7d
Variáveis Manipuladas				
F (kmol/h)	80,003	58,814	248,573	94,442
T (K)	295,543	321,764	293,021	330,907
R1	1,893	1,700	-	-
R2	-	-	0,896	-
R3	0,050	0,039	0,843	0,004
D (kmol/h)	103,146	111,940	281,301	317,082
U24 (kmol/h)	-	-	0,468	4,445
W6 (kmol/h)	84,075	68,538	-	33,544
Q_{cond} (MW)	3,75	3,71	3,67	3,61
Q_{reb} (MW)	5,41	4,77	9,20	5,32
CET (MJ/kg)	8,46	7,83	12,35	8,51
CER (MJ/kg)	5,00	4,41	8,83	5,07
$y_{ethanol} C1_{top}$	0,8200	0,7555	0,2950	0,2747
Make up (kmol/h)	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$	0,2219	1,1465
Et. Rec. (%)	99,84	99,48	96,06	96,72
$Obj_{Function}$	-0,76943	-0,78137	-0,57355	-0,72476

As configurações da Figura 3.7a e Figura 3.7b diferenciavam-se apenas pela corrente de reciclo do topo da terceira coluna. No primeiro caso, a corrente era líquida, enquanto que no segundo, vapor. A variável $W6$ representa a corrente de vapor removida no sexto estágio de equilíbrio da C3. Esta corrente era alimentada no último estágio da coluna de extração para fornecer o fluxo de vapor ascendente da coluna, uma vez que esta não possuía refeedor. A principal diferença entre os resultados

das duas configurações citadas no início do parágrafo é a concentração de etanol no topo da coluna de concentração. É provável que a configuração Figura 3.7a obtivesse melhores resultados caso a corrente de reciclo fosse alimentada em estágios superiores da coluna de concentração. Para tanto seria necessário um estudo avaliando qual seria o estágio ideal para alimentar essa corrente.

As configurações MTA sem condensador na coluna de concentração, Figura 3.7c e Figura 3.7d, apresentam como principal diferença com a configuração referência a fração de etanol no topo da coluna de concentração. Estes valores não atingiram concentrações de 30% molar de etanol. Em ambos casos, o percentual de etanol recuperado foi em torno de 96%. Comparativamente, a vazão de destilado da coluna de concentração foi praticamente três vezes maior que a referência para garantir estes valores de recuperação. A corrente de líquido U24, que deixa a coluna de extração e entra no primeiro estágio da coluna de concentração, atingiu valores bastante baixos. Explica-se assim a baixa concentração de etanol no topo da C1, pois o refluxo fornecido por esta corrente é praticamente zero comparado-se ao fluxo ascendente de vapor.

A Tabela 4.11 apresenta a comparação entre o CET e o CER obtidos neste trabalho com os resultados apresentados na literatura. Pode-se observar que neste caso a melhor estrutura foi a da Figura 3.7b, com uma redução no CET de quase 3% e 2,3% no CER. As demais estruturas apresentaram desempenho energético inferior à configuração referência.

Tabela 4.11: Comparativo do CET e CER entre as colunas da Subseção 3.4.2 e a configuração referência.

	Figura 3.7a	Figura 3.7b	Figura 3.7c	Figura 3.7d
Redução CET %	-4,79	2,94	-53,06	-5,43
Redução CER %	-10,78	2,29	-95,76	-12,39

4.2.3 Resultados das sequências de Colunas MTE

Os resultados das configurações da Subseção 3.4.3 estão divididos em duas tabelas. A Tabela 4.12 apresenta os resultados das configurações apresentadas na Figura 3.8. Na

Tabela 4.14 são mostrados os resultados das configurações da Figura 3.9.

Tabela 4.12: Resultados das otimizações das colunas da Subseção 3.4.3 Figura 3.8.

	Figura 3.8a	Figura 3.8b	Figura 3.8c
	Variáveis Manipuladas		
F (kmol/h)	63,051	59,935	284,283
T (K)	315,876	293,524	306,888
R1	1,857	1,958	-
R2	0,255	0,218	0,382
R3	0,280	0,254	0,190
D (kmol/h)	105,811	102,329	262,743
U6 (kmol/h)	-	-	0,038
Q_{cond} (MW)	3,60	3,35	1,59
Q_{reb} (MW)	4,78	4,57	7,63
CET (MJ/kg)	7,74	7,32	9,29
CER (MJ/kg)	4,41	4,22	7,68
$y_{etanol} C1_{top}$	0,8120	0,8300	0,3106
Make up (kmol/h)	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$	0,0218
Et. Rec. (%)	99,84	99,84	91,54
$Obj_{Function}$	-0,78138	-0,78545	-0,64629

As configurações da Figura 3.8 apresentam uma coluna que realiza ao mesmo tempo a concentração do etanol e a recuperação do solvente. As configurações da Figura 3.8a e Figura 3.8b diferem entre si apenas na terceira coluna do processo, onde a primeira possui condensador total, e a segunda parcial. A vazão de destilado da C1 foi de aproximadamente 105 kmol/h e a de solvente na entrada da C2 foi de aproximadamente 60 kmol/h. As principais diferenças entre essas duas configurações encontram-se na razão de refluxo da segunda e terceira colunas do processo, que fazem com que a Figura 3.8a tenha um desempenho energético inferior.

A configuração da Figura 3.8c não possui condensador na coluna de concentração. A corrente de líquido U6, que flui do sexto estágio de equilíbrio da segunda para a primeira coluna teve seu valor praticamente zerado pelo otimizador. Pela baixa concentração de etanol no topo da C1, a vazão de destilado desta é aumentada para aproximadamente 262 kmol/h, gerando um aumento na vazão de glicerol para valores de 284,28 kmol/h. A recuperação de etanol atinge apenas 91,54%, fato que limita a eficiência energética da configuração.

Na Tabela 4.13 apresenta-se a comparação entre o CET e CER das configurações da Figura 3.8 com a configuração referência. A Figura 3.8b apresentou redução no CET superior a 9% e no CER superior a 6%. O desempenho energético da configuração Figura 3.8c não foi satisfatório.

