



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

JAVIER VILLARROEL ROJAS

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO COMPLETO DE DESTILAÇÃO
EXTRATIVA PARA A MISTURA ETANOL-ÁGUA POR MEIO DA PLATAFORMA
EMSO

CAMPINAS
2016



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

JAVIER VILLARROEL ROJAS

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO COMPLETO DE DESTILAÇÃO
EXTRATIVA PARA A MISTURA ETANOL-ÁGUA POR MEIO DA PLATAFORMA
EMSO

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia Química da Universidade
Estadual de Campinas como parte dos
requisitos exigidos para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. MARIA REGINA WOLF MACIEL
Coorientador: Prof. Dr. REGINALDO GUIRARDELLO

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL
DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO JAVIER
VILLARROEL ROJAS, E ORIENTADA PELA PROF^a.
DR^a. MARIA REGINA WOLF MACIEL

CAMPINAS
2016

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 167137/2013-1; CAPES, 33003017034P8

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

V713m Villarroel Rojas, Javier, 1987-
Modelagem e simulação do processo completo de destilação extrativa para a mistura etanol-água por meio da plataforma EMSO / Javier Villarroel Rojas. – Campinas, SP : [s.n.], 2015.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.
Coorientador: Reginaldo Guirardello.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Destilação. 2. Simulação. 3. Etanol. 4. Água. 5. Desidratação. I. Maciel, Maria Regina Wolf, 1955-. II. Guirardello, Reginaldo, 1961-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Modelling and simulation of the complete process of extractive distillation for ethanol-water mixture through the EMSO platform

Palavras-chave em inglês:

Distillation

Simulation

Ethanol

Water

Dehydration

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Maria Regina Wolf Maciel [Orientador]

Mario Eusebio Torres Alvarez

Charles Dayan Farias de Jesus

Data de defesa: 03-12-2015

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Javier Villarroel Rojas e aprovada em 03 de 12 de 2015 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof^a. Maria Regina Wolf Maciel (Orientador)

Mario Eusebio Torres Alvarez

Charles Dayan Farias de Jesus

A ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

Resumo

Na produção de etanol a partir do processo de fermentação, etanol é produzido em baixas concentrações e, após processos de destilação convencional, forma um azeótropo que não pode ser eliminado pelo processo de destilação convencional. Portanto, a produção de etanol anidro requer processos energeticamente intensivos e não convencionais, como a destilação azeotrópica ou a destilação extrativa. Neste trabalho, foi abordado o processo de destilação extrativa. Além disso, a intenção foi usar e analisar a viabilidade da plataforma EMSO para a simulação do processo completo de destilação extrativa para a desidratação da mistura azeotrópica etanol-água, usando etilenoglicol como solvente, assumindo uma modelagem de destilação de estágios de equilíbrio. A viabilidade da plataforma EMSO para a simulação deste processo foi avaliada por meio da comparação dos resultados produzidos por um modelo de destilação no EMSO com os resultados de processos equivalentes simulados no simulador de processos Aspen Plus. Também foi avaliado o modelo de destilação no EMSO, usando correlações de eficiência de Barros & Wolf, com simulações considerando modelagem de estágios de não-equilíbrio realizadas no Aspen Plus. Os resultados mostram que é possível utilizar a plataforma EMSO para representar o processo completo de destilação extrativa em estado estacionário para a separação da mistura etanol-água, pois o modelo representa bem os dados obtidos no simulador Aspen Plus, considerando condições de estágios de equilíbrio e também de estágios de não-equilíbrio aproximadas pelas correlações de eficiência de Barros & Wolf.

Palavras Chave: Destilação, Simulação, Etanol, Água, Desidratação, EMSO.

Abstract

In the production of ethanol through the fermentation process, ethanol is produced in low concentrations and, after going through conventional distillation processes, it forms an azeotrope that can not be eliminated through conventional distillation. As such, the production of anhydrous ethanol requires energetically-intensive and unconventional processes, such as azeotropic distillation or extractive distillation. This study covers extractive distillation. Beyond this, the aim is to use and analyze the viability of the EMSO simulation platform for the simulation of the complete process of extractive distillation used for the dehydration of the ethanol-water azeotropic mixture, using ethylene glycol as solvent, and an equilibrium-stage distillation model. The viability of EMSO for the simulation of this process was evaluated through the comparison of results produced by a distillation model in EMSO with results produced by equivalent processes simulated in the process simulator Aspen Plus. The distillation model in EMSO was also evaluated using Barros & Wolf efficiency correlations through comparisons with nonequilibrium-stage distillation simulations performed in Aspen Plus. The results show that it is possible to use EMSO to represent the complete process of extractive distillation in steady state for the separation of the ethanol-water azeotropic mixture, since the model provides results that align well with results obtained from Aspen Plus, taking into account equilibrium-stage distillation as well as nonequilibrium-stage distillation approximated by EMSO through the use of the Barros & Wolf efficiency correlations.

Key Words: Distillation, Simulation, Ethanol, Water, Dehydration, EMSO.

Lista de Figuras

Página

Figura 2.1 ELV (x vs y) da fração molar de etanol para a mistura etanol-água a 1 atm. Comparando UNIFAC no EMSO ('EMSO' no gráfico), UNIFAC no Aspen Plus, e UNIFAC com modificações de Dortmund no Aspen Plus ('Aspen Plus' e 'Aspen Plus(DMD)', respectivamente).	21
Figura 2-2 Interpretação gráfica de uma coluna de destilação convencional utilizando a interface gráfica no EMSO.	22
Figura 2-3 Exemplo de código de EMSO. Modelo simplificado de um tanque no ambiente de programação no EMSO. Fonte: Modelo padrão no EMSO, EMSO Model Library.	23
Figura 2-4 Exemplo de código de EMSO. 'Flowsheet' utilizando o 'model' da Figura 2-3. Fonte: Flowsheet padrão no EMSO, EMSO Model Library.	24
Figura 2-5 Sistema de destilação extrativa de duas colunas.	30
Figura 3-1 Código de EMSO com balanços materiais e de energia para pratos no interior da coluna.	41
Figura 3-2 Código de EMSO, 'GUESS' e 'INITIAL' para a inicialização da simulação.	42
Figura 3-3 Código de EMSO para simulação dinâmica de 20 segundos.....	44
Figura 3-4 Código de EMSO para simulação de estado estacionário usando o arquivo dynamic.rlt como Guess File para chutes iniciais.	45
Figura 3-5 Código de EMSO mostrando as correlações de Barros & Wolf como parte de um processo iterativo.	46
Figura 3-6 Código de EMSO que calcula as correlações de Barros & Wolf usando densidade, viscosidade, etc.	47
Figura 3-7 Código de EMSO mostrando eficiências e difusividades especificadas para cada estágio individual.	48
Figura 3-8 Difusividade vs Temperatura.	52
Figura 4-1 Destilação convencional da mistura água etanol com varias razões de refluxo.	55
Figura 4-2a Fração molar de líquido de metanol em cada Estágio. Simulação da Tabela 4-1.	57
Figura 4-2b Temperatura em cada Estágio. Simulação da Tabela 4-1.	57

Figura 4-3a Fração molar de líquido de n-pentano em cada Estágio. Simulação da Tabela 4-2.	58
Figura 4-3b Temperatura em cada Estágio. Simulação da Tabela 4-2.	58
Figura 4-4a Fração molar de líquido de acetona em cada Estágio. Simulação da Tabela 4-3.	59
Figura 4-4b Temperatura em cada Estágio. Simulação da Tabela 4-3.	59
Figura 4-A1 Fração molar de água por estágio em destilação convencional. Comparação de modelos e métodos termodinâmicos.	61
Figura 4-A2 Temperatura por estágio em destilação convencional. Comparação de modelos e métodos termodinâmicos.	62
Figura 4-5a Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-4. RR = 0,33.	64
Figura 4-5b Resultados da vazão de líquido na coluna vs Estágio do sistema da Tabela 4-4. RR = 0,33.	64
Figura 4-5c Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-4. RR = 0,38.	64
Figura 4-5d Resultados da vazão de líquido na coluna vs Estágio do sistema da Tabela 4-4. RR = 0,38.	65
Figura 4-5e Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-4. RR = 0,8.	65
Figura 4-5f Resultados da vazão de líquido na coluna vs Estágio do sistema da Tabela 4-4. RR = 0,8.	65
Figura 4-5g Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-4. RR = 1,2.	66
Figura 4-5h Resultados da vazão de líquido na coluna vs Estágio do sistema da Tabela 4-4. RR = 1,2.	66
Figura 4-5i Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-4. RR = 2. ...	66
Figura 4-5j Resultados da vazão de líquido na coluna vs Estágio do sistema da Tabela 4-4. RR = 2.	67
Figura 4-6a Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-7. RR = 0,2	69