Tabela 4.13: Comparativo do CET e CER entre as colunas da Subseção 3.4.3 Figura 3.8 e a configuração referência.

	Figura 3.8a	Figura 3.8b	Figura 3.8c
Redução CET %	4,09	9,29	-15,12
Redução CER %	2,13	6,38	-70,29

As configurações apresentadas na Figura 3.9 são configurações onde a concentração e a extração de etanol são realizadas na mesma coluna. A primeira coluna do processo possui uma entrada de vapor no estágio 25 e, no mesmo estágio, uma retirada de líquido, otimizada pela variável U_{25} . Nas configurações *a* e *b* da Figura 3.9, a corrente de líquido é encaminhada para a segunda coluna, onde é parcialmente evaporada. O líquido restante é enviado para a terceira coluna, onde ocorre a recuperação do solvente. Na Figura 3.9c, a segunda coluna do processo recupera o solvente presente na corrente de líquido U_{25} . As variáveis W_6 e W_5 referem-se a saídas de vapor das colunas 3 e 2, respectivamente, otimizadas nas configurações da Figura 3.9b e Figura 3.9c. Estas correntes de vapor foram utilizadas para fornecer vapor nos acoplamentos térmicos envolvidos nas configurações.

A razão de refluxo da C1 manteve-se na faixa de 2,7 a 2,83 nas três configurações da Figura 3.9. A corrente U_{25} foi o principal caminho de saída do solvente da C1, observado pelos baixos valores de make up de solvente nas configurações. As frações de etanol recuperado estiveram em torno de 97% nas configurações da Figura 3.9a e da Figura 3.9b, enquanto que na Figura 3.9c foi inferior a 41%.

A Tabela 4.15 apresenta os comparativos entre o CET e CER das configurações da Figura 3.9 com a configuração referência. Nenhuma destas apresentou bons resultados com relação ao consumo energético.

As configuração de colunas divididas da Figura 3.10 não foram otimizadas pois

Tabela 4.14: Resultados das otimizações das colunas da Subseção 3.4.3 Figura 3.9.

	Figura 3.9a	Figura 3.9b	Figura 3.9c
	Variáveis Manipuladas		
F (kmol/h)	102,063	110,783	225,885
T (K)	293,088	294,257	374,089
R1	2,803	2,699	2,829
U25 (kmol/h)	391,530	395,891	371,863
D C2 (kmol/h)	38,083	-	-
W6 C3 (kmol/h)	-	30,178	-
W5 C2 (kmol/h)	-	-	171,459
R3	0,065	0,030	1,607
Q_{cond} (MW)	3,66	3,44	2,71
Q_{reb} (MW)	5,85	5,81	6,33
CET (MJ/kg)	8,97	8,80	20,59
CER (MJ/kg)	5,51	5,53	14,41
Make up (kmol/h)	0,0012	0,0043	0,1234
Et. Rec. (%)	97,73	96,95	40,47
$Obj_{Function}$	-0,74254	-0,73960	-0,22987

Tabela 4.15: Comparativo do CET e CER entre as colunas da Subseção 3.4.3 Figura 3.9 e a configuração referência.

	Figura 3.9a	Figura 3.9b	Figura 3.9c
Redução CET %	-11,17	-9,04	-155,14
Redução CER %	-22,28	-22,56	-219,58

em cada uma das condições que foram iniciadas as estruturas não convergiram com as variações impostas pelo otimizador. Esse comportamento também pode ser observado em outros softwares de simulação causado por problemas de convergência nas equações apresentadas no problema. É possível que não existam condições viáveis fisicamente para as condições iniciais empregadas nessa simulação.

4.2.4 Resultados das sequências de Colunas MTE com correntes laterais

Por fim, os resultados das configurações da Subseção 3.4.4 podem ser visualizados, para a Figura 3.11 na Tabela 4.16, e para a Figura 3.12 na Tabela 4.18.

Nas configurações da Figura 3.11, a coluna de concentração possui as mesmas

seções que a configuração de referência. A segunda coluna do processo realiza a desidratação do etanol e a recuperação do solvente. Os resultados da Figura 3.11a foram bastante satisfatórios. A recuperação de etanol foi de 99,92% e a vazão de solvente foi semelhante aos outros casos para a vazão e pureza da corrente alimentada à seção de extração. Na Figura 3.11b, a C1 não possui condensador. Assim, obtém-se uma vazão de destilado de aproximadamente 254 kmol/h com baixa concentração de etanol no topo desta coluna. Como consequência requer-se uma vazão de solvente de 289 kmol/h para recuperar-se o etanol no estágio de extração. A variável U_{24} representa a vazão de líquido da segunda coluna para o topo da primeira, e da mesma forma que nos casos anteriores, este valor manteve-se baixo.

Tabela 4.16: Resultados das otimizações das colunas da Subseção 3.4.4 Figura 3.11.

	Figura 3.11a	Figura 3.11b
	Variáveis Manipuladas	
F (kmol/h)	62,419	289,308
T (K)	299,675	293,724
R1	2,004	-
D (kmol/h)	102,499	253,383
R2	0,239	0,107
U_{24} C2 (kmol/h)	-	2,158
Q_{cond} (MW)	3,38	0,95
Q_{reb} (MW)	4,62	7,38
CET (MJ/kg)	7,38	8,33
CER (MJ/kg)	4,26	7,38
Make up (kmol/h)	0,0101	1,3263
y_{etanol} $C1_{top}$	0,8279	0,3162
Et. Rec. (%)	99,92	92,20
$Obj_{Function}$	-0,78503	-0,66754

O comparativo entre o CET e CER da configuração referência com as configurações da Figura 3.11 está apresentado na Tabela 4.17. A eficiência energética da Figura 3.11a foi aproximadamente 8,6% superior ao caso referência no CET e 5,5% superior no CER. A configuração da Figura 3.11b foi inferior nos dois pontos avaliados.

As configurações com duas colunas de destilação da Figura 3.12a e Figura 3.12b apresentaram resultados bastante semelhantes. A corrente de líquido que deixa a primeira coluna no estágio 25 (U_{25}) é otimizada levando o processo a remover uma quan-

Tabela 4.17: Comparativo do CET e CER entre as colunas da Subseção 3.4.4 Figura 3.11 e a configuração referência.