Figura 4-6b Resultados da vazão de líquido na coluna vs Estágio do sistema da Tabela 4-7. RR = 0,2.	70
Figura 4-6c Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-7. RR = 0,38.	70
Figura 4-6d Resultados da vazão de líquido na coluna vs Estágio do sistema da Tabela 4-7. RR = 0,38.	70
Figura 4-6e Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-7. RR = 0,8. .	71
Figura 4-6f Resultados da vazão de líquido na coluna vs Estágio do sistema da Tabela 4-7. RR = 0,8.	71
Figura 4-6g Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-7. RR = 1,2.	71
Figura 4-6h Resultados da vazão de líquido na coluna vs Estágio do sistema da Tabela 4-7. RR = 1,2.	72
Figura 4-6i Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-7. RR = 2.	72
Figura 4-6j Resultados da vazão de líquido na coluna vs Estágio do sistema da Tabela 4-7. RR = 2.	72
Figura 4-B1 Fração molar de etanol por estágio em destilação extrativa. Comparação de modelos e métodos termodinâmicos.	74
Figura 4-B2 Temperatura por estágio em destilação extrativa. Comparação de modelos e métodos termodinâmicos.	74
Figura 4-7a Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-10. RR = 1,05, S = 160.	76
Figura 4-7b Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-10. RR = 4, S = 160.	76
Figura 4-7c Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-10. RR = 10, S = 160.	77
Figura 4-7d Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-10. RR = 2, S = 160.	77
Figura 4-7e Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-10. RR = 2, S = 120.	77
Figura 4-7f Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-10. RR = 2, S = 200.	78
Figura 4-7g Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-10. RR = 2, S = 240.	78

Figura 4-8a Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-13. $RR = 1,05$, $S = 160$	81
Figura 4-8b Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-13. $RR = 2$, $S = 160$	81
Figura 4-8c Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-13. $RR = 4$, $S = 160$	81
Figura 4-8d Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-13. $RR = 10$, $S = 160$	82
Figura 4-8e Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-13. $RR = 2$, $S = 120$	82
Figura 4-8f Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-13. $RR = 2$, $S = 200$	82
Figura 4-8g Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-13. $RR = 2$, $S = 240$	83
Figura 4-9a Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-16. $RR = 1,05$, $S = 160$	85
Figura 4-9b Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-16. $RR = 2$, $S = 160$	85
Figura 4-9c Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-16. $RR = 4$, $S = 160$	86
Figura 4-9d Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-16. $RR = 10$, $S = 160$	86
Figura 4-9e Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-16. $RR = 2$, $S = 120$	86
Figura 4-9f Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-16. $RR = 2$, $S = 200$	87
Figura 4-9g Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-16. $RR = 2$, $S = 240$	87
Figura 4-10 Processo completo de destilação extrativa no Aspen Plus, com reciclo.	90
Figura 4-11a Coluna extrativa. Comparação de fração molar de etanol através da coluna para colunas individuais e para colunas que são parte do processo completo, no EMSO e no Aspen Plus.	92
Figura 4-11b Coluna extrativa. Comparação de temperatura através da coluna para colunas individuais e para colunas que são parte do processo completo, no EMSO e no Aspen Plus.	92

Figura 4-11c Coluna convencional de recuperação. Comparação de fração molar de etilenoglicol através da coluna para colunas individuais e para colunas que são parte do processo completo, no EMSO e no Aspen Plus.	93
Figura 4-11d Coluna convencional de recuperação. Comparação de temperatura através da coluna para colunas individuais e para colunas que são parte do processo completo, no EMSO e no Aspen Plus.	94
Figura 4-12a Resultados de Fração molar de Etanol vs Estágio para a coluna extrativa do sistema da Tabela 4-21.	96
Figura 4-12b Resultados de Temperatura vs Estágio para a coluna extrativa do sistema da Tabela 4-21.	96
Figura 4-12c Resultados de Fração molar de Etilenoglicol vs Estágio para a coluna convencional de recuperação do sistema da Tabela 4-21.....	97
Figura 4-12d Resultados de Temperatura vs Estágio para a coluna convencional de recuperação do sistema da Tabela 4-21.	97
Figura 4-13 Coluna convencional de recuperação de 18 estágios. Comparação de resultados de não-equilíbrio no Aspen Plus e correlações de Barros & Wolf no EMSO. ...	100
Figura 4-14a Coluna extrativa de 32 estágios. Comparação de resultados de não-equilíbrio no Aspen Plus e correlações de Barros & Wolf no EMSO. RR = 1,05.	101
Figura 4-14b Coluna extrativa de 32 estágios. Comparação de resultados de não-equilíbrio no Aspen Plus e correlações de Barros & Wolf no EMSO. RR = 2.	102
Figura 4-14c Coluna extrativa de 32 estágios. Comparação de resultados de não-equilíbrio no Aspen Plus e correlações de Barros & Wolf no EMSO. RR = 4.	102
Figura 4-14d Coluna extrativa de 32 estágios. Comparação de resultados de não-equilíbrio no Aspen Plus e correlações de Barros & Wolf no EMSO. RR = 10.	103
Figura 4-15 Estágio vs Eficiência para correlações de Barros & Wolf em coluna extrativa.	104