	Figura 3.11a	Figura 3.11b
Redução CET %	8,57	-3,28
Redução CER %	5,47	-66,65

tidade suficiente de solvente para ser recuperado na segunda coluna do processo. A diferença entre as duas configurações está no fato de a segunda possuir uma corrente de vapor retirada do estágio 6 da segunda coluna e encaminhada para a primeira (Variável $W6$). A Figura 3.12c apresenta uma configuração onde a segunda coluna do processo não possui condensador.

Em todos casos da Figura 3.12, a recuperação de etanol variou entre aproximadamente 94% e 98%. Os resultados foram semelhantes aos obtidos na Figura 3.9, de onde estas configurações foram derivadas. Conforme a comparação apresentada na Tabela 4.19 entre as configurações da Figura 3.12 e a referência, o CET foi aumentado de 8,5% a 26,96%, enquanto o CER foi em torno de 35% maior que o caso referência.

Tabela 4.18: Resultados das otimizações das colunas da Subseção 3.4.4 Figura 3.12.

	Figura 3.12a	Figura 3.12b	Figura 3.12c
	Variáveis Manipuladas		
F (kmol/h)	98,638	102,968	155,882
T (K)	293,028	294,919	293,007
R1	2,596	2,864	2,211
U25 C1 (kmol/h)	361,746	390,609	438,870
R2	0,314	0,226	-
W6 C2 (kmol/h)	-	1,874	-
W5 C2 (kmol/h)	-	-	226,247
Q_{cond} (MW)	4,13	4,19	2,93
Q_{reb} (MW)	6,23	6,38	6,34
CET (MJ/kg)	10,16	10,25	8,76
CER (MJ/kg)	6,11	6,18	5,99
Make up (kmol/h)	0,0211	0,0116	0,0457
Et. Rec. (%)	94,07	95,11	97,65
OF	-0,68787	-0,69826	-0,73126

Tabela 4.19: Comparativo do CET e CER entre as colunas da Subseção 3.4.4 Figura 3.12 e a configuração referência.

	Figura 3.12a	Figura 3.12b	Figura 3.12c
Redução CET %	-25,87	-26,96	-8,51
Redução CER %	-35,48	-37,10	-32,80

4.2.5 Configuração de Destilação Extrativa Ótima

Avaliando-se as estruturas com relação à eficiência energética e o valor final da função objetivo empregada na otimização do processo, as estruturas que apresentaram melhor desempenho estão apresentadas na Tabela 4.20. A tabela apresenta a redução no CET e ao CER quando as configurações foram comparadas com a referência apresenta na literatura.

Tabela 4.20: Melhores configurações do processo de destilação extrativa de etanol.

Configuração	Red. CET (%)	Red. CER (%)
Figura 3.6a	9,97	7,55
Figura 3.6b	4,04	3,12
Figura 3.7b	2,94	2,29
Figura 3.8a	4,09	2,13
Figura 3.8b	9,29	6,38
Figura 3.11a	8,57	5,47

A configuração da Figura 3.6a possui a mesma estrutura que o caso referência, onde apenas foi substituído o etileno glicol por glicerol. Possui condensador parcial no topo da C1 e da C3. Na Figura 3.6b, a estrutura do processo também é semelhante à referência, porém a C3 possui condensador total.

A melhor estrutura de colunas MTA foi obtida com a Figura 3.7b. A coluna não possuía refeedor na C2, onde o fluxo ascendente de vapor era fornecido por uma corrente lateral da C3. Ambas C1 e C3 possuíam condensador parcial.

As configurações MTE da Figura 3.8a e Figura 3.8b são uma variação da sequência de colunas simples da Figura 3.6b e Figura 3.6a, respectivamente. As seções da C2 e C3 foram rearranjadas para que a segunda coluna realizasse a desidratação de etanol

e a recuperação do solvente. O caso *a* possui condensador total no topo da terceira coluna, enquanto que o caso *b*, condensador parcial.

Para as estruturas MTE com correntes laterais, a configuração da Figura 3.11a apresentou os melhores resultados. Essa é a forma modificada da configuração MTE da Figura 3.8b, substituindo-se a seção 6 por uma corrente de reciclo, em fase gasosa.

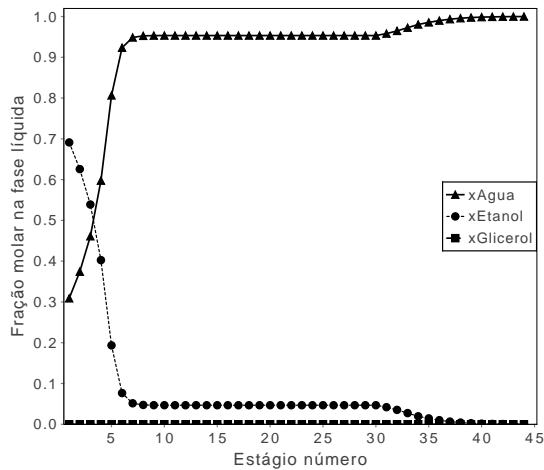
As configurações que merecem maior destaque são as exibidas na Figura 3.6a, na Figura 3.8b e na Figura 3.11a. No cômputo geral, a estrutura com o melhor desempenho energético foi a apresentada na Figura 3.6a, a mesma configuração utilizada como referência.

4.2.6 Perfis de Temperatura e Composição da configuração ótima

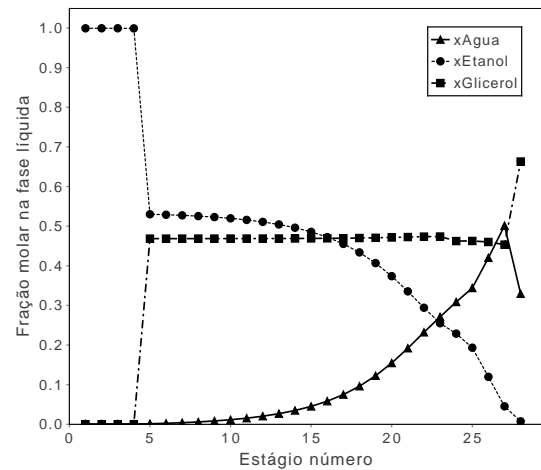
Os perfis típicos de temperatura e composição para a fase líquida serão apresentados apenas para a configuração ótima da Figura 3.6a, com as condições apresentadas na Tabela 4.8. A partir desses perfis pode-se visualizar o comportamento das espécies no interior da coluna e como as diferentes correntes de alimentação influenciam o comportamento dos perfis de composição e temperatura no processo.

Na Figura 4.4 estão apresentados os perfis para as três substâncias em estudo na fase líquida nas três colunas de destilação avaliadas nesse processo para a configuração da Figura 3.6.

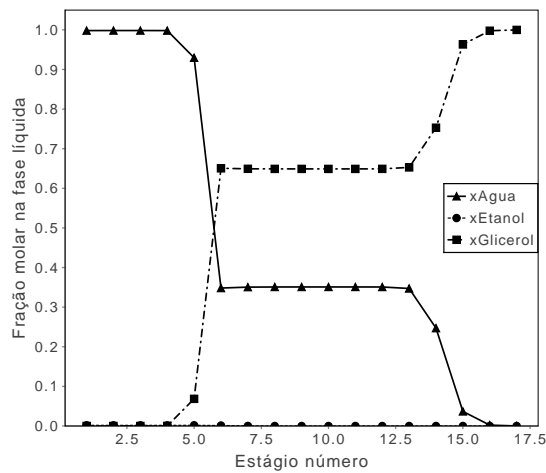
O comportamento das substância em fase líquida observados na Figura 4.4 acompanhou a tendência esperada para processos de destilação convencionais. Pode-se verificar que nos estágios em que as misturas foram alimentadas as composições nos estágios adjacentes é maior ou menor, conforme a natureza do elemento, isto é, se ele for considerado leve ou pesado. Nota-se à medida que o componente leve atinge os estágios superiores, representados pelos números mais próximos de 1, ele torna-se mais concentrado.



(a) Perfil de concentração das substâncias envolvidas no processo para a coluna de concentração.



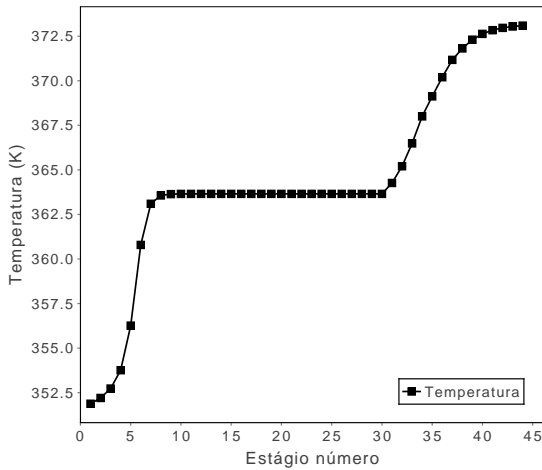
(b) Perfil de concentração das substâncias envolvidas no processo para a coluna de extração.



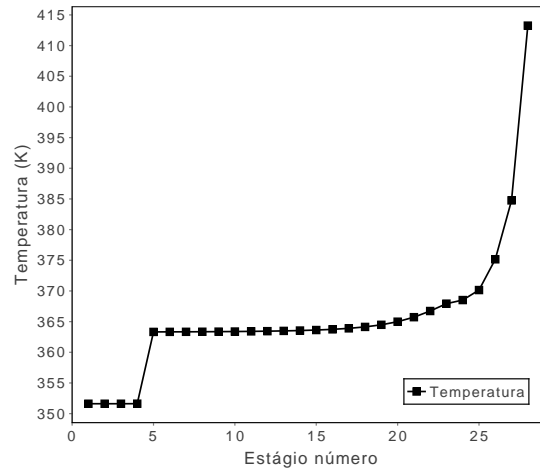
(c) Perfil de concentração das substâncias envolvidas no processo para a coluna de recuperação.

Figura 4.4: Perfil de concentração das substâncias envolvidas no processo na fase líquida para as três colunas de destilação da configuração ótima.

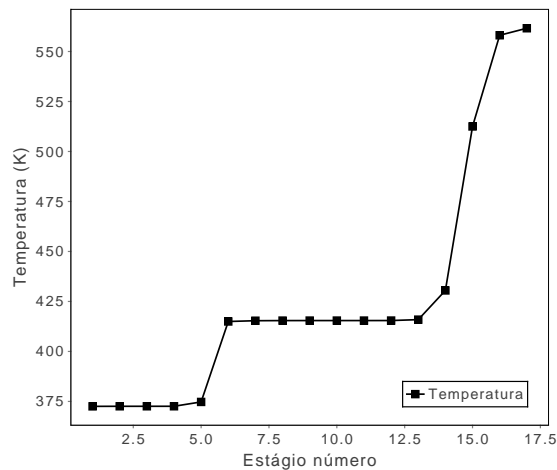
Os perfis de temperatura da estrutura ótima podem ser visualizados na Figura 4.5.



(a) Perfil de temperatura da coluna de concentração.



(b) Perfil de temperatura da coluna de extração.



(c) Perfil de temperatura da coluna de recuperação.

Figura 4.5: Perfil de temperatura dos estágios internos para as três colunas de destilação da configuração ótima.

Pela Figura 4.5, nota-se que as variações de temperatura nos estágios da coluna acompanharam a tendência esperada, mais quente próximos ao fundo das colunas, enquanto que nos estágios superiores as temperaturas eram menores. Também ficam evidentes os pontos de alimentação das colunas, onde sempre há uma variação brusca de temperatura nos estágios adjacentes. Verifica-se que as temperaturas de troca térmica foram de aproximadamente 351,9 K e 373,1 K no topo e no fundo da coluna de

concentração, respectivamente, 351,6 K no topo e 413,3 K no fundo da coluna de extração, e por fim, para a coluna de recuperação, foram obtidos no topo valores de 372,5 K enquanto que no fundo a temperatura atingiu 561,6 K. Os diferentes custos térmicos relativos às temperaturas de troca térmica nos condensadores e refervedores do processo não foram avaliados nesse estudo.