Lista de Símbolos

Capítulo 2

C_{mr}	capacitância da estrutura do refeedor (cal/kg.°C)
C_p	capacidade calorífica (J/kmol.K)
D	difusividade (m ² /s)
Eff	eficiência
F	vazão de alimentação (mol/min)
H	entalpia da fase vapor (cal/mol)
h	entalpia da fase líquida (cal/mol)
K	constante de equilíbrio
k	condutividade térmica (W/m.K)
L	vazão de líquido dentro da coluna (mol/min)
M	holdup/'acúmulo' da fase líquida (mol)
MW	massa molar
Q_r	carga térmica do refeedor (cal/min)
t	temperatura (°C)
T_r	temperatura da estrutura do refeedor (°C)
U_{rar}	coeficiente global de transferência de calor (kcal/h.m ² °C)
V	vazão de vapor dentro da coluna (mol/min)
W	vazão da retirada lateral (mol/min)
x	fração molar da fase líquida
y	fração molar da fase vapor
α	volatilidade relativa
γ	coeficiente de atividade
μ	viscosidade (Pa.s)
ρ	densidade (kg/m ³)

Capítulo 3

[Nomenclatura de TAYLOR e KRISHNA (1993)]

\mathcal{D}	difusividade Maxwell-Stefan (m^2/s)
\mathcal{D}°	difusividade de diluição infinita (m^2/s)
M	massa molar
T	temperatura (K)
V	volume líquido molar a temperatura normal de ebulição (m^3/mol)
Γ	fator termodinâmico para sistema binário
γ	coeficiente de atividade
Φ	fator de associação do solvente

Sumário

	Página
1. Introdução	16
1.1 Objetivos	19
2. Revisão de Literatura	20
2.1 EMSO	20
2.2 Produção de Etanol	26
2.3 Fundamentos da Destilação	28
2.3.1 Destilação Extrativa	28
2.3.2 Solvente	31
2.3.3 Modelagem da Destilação	32
2.4 Conclusões	37
3. Metodologia	39
3.1 Obtenção de Estado Estacionário no EMSO	39
3.2 Cálculo das Correlações de Barros & Wolf	45
3.3 Conclusões	52
4. Resultados e Discussões	53
4.1 Introdução	53
4.2 Destilação Simplificada no EMSO	54
4.3 Destilação Rigorosa no EMSO	56
4.4 Destilação Extrativa e Convencional no EMSO Para a Mistura Etanol- Água com Etilenoglicol com Solvente	61
4.4.1 Resultados da Coluna de Destilação Convencional	61
4.4.2 Resultados da Coluna de Destilação Extrativa	74
4.5 Processo Completo de Destilação Extrativa	90
4.6 Correlações de Barros & Wolf	98
4.7 Conclusões	104

5. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	106
Referências	109
Apêndices.....	116
A1.1 Modelo com Correlações de Barros e Wolf.....	116
A1.2 Flowsheet para Modelo com Correlações de Barros e Wolf.....	120
A2.1 Modelo para processo completo, com coluna extrativa e coluna de recuperação conectadas	122
A2.2 Flowsheet para processo completo, com coluna extrativa e coluna de recuperação conectadas	125

1. Introdução

A importância dos computadores em todas as áreas científicas e de engenharia não pode ser subvalorizada. Antes dos anos 50, todo cálculo referente ao projeto de processos relevantes à engenharia química—de destilação, por exemplo—tinha que ser feito a mão. O advento dos computadores tornaram possível a utilização constante e consistente de métodos rigorosos para cálculos com melhores resultados do que métodos simplificados (KISTER, 1992). O aumento do poder de processamento em computadores fez da simulação e da modelagem matemática rigorosa de processos físicos cada vez mais rápidas, melhorando a facilidade de simular processos complexos, podendo-se dizer que é possível hoje ter-se “planta virtual”. Assim, a acessibilidade a simuladores tem uma importância ainda maior para a educação nas áreas de engenharia e também para engenheiros na indústria, trabalhando em áreas das mais simples às mais complexas em termos de aplicação, dentro dos contextos hoje tão necessários de otimização, controle, impactos ambientais e desenvolvimento de novos processos e novos produtos.

Independentemente do caminho utilizado para obter bioetanol, ele vem diluído em água, o que significa que um esquema de separação será necessário para obter etanol puro (ou quase puro). A destilação é frequentemente usada para obter etanol hidratado a partir desta mistura diluída de bioetanol, mas a questão que se apresenta é que o etanol e a água formam uma mistura azeotrópica, o que significa que a destilação convencional não fornecerá um nível satisfatório de separação para poder obter etanol anidro. Sendo esse o caso, existem várias opções que podem ser escolhidas para separar a mistura azeotrópica, como, por exemplo, a chamada “destilação azeotrópica”, mas, embora ela seja bastante similar em performance que a destilação extrativa, este trabalho aborda o processo de destilação extrativa.