4.2.7 Observações gerais

Uma das maiores dificuldades no processo de otimização das diferentes estruturas de destilação extrativa de etanol foi causada pela dependência entre as variáveis do processo. Sistemas desse tipo podem ser comparados com sistemas de equações não lineares de larga escala. Sabe-se que algumas estruturas poderiam ter seu desempenho melhorado. A dificuldade na simulação de algumas condições apresentada pelo software iiSE pode ser explicada pelo que foi observado por Baharev et al. (2009). Segundo os autores, as rotinas de cálculos comumente empregadas em processos de destilação não fornecem garantia teórica para a convergência para uma solução, não são capazes de obter de forma confiável várias soluções e não provam a inexistência de outras soluções. Além disso, os cálculos de estado estacionário são sensíveis às estimativas iniciais empregadas, e se uma solução não é obtida após algumas estimativas com diferentes pontos iniciais, não se sabe se a estimativa inicial foi ruim ou se não existe uma solução para a condição especificada.

Observou-se que em todas configurações onde foi avaliada a mesma estrutura, com a diferença do uso de condensadores parciais ao invés de condensadores totais, a eficiência energética foi superior quando era empregado o condensador parcial. A alimentação de correntes na fase gasosa reduz a demanda por utilidades de aquecimento, uma vez que aumenta a vazão interna de vapor que ascende no interior da coluna. Com relação à alimentação de corrente de reciclo na fase líquida, constatou-se que alimentar em estágios próximos ao fundo de uma coluna não é o ideal. Essa corrente deveria ser alimentada em estágios superiores para acompanhar a dinâmica interna da coluna. Nesse trabalho, não realizou-se um estudo quanto ao estágio ótimo de alimentação desta corrente.

Avaliando-se os casos em que a concentração e extração de etanol eram reali-

zadas na mesma coluna, notou-se que se fossem observadas maiores recuperações de etanol, provavelmente os casos seriam mais promissores. Conforme o indicado pelos resultados, isso somente seria possível aumentando-se o tamanho da seção de concentração da coluna, uma vez que a utilização de uma corrente líquida proveniente de outra coluna não conduziu para tais resultados.

Constatou-se nas configurações de colunas MTA que quando um refeedor é substituído por uma ligação bidirecional líquido-vapor, as necessidades energéticas da coluna são simplesmente transferidas de uma coluna para outra. A corrente de vapor necessária no fundo da coluna sem refeedor requer a mesma ou maior quantidade de calor que é fornecido pelo refeedor, porém este calor deve ser fornecido em outra coluna. Verificou-se que a proposta original das colunas MTA, que deveriam reduzir as demandas energéticas do processo, não foi confirmada neste estudo.

A substituição do condensador da coluna de concentração por acoplamentos térmicos afetou de maneira negativa o processo. Em todos os casos, frações baixas de etanol foram obtidas no topo, e para compensar este comportamento, necessitaram-se altas vazões de glicerol na seção de extração. O aumento nas vazões internas da coluna é responsável por crescer a demanda energética do equipamento.

Capítulo 5

Conclusões

No presente trabalho, o modelo de coeficientes de atividade F-SAC foi ajustado a dados experimentais de misturas binárias em equilíbrio líquido-vapor (VLE) e coeficientes de atividade em diluição infinita (IDAC). Os parâmetros F-SAC dos segmentos das moléculas de etanol e glicerol foram otimizados. O modelo foi avaliado com dados de misturas binárias e ternárias e uma predição superior à observada por outros modelos disponíveis na literatura. Resultados com diferença absoluta média até 47,17% menor que o modelo NRTL foram observados. Isto comprova o potencial da aplicação industrial do modelo para obter-se resultados mais adequados em processos de simulação.

Atestou-se a viabilidade do solvente glicerol como substituto do etileno glicol por meio de análises das propriedades termodinâmicas de mistura das substâncias em estudo. Os valores K , que relacionam a razão de uma substância nas fases gasosa e líquida quando em equilíbrio, foram alterados. Com essa mudança torna-se possível realizar-se a concentração da mistura além do ponto de azeotropia imposto pela interação entre as moléculas de etanol e água.

Com a modelagem termodinâmica ajustada para o caso em estudo, o processo de separação começou a ser investigado. Seguindo uma metodologia sistemática a partir de uma sequência de colunas simples de destilação, diferentes configurações simples e complexas foram avaliadas para o processo de desidratação de etanol. A simulação dessas estruturas foi realizada no software iiSE e foram otimizadas por meio de um código em Java. Dessa forma, demonstrou-se o potencial do glicerol como um substituto para o etileno-glicol na destilação extrativa de etanol, pois o consumo energético do processo foi reduzido.

Observou-se que as estruturas derivadas da melhor sequência de colunas simples foram as que apresentaram os melhores resultados nos casos com colunas complexas. Os resultados dessas configurações foram até aproximadamente 10% mais eficientes no consumo energético total, e até 7,5% no consumo energético com calores de refeedor.

Comprovou-se que o uso de condensadores parciais no processo podem gerar elevadas taxas de redução no consumo energético do processo. Também que a remoção de um refeedor ou condensador do processo não reduz as demandas energéticas, apenas transfere essas para outras etapas dentro do mesmo.

Os resultados obtidos nesse trabalho são muito promissores para processos de produção de biocombustíveis. O uso do modelo termodinâmico adequado garante alta reprodutividade do processo simulado. A otimização da operação de trens de destilação pode conduzir a resultados bastante satisfatórios com relação à economia energética e deve ser considerada em todos os projetos.

5.1 Trabalho Futuros

- Incorporação das demais substâncias provenientes do processo de fermentação da cana-de-açúcar no processo de destilação;
- Avaliação da interação entre o glicerol e as demais substâncias;
- Ajuste dos parâmetros do modelo F-SAC para as substâncias adicionadas no processo;
- Investigação do número de estágios ideal de cada seção envolvida no processo de destilação;
- Apuração dos estágios ótimos de alimentação das correntes do processo nas melhores estruturas de destilação obtidas neste trabalho;
- Estudo da viabilidade para criar-se uma planta piloto a fim de testar as diferentes configurações avaliadas neste trabalho.

5.2 Principais Publicações

Como resultado do desenvolvimento do presente trabalho, as seguintes publicações podem ser citadas:

- Trabalho completo publicado no XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ), 2014, Florianópolis/SC:
 - MEZZOMO, H.; MATUGI, K.; L. F. de MOURA, L. F.; GIOR-DANO, R. de C.; SOARES, R. de P. SOARES. Otimização da configuração clássica para a destilação extrativa do etanol utilizando glicerol como agente extrator.
- Artigo publicado no XIII OKTOBERFÓRUM, 2014, Porto Alegre/RS:
 - MEZZOMO, H.; SOARES, R. D. P. Extractive distillation of ethanol using glycerol - Thermodynamic modeling and Optimization.
- Artigo submetido à *Industrial & Engineering Chemistry Research*:
 - MEZZOMO, H.; SOARES, R. D. P. Thermodynamic optimization for the Extractive Distillation of Ethanol Using Glycerol.
- Artigo em produção para submissão à *Industrial & Engineering Chemistry Research*:
 - MEZZOMO, H.; SOARES, R. D. P. A study for the optimal configuration of ethanol extractive distillation with glycerol.

Referências Bibliográficas

- ALICEWEB. *Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior*. Agosto 2014. Disponível em: <http://aliceweb.mdic.gov.br/>.
- ANP. *Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 7, de 09/02/2011*. 2011. DOU - 10/02/2011.
- BAHAREV, A.; ACHTERBERG, T.; RÉV, E. Computation of an extractive distillation column with affine arithmetic. *AIChE Journal*, Wiley Online Library, v. 55, n. 7, p. 1695–1704, 2009.
- CARDONA, C. A.; SÁNCHEZ, O. J. Fuel ethanol production: process design trends and integration opportunities. *Biosource technology*, v. 98, p. 2415–57, 2007.
- CEPEA. *Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada*. Agosto 2014. Disponível em: <http://www.cepea.esalq.usp.br/>.
- CHEN, D. H. T.; THOMPSON, A. R. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for the Systems Glycerol-Water and Glycerol-Water Saturated with Sodium Chloride. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 15, n. 4, p. 471–474, 1970.
- COMMONS, A. *Commons Math*. 2013. Disponível em: <http://commons.apache.org/>.
- ERRICO, M.; RONG, B.-G. Synthesis of new separation processes for bioethanol production by extractive distillation. *Separation and Purification Technology*, Elsevier B.V., v. 96, p. 58–67, 2012.
- ERRICO, M.; RONG, B.-G.; TOLA, G.; TURUNEN, I. A method for systematic synthesis of multicomponent distillation systems with less than N-1 columns. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 48, n. 4, p. 907–920, 2009.
- ERRICO, M.; RONG, B.-G.; TOLA, G.; SPANO, M. Optimal Synthesis of Distillation Systems for Bioethanol Separation. Part 2: Extractive Distillation with Complex Columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 4, p. 1620–1626, 2013.
- ERRICO, M.; RONG, B.-G.; TOLA, G.; SPANO, M. Optimal synthesis of distillation systems for bioethanol separation. part 1: Extractive distillation with simple columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, p. 1612–1619, 2013.
- FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. *GROUP-CONTRIBUTION ESTIMATION OF ACTIVITY COEFFICIENTS IN NONIDEAL LIQUID MIXTURES*. 1975. 1086–1099 p.
- FROLKOVA, a. K.; RAEVA, V. M. Bioethanol dehydration: State of the art. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, v. 44, n. 4, p. 545–556, 2010.

- GERBER, R. P. *NOVO MODELO DE COEFICIENTE DE ATIVIDADE: F-SAC*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- GERBER, R. P.; SOARES, R. de P. Prediction of infinite-dilution activity coefficients using UNIFAC and COSMO-SAC variants. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, n. 16, p. 7488–7496, 2010.
- GERBER, R. P.; SOARES, R. de P. About the predictive capacity of activity coefficient models for molecules consisting of several functional groups. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 29, 2012.
- GERBER, R. P.; SOARES, R. de P. Assessing the reliability of predictive activity coefficient models for molecules consisting of several functional groups. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 30, n. 1, p. 1–11, 2013.
- GIL, I. D.; GÓMEZ, J. M.; RODRÍGUEZ, G. Control of an extractive distillation process to dehydrate ethanol using glycerol as entrainer. *Computers & Chemical Engineering*, Elsevier Ltd, v. 39, p. 129–142, 2012.
- GREEN, D. W.; PERRY, R. H. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. Eighth. [S.l.]: McGraw-Hill, 2008.
- HORSTMANN, S.; JABLONIEC, A.; KRAFCZYK, J.; FISCHER, K.; GMEHLING, J. PSRK group contribution equation of state: comprehensive revision and extension IV, including critical constants and α -function parameters for 1000 components. *Fluid Phase Equilib.*, v. 227, n. 2, p. 157–164, 2005. ISSN 03783812.
- HUANG, H.; RAMASWAMY, S.; TSCHIRNER, U. W.; RAMARAO, B. A review of separation technologies in current and future biorefineries. *Separation and Purification Technology*, v. 62, p. 1–21, 2008.
- JAKOB, A.; GREENSEMANN, H.; LOHMANN, J.; GMEHLING, J. Further Development of Modified UNIFAC (Dortmund): Revision and Extension 5. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 23, p. 7924–7933, 2006.
- JEONG, K.; BYUN, B. J.; KANG, Y. K. Conformational Preferences of Glycerol in the Gas Phase and in Water. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, v. 33, n. 3, p. 917–924, 2012.
- JUNQUEIRA, T. L. *Simulação de colunas de destilação convencional, extrativa e azeotrópica no processo de produção de bioetanol através da modelagem de não equilíbrio e da modelagem de estágios de equilíbrio com eficiência*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, 2010.
- KAMIHAMA, N.; MATSUDA, H.; KURIHARA, K.; TOCHIGI, K.; OBA, S. Isobaric Vapor–Liquid Equilibria for Ethanol + Water + Ethylene Glycol and Its Constituent Three Binary Systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 57, n. 2, p. 339–344, 2012.
- KLAMT, A. Conductor-like screening model for real solvents: A new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 99, n. 7, p. 2224–2235, 1995.
- KLAMT, A.; SCHÜÜRMAN, G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *Journal of the Chemical Society*, p. 799–805, 1993.