A destilação extrativa é competitiva em termos de consumo de energia, comparada com a destilação azeotrópica (LYNN e HANSON, 1986). A magnitude desse consumo de energia mostra a importância do processo como, por exemplo, quando, no ano 2002, a destilação era responsável por aproximadamente 3% do total da energia consumida nos EUA (SOAVE e FELIU, 2002). A destilação é, portanto, a operação mais usada quando o consumo de energia nas plantas é considerado

(FIGUEIRÊDO et al., 2011). Economizar energia em operações tão energeticamente intensas é vital em um mundo vivendo uma transição de economias baseadas nos combustíveis fósseis para economias baseadas em fontes de energias diversificadas, especialmente quando muita dessa energia é necessária para sustentar a infraestrutura mundial baseada em sistemas de transporte composto em grande medida por carros e veículos de combustão interna. Portanto, um dos objetivos principais do bioetanol como combustível é substituir o uso de combustíveis derivados de recursos fósseis, diminuindo a dependência do petróleo e as emissões de gases de efeito estufa (BDNES e CGEE, 2008). Embora há quem diga que a produção em grande escala de bioetanol traz com ela uma série de problemas (DUARTE et al., 2013; PEREIRA e ORTEGA, 2010), os desafios da dependência nos combustíveis fósseis, como o agravamento da mudança climática, impulsionam fortemente a procura por novas alternativas. O bioetanol está na vanguarda de como o mundo está lidando com este problema— por exemplo, para o Brasil, a CONAB (*Companhia Nacional de Abastecimento*) estima que, no total, 28,52 bilhões de litros de etanol serão produzidos no período 2015/2016 com cana de açúcar, o que significa 16,55 bilhões de etanol hidratado e 11,97 bilhões de litros de etanol anidro para misturar com gasolina (CONAB, 2015). É um produto que, embora seja apenas um passo na direção a uma alternativa livre de combustíveis fósseis, é um passo real que pode precisar do processo energeticamente-intensivo de destilação.

Qualquer forma de economizar energia no processo de destilação merece ser estudado, e a destilação extrativa pode ser usada com esse objetivo. Knaap e Doherty escreveram que, ao contrário da opinião popular, um sistema bem projetado de destilação extrativa é a maneira mais econômica para a separação de misturas de etanol-água (KNAPP e DOHERTY, 1990). Um sistema bem projetado de destilação extrativa é aquele com o menor consumo específico de energia e a menor perda de solvente, sem esquecer as restrições impostas ao processo (FIGUEIRÊDO et al., 2011). E, para poder obter *um sistema bem projetado*, uma das ferramentas mais poderosas é o uso de simuladores de processos no projeto e na otimização destes processos. Existem muitos simuladores de processos, como o Aspen Plus, o PRO/II, etc. mas todos eles têm limitações ou desvantagens. Alguns destes problemas são a flexibilidade limitada dos programas, a dificuldade para aprender e

utilizar os programas e, talvez, o mais importante, o custo (SOARES e SECCHI, 2003).

Este trabalho faz parte de um projeto temático (FAPESP, processo nº 11/51902-9) que visa construir uma biorrefinaria virtual no software, mas não tem como foco a destilação extrativa ou a produção de etanol anidro como conceito *geral* (que é um processo já bem explorado), senão a utilização de software que não é um simulador de processos comercial para simular o processo completo de destilação extrativa com o objetivo de obter etanol anidro. Este software é o EMSO (*Environment for Modelling, Simulation and Optimization*)— um simulador de processos que contém uma biblioteca padrão de modelos pré-programada para simular processos de engenharia química (principalmente de operações unitárias) e o usuário pode incluir programas e modelos próprios. O EMSO é, utilizando a biblioteca padrão, um simulador de processos com interface gráfica, mas também um usuário pode criar modelos novos na linguagem apropriada do software (SOARES, 2007) ou rodar/modificar um modelo da biblioteca do software e é capaz de simular processos em estado estacionário e no regime dinâmico.

Ao contrário de simuladores como o Aspen Plus ou o PRO/II, o EMSO é livre de custo para o usuário. A esperança, então, é a de poder simular e projetar processos complexos com facilidade e com uma precisão comparável aos simuladores comerciais, especificamente, a destilação extrativa da mistura água-etanol com etilenoglicol como solvente. Um processo bem projetado para a obtenção de etanol anidro requer um simulador que forneça resultados precisos e que seja comparável com os simuladores já usados na indústria, portanto os resultados do EMSO serão comparados com resultados obtidos em simulações semelhantes feitas no simulador Aspen Plus.

1.1. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral simular na plataforma EMSO o processo completo de destilação extrativa para a desidratação da mistura azeotrópica etanol-água usando etilenoglicol como solvente, e de implementar as correlações de eficiência de Barros & Wolf na simulação de colunas de destilação convencional e extrativa no EMSO. Os objetivos específicos são:

Objetivo 1

Simular os processos de destilação convencional e extrativa em estado estacionário usando o software EMSO e avaliar o modelo através da comparação com resultados do simulador de processos Aspen Plus.

Objetivo 2

Simular o processo completo de destilação extrativa com o modelo no EMSO, com as duas colunas conectadas e com a corrente de reciclo implementadas no código, em estado estacionário, e comparar com resultados do simulador de processos Aspen Plus.

Objetivo 3

Implementar as correlações de eficiência de Barros & Wolf no EMSO e comparar com resultados utilizando modelagem de não-equilíbrio do simulador de processos Aspen Plus.

2. Revisão de Literatura

2.1. EMSO

O ambiente de programação e simulador de processos EMSO (*Environment for Modeling, Simulation, and Optimization* em inglês, ou Ambiente para Modelagem, Simulação e Otimização em português) é um software livre e de desenvolvimento colaborativo, o que significa que usuários podem contribuir com a biblioteca de modelos presente no programa com modelos novos ou otimizações e melhoras dos modelos existentes. O simulador permite que o usuário crie seus próprios modelos, mas também inclui modelos prontos para vários processos na biblioteca de modelos do EMSO, chamada EML (*EMSO Model Library*). Os modelos prontos variam em utilidade, com alguns modelos que abordam processos no regime dinâmico e no estado estacionário, enquanto outros—como, por exemplo, os modelos padrão de destilação no programa—funcionam no regime dinâmico (SOARES e SECCHI, 2003). Também existem modelos desenvolvidos por colaboradores para diferentes operações, incluindo partes do processo de produção de etanol anidro, como, por exemplo, a fermentação (FURLAN et al., 2012), mas modelos destes processos específicos não vêm com o software como os modelos padrão.

O EMSO conta com uma interface gráfica que utiliza blocos interconectados que representam as partes individuais de um processo em um fluxograma, além de uma interface de programação onde o usuário pode programar modelos próprios na linguagem do software. O EMSO utiliza o programa VRTherm— um software que contém e calcula dados termodinâmicos para substâncias puras e misturas— como ‘plugin’ para poder simular processos de engenharia química. O ‘plugin’ VRTherm é necessário para poder rodar os modelos padrão incluídos no EMSO, mas não é necessário nem interfere na programação pessoal, ou seja que programas simples (sem o uso de dados termodinâmicos) podem ser escritos e rodados sem necessidade do VRTherm.

O VRTherm, sendo parte integral para muitos dos modelos do EMSO Model Library, mostra-se necessário para a simulação de modelos de destilação rigorosos (devido

aos modelos e métodos termodinâmicos necessários para estas simulações) se não houver plug-ins para substituir o VRTherm. Ou seja, o VRTherm, porque vem junto com o EMSO, é parte essencial das simulações do EMSO Model Library e deste trabalho. A Figura 2-1, gerada com programas obtidos, separadamente, através de comunicações pessoais com o Dr. Argimiro Resende Secchi e o Dr. Rafael de Pelegrini Soares (desenvolvedores do EMSO), mostra o diagrama de equilíbrio xy de etanol para a mistura azeotrópica etanol-água a 1 atm, comparando curvas geradas pelo Aspen Plus e o EMSO, utilizando o VRTherm.

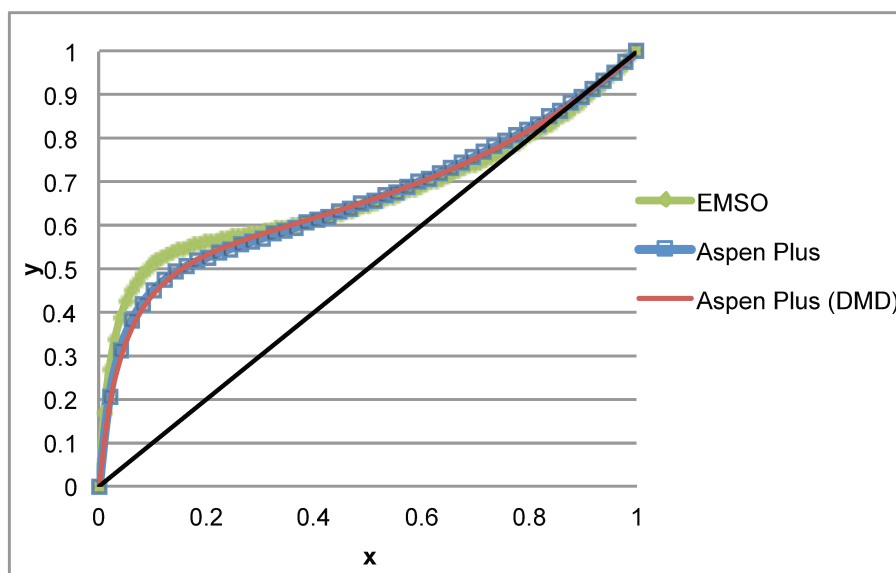


Figura 2-1 ELV (x vs y) de fração molar de etanol para a mistura etanol-água a 1 atm. Comparando UNIFAC no EMSO ('EMSO' no gráfico), UNIFAC no Aspen Plus, e UNIFAC com modificações de Dortmund no Aspen Plus ('Aspen Plus' e 'Aspen Plus(DMD)', respectivamente). Fonte: comunicação pessoal, Dr. Argimiro Resende Secchi, Dr. Rafael de Pelegrini Soares.