- KUMAR, S.; SINGH, N.; PRASAD, R. Anhydrous ethanol: A renewable source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier Ltd, v. 14, n. 7, p. 1830–1844, 2010.
- KURIHARAJ, K.; MINOURA, T.; TAKEDAJ, K. Water, methanol + water, and ethanol isothermal vapor-liquid equilibria for methanol + ethanol + water. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 40, p. 679–684, 1996.
- LI, G.; BAI, P. New Operation Strategy for Separation of Ethanol–Water by Extractive Distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 6, p. 2723–2729, 2012.
- LI, J.; CHEN, C.; WANG, J. Vapor–liquid equilibrium data and their correlation for binary systems consisting of ethanol, 2-propanol, 1,2-ethanediol and methyl benzoate. *Fluid Phase Equilibria*, v. 169, n. 1, p. 75–84, 2000.
- LIMA, U. D. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W. *Biotecnologia Industrial*. [S.l.]: Edgar Blücher Ltda, 2001.
- LIN, S. T.; SANDLER, S. I. A priori phase equilibrium prediction from a segment contribution solvation model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, n. 5, p. 899–913, 2002.
- MATUGI, K. *PRODUÇÃO DE ETANOL ANIDRO POR DESTILAÇÃO EXTRATIVA UTILIZANDO SOLUÇÕES SALINAS E GLICEROL*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de São Carlos, 2013.
- MIKOSCH, T.; RESNICK, S.; ROBINSON, S. *Numerical Optimization*. Second. [S.l.]: Springer, 2006.
- NELDER, J.; MEAD, R. A simplex method for function minimization. *The computer journal*, v. 7, n. 4, p. 308–313, 1965.
- PEMBERTON, R. C.; MASH, C. J. Thermodynamic properties of aqueous mixtures II. Vapour pressures and excess Gibbs energies for water + ethanol at 303.15 to 363.15 K determined by an accurate static method. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 10, p. 867–888, 1978.
- POSADA, J. a.; RINCÓN, L. E.; CARDONA, C. a. Design and analysis of biorefineries based on raw glycerol: addressing the glycerol problem. *Bioresource technology*, v. 111, p. 282–93, 2012.
- POSSANI, L.; FLÔRES, G.; STAUDT, P.; SOARES, R. de P. Simultaneous correlation of infinite dilution activity coefficient, vapor–liquid, and liquid–liquid equilibrium data with F-SAC. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier B.V., v. 364, p. 31–41, 2014.
- POSSANI, L. F. K. *Correlação simultânea de IDAC, VLE e LLE com o modelo F-SAC*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.
- QADARIYAH, L.; MAHFUD; SUMARNO; MACHMUDAH, S.; WAHYUDIONO; SAKI, M.; GOTO, M. Degradation of glycerol using hydrothermal process. *Bioresource technology*, Elsevier Ltd, v. 102, n. 19, p. 9267–71, 2011.
- RAMÍREZ-MÁRQUEZ, C.; SEGOVIA-HERNÁNDEZ, J. G.; HERNÁNDEZ, S.; ER-RICO, M.; RONG, B.-g. Dynamic Behavior of Alternative Separation Processes for Ethanol Dehydration by Extractive Distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, p. 54–61, 2013.

- RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal*, American Institute of Chemical Engineers, v. 14, n. 1, p. 135–144, 1968.
- SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. *Separation process principles*. Third. [S.l.]: John Wiley and Sons, Inc, 2010.
- SHIRSAT, S. P.; DAWANDE, S. D.; KAKADE, S. S. Simulation and optimization of extractive distillation sequence with pre-separator for the ethanol dehydration using n-butyl propionate. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 30, n. 12, p. 2163–2169, 2013.
- SMITH, J. M.; NESS, H. C. V.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. [S.l.]: LTC, 2007.
- SOARES, R. D. P.; SECCHI, A. R. Structural analysis for static and dynamic models. *Mathematical and Computer Modelling*, v. 55, n. 3-4, p. 1051–1067, fev. 2012.
- SOARES, R. de P. The Combinatorial Term for COSMO-Based Activity Coefficient Models. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 5, p. 3060–3063, 2011.
- SOARES, R. de P.; GERBER, R. Functional-Segment Activity Coefficient Model. 1. Model Formulation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, p. 11159–11171, 2013.
- SOARES, R. de P.; GERBER, R. P.; POSSANI, L. F. K.; STAUDT, P. B. Functional-segment activity coefficient model. 2. associating mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 32, p. 11172–11181, 2013.
- SOUZA, W. L.; SILVA, C. S.; MELEIRO, L. a.C.; MENDES, M. F. Vapor–liquid equilibrium of the (water+ethanol+glycerol) system: Experimental and modelling data at normal pressure. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Elsevier Ltd, v. 67, p. 106–111, 2013.
- THOMPSON, R. W.; KING, C. J. Systematic synthesis of separation schemes. *AIChE Journal*, American Institute of Chemical Engineers, v. 18, n. 5, p. 941–948, 1972.
- UNICA. *Produção e consumo de etanol total*. Janeiro 2014. Disponível em: www.unicadata.com.br/index.php.
- VRTECH. *iiSE, Industrial Integrated Simulation Environment*. 2014. Disponível em: <http://www.vrtech.com.br>.
- WU, H. S.; HAGEWIESCHE, D.; SANDLER, S. I. Vapor—liquid equilibria of 2-propanol + water + N,N-dimethyl formamide. *Fluid Phase Equilibria*, v. 43, n. 1, p. 77–89, 1988.
- ZAOUI-DJELLOUL-DAOUADJI, M.; NEGADI, A.; MOKBEL, I.; NEGADI, L. (Vapor-liquid) equilibria and excess Gibbs free energy functions of (ethanol+glycerol), or (water+glycerol) binary mixtures at several temperatures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Elsevier Ltd, v. 69, p. 165–171, 2014.