Na Figura 2-1, usando, para coeficientes de atividade, UNIFAC no EMSO, UNIFAC no Aspen Plus, e UNIFAC com modificação Dortmund no Aspen Plus (Redlich-Kowng, Redlich-Kwong, e Soave-Redlich-Kwong, respectivamente, são utilizados para coeficientes de fugacidade), pode-se ver que existe um leve afastamento entre a curva do EMSO e ambas as curvas do Aspen Plus. Este leve afastamento acontece em baixas concentrações. O VRTherm é o plugin padrão de termodinâmica do EMSO e, assim, a comparação entre o EMSO e o Aspen Plus com resultados de simulações usando o VRTherm é importante. No Capítulo 4 serão expostos resultados que, para as necessidades deste trabalho, mostram que esta leve diferença pode ser razoável e não impede a possibilidade de um alto nível de semelhança entre os simuladores.

A interface gráfica do EMSO (ou seja, a interface de fluxograma), como pode-se ver na Figura 2-2, carece de facilidade de uso para sistemas complexos, mas a interface mais útil do EMSO é a interface de programação em texto, que está dividida em duas partes gerais: o modelo, chamado *model* em inglês e dentro do EMSO, e o *flowsheet*.

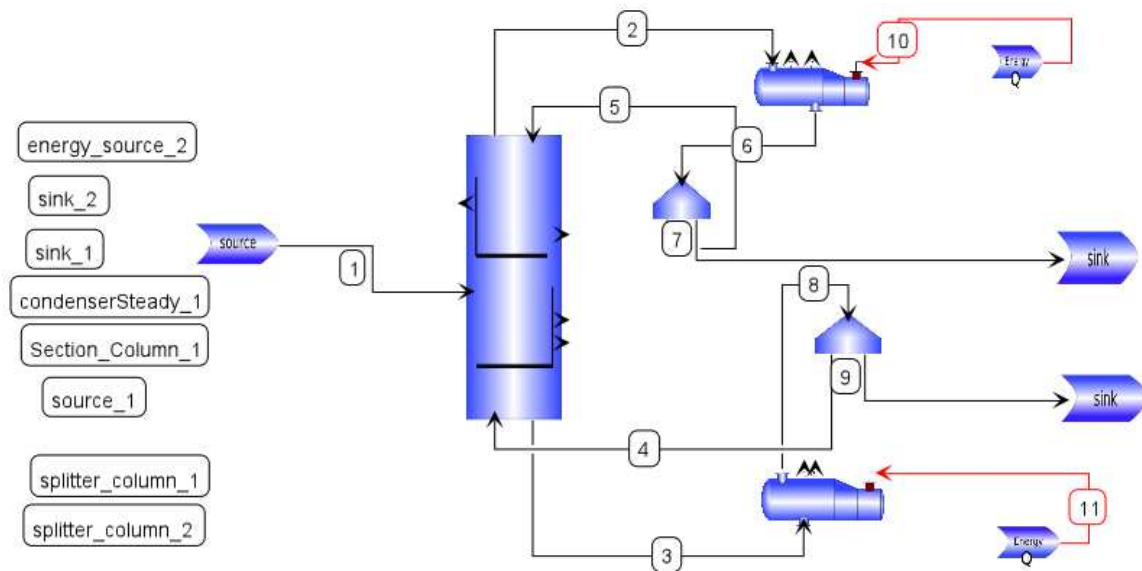


Figura 2-2 Interpretação gráfica de uma coluna de destilação convencional utilizando a interface gráfica no EMSO. Fonte: Interface gráfica do EMSO, EMSO Model Library.

A Figura 2-2 é uma representação gráfica de vários ‘*model*’ e ‘*flowsheet*’ de EMSO. O chamado ‘*model*’ no código de EMSO é o repositório de todas as equações, definições, variáveis, parâmetros, e qualquer outra representação do modelo matemático. Ou seja, o *model* é a parte das equações e definições que, em uma interface gráfica, estaria escondida dentro da “caixa preta”. É o modelo matemático e todas as partes que formam esse modelo. O *flowsheet*, por outro lado, é a consolidação de todas as variáveis, parâmetros e valores e chutes iniciais que o usuário deve introduzir segundo o que seja necessário para satisfazer os graus de liberdade determinados pelo *model*, além de outras especificações contextuais, como o tempo de simulação se a simulação for dinâmica. Ou seja, é onde o usuário especifica as variáveis e introduz os parâmetros necessários para rodar a simulação.