Apêndice A

Código Java para a otimização do processo

A estrutura básica do código em linguagem Java utilizado na otimização do processo está apresentada a seguir.

```
1 package br.ufrgs.eng.Methodology;
2
3 import org.apache.commons.math.optimization.ConvergenceChecker;
4 import org.apache.commons.math.optimization.CostException;
5 import org.apache.commons.math.optimization.CostFunction;
6 import org.apache.commons.math.optimization.DirectSearchOptimizer;
7 import org.apache.commons.math.optimization.NelderMead;
8 import org.apache.commons.math.optimization.PointCostPair;
9 import br.com.vrtech.iise.Engine;
10 import br.com.vrtech.iise.IISEClient;
11
12 public class AP1_ProcessOptimization implements CostFunction, ConvergenceChecker {
13
14     public static Engine iise;
15     // ID for the process flow diagram
16     public static int pfdID = 1;
17
18     public static void main(String[] args) {
19
20         // Choose the optimization method here
21         DirectSearchOptimizer optimizer;
22         optimizer = new NelderMead();
23
24         AP1_ProcessOptimization obj = new AP1_ProcessOptimization();
25
26         try {
27
28             // Get a reference for the iise simulation engine
29             iise = IISEClient.getEngine();
30
31             // Open an existing project
32             iise.openProject(pfdID,
33                 "/home/henrique/Simulation/Reference.iise");
34
35             // Run a first simulation (just to get the values updated)
36             iise.simulate(pfdID);
37
38             // Importing the variables
39             // Variables to be optimized
40             double []FSolvent = iise.getValue(pfdID, "Mixer:F", "kgmole/h"); //Glycerolo Inlet molar flow
41             double []TSolvent = iise.getValue(pfdID, "Mixer:T", "K"); // Glycerol inlet Temperature
42             double []RConcentration = iise.getValue(pfdID, "Column:R", ""); // Concentration Column Reflux ratio
43             double []RExttraction = iise.getValue(pfdID, "Column0:R", ""); // Extractive Distillation Column reflux ratio
44             double []RRecovery = iise.getValue(pfdID, "Column1:R", ""); // Recovery Column Reflux ratio
45             double []FConcentrationTop = iise.getValue(pfdID, "Column:D", "kgmole/h"); // Molar flow at Concentration Column Top
46
47             // Initial guess
48             double x0[] = {FSolvent[0], TSolvent[0], RConcentration[0], RExttraction[0], RRecovery[0], FConcentrationTop[0]};
49
50         } catch (Exception e) {
51             e.printStackTrace();
52         }
53     }
54 }
```

```

50 // initial polyhedron
51 double []x1 = new double[x0.length];
52 for (int i = 0; i < x1.length; i++) {
53     x1[i] = 1.0 * x0[i] - 0.001 * x0[i];
54 }
55
56 // Run the optimization
57 optimizer.minimize(obj, 4000, obj, x0, x1);
58 x1 = optimizer.getMinima()[0].getPoint();
59
60 System.out.println("Solution found: ");
61 for (int i = 0; i < x1.length; i++) {
62     System.out.println(x1[i]);
63 }
64 }
65 catch (Exception e) {
66     e.printStackTrace();
67 }
68 }
69
70 public double cost(double[] x) throws CostException {
71     try{
72         // Here the process variables are changed
73         // Set the variables as a function of x
74         iiSE.setSpec(pfdID, "Mixer:F", x[0], "kgmole/h");
75         iiSE.setSpec(pfdID, "Mixer:T", x[1], "K");
76         iiSE.setSpec(pfdID, "Column:R", x[2], "");
77         iiSE.setSpec(pfdID, "Column0:R", x[3], "");
78         iiSE.setSpec(pfdID, "Column1:R", x[4], "");
79         iiSE.setSpec(pfdID, "Column:D", x[5], "kgmole/h");
80
81         // run the simulation again
82         iiSE.simulate(pfdID);
83
84         // Constraints
85         if (x[0]> x[0] * 1.2)
86             return 1000;
87         if (x[0]< x[0] * 0.8)
88             return 1000;
89
90         if (x[1]> x[1] * 1.2)
91             return 1000;
92         if (x[1]< 293)
93             return 1000;
94
95         if (x[2]> x[2] * 1.2)
96             return 1000;
97         if (x[2]< x[2] * 0.8)
98             return 1000;
99
100        if (x[3]> x[3] * 1.2)
101            return 1000;
102        if (x[3]< x[3] * 0.8)
103            return 1000;
104
105        if (x[4]> x[4] * 1.2)
106            return 1000;
107        if (x[4]< x[4] * 0.8)
108            return 1000;
109
110        if (x[5]> x[5] * 1.2)
111            return 1000;
112        if (x[5]< x[5] * 0.8)
113            return 1000;
114
115        double []QRebConcentration = iiSE.getValue(pfdID, "Column:Qreb", "MW");
116        double []QRebExtraction = iiSE.getValue(pfdID, "Column0:Qreb", "MW");
117        double []QRebRecovery = iiSE.getValue(pfdID, "Column1:Qreb", "MW");
118
119        double Qreb = QRebConcentration[0] + QRebExtraction[0] + QRebRecovery[0];
120
121        double []GlycerolMakeUpMassFlow = iiSE.getValue(pfdID, "Source1:Fw", "kg/s");
122        double []FEACMass = iiSE.getValue(pfdID, "Sink:Fw", "kg/s");
123
124        // Objective function to be minimized
125        double obj = Qreb * 0.019261986 + GlycerolMakeUpMassFlow[0] * 0.652144529 - FEACMass[0] * 0.8068147 ; // Cost per second
126
127        return obj;
128    }
129    catch (Exception e) {
130        // e.printStackTrace();
131        // return a high cost if we have a problem.
132        return 1000;
133    }
134 }
135
136 @Override
137 public boolean converged(PointCostPair[] pair) {
138     // check if have converged
139     double sum = 0;
140     for (int i = 0; i < pair.length; i++) {
141         sum += Math.abs(pair[0].getCost() - pair[i].getCost());
142     }
143     return sum/(pair.length) < 1e-1;
144 }
145 }

```