Note-se que na Figura 2-2, o reboilador, condensador, ‘splitters’, e cada corrente (material e de energia) em si é um bloco diferente e cada parâmetro deve ser

especificado dentro de cada bloco mesmo e não em uma única interface consolidada, o que faz da interface gráfica do EMSO incômoda em comparação com simuladores como o Aspen Plus para processos complexos. Por outro lado, as Figuras 2-3 e 2-4 mostram o EMSO no ambiente de programação, usando a linguagem própria do EMSO. A Figura 2-3 mostra um ‘model’ e a 2-4 um ‘flowsheet’.

```

14
15 ▼Model tank_simplified
16
17 PARAMETERS
18     pi  as Real (Brief="pi number",Default=3.141592);
19     k    as Real (Brief="Valve Constant", Unit = 'm^2.5/h', Default=4);
20     Dh  as Real (Brief="Hydraulic diameter", Unit = 'm', Default=2);
21     A    as Real (Brief="Tank area", Unit = 'm^2');
22
23 SET
24     pi  = 3.141592;
25     A    = (pi*Dh^2)/4;
26
27 VARIABLES
28     V      as Real (Brief="Tank Volume", Lower = 0, Unit='m^3');
29     Level  as Real (Brief="Tank level", Lower = 0, Unit='m');
30     in Fin  as Real (Brief="Input flow", Lower = 0, Unit='m^3/h');
31     out Fout as Real (Brief="Output flow",Lower = 0, Unit='m^3/h');
32
33 EQUATIONS
34
35 "Mass balance"
36     diff(V) = Fin - Fout;
37
38 "Valve equation"
39     Fout = k*sqrt(Level);
40
41 "Tank volume"
42     V = A*Level;
43 end

```

Figura 2-3 Exemplo de código de EMSO. Modelo simplificado de um tanque no ambiente de programação no EMSO. Fonte: Modelo padrão no EMSO, EMSO Model Library.

A Figura 2-3 mostra um modelo simplificado (chamado ‘tank_simplified’) de um tanque no ambiente de programação no EMSO. O ‘model’ contém as definições dos parâmetros e as variáveis utilizadas nas equações, que também estão incluídas no ‘model’. Por exemplo, ‘A’, a área do tanque, é definida como um número real, com unidades m^2 , e é utilizada na equação para o cálculo do volume do tanque, ‘Tank Volume’. Este ‘model’, na interface gráfica do EMSO, poderia ser representada por uma imagem de um tanque de água, mas a função seria igual. Por outro lado, a Figura 2-4 mostra o ‘flowsheet’ deste ‘model’.

```

46 FlowSheet ThreeTank
47
48 DEVICES
49     Feed      as Real (Brief="Feed Stream", Unit='m^3/h');
50
51     Tank1     as tank_simplified (Brief="First Tank");
52     Tank2     as tank_simplified (Brief="Second Tank");
53     Tank3     as tank_simplified (Brief="Third Tank");
54
55 CONNECTIONS
56     Feed      to Tank1.Fin;
57     Tank1.Fout to Tank2.Fin;
58     Tank2.Fout to Tank3.Fin;
59
60 SPECIFY
61     Feed = 10 * 'm^3/h';
62
63 INITIAL
64     Tank1.Level = 1 * 'm';
65     Tank2.Level = 2 * 'm';
66     Tank3.Level = 1 * 'm';
67
68 SET
69     Tank2.k = 8 * 'm^2.5/h';
70     Tank2.Dh = 4 * 'm';
71
72 OPTIONS
73     TimeStep = 0.1;
74     TimeEnd = 10;
75     TimeUnit = 'h';
76
77 end

```

Figura 2-4 Exemplo de código de EMSO. ‘Flowsheet’ utilizando o ‘model’ da Figura 2-3. Fonte: Flowsheet padrão no EMSO, EMSO Model Library.

O ‘flowsheet’ da Figura 2-4 utiliza o ‘model’ da Figura 2-3, definindo os tanques chamados “Tank1, Tank2, e Tank3” como “tank_simplified”, o nome do ‘model’ mostrado na Figura 2-3. Valores de inicialização ‘INITIAL’ também são necessários porque a simulação é dinâmica, o que pode ser visto porque, sob ‘OPTIONS’, tem a faixa de tempo que será simulada.

O EMSO, no EMSO Model Library, vem com uma variedade de modelos (na interface gráfica e também disponíveis na interface de programação) que podem ser combinados para formar processos de operações unitárias. Por exemplo, o EMSO Model Library vem com modelos de trocadores de calor, bombas e compressores, reatores (CSTR, batelada, etc.) e até colunas de destilação (que, como foi mencionado, são de utilidade apenas no regime dinâmico). Porque o objetivo deste trabalho é simular destilação em estado estacionário, o código de destilação de EMSO usado neste trabalho não é parte do código padrão do EMSO Model Library,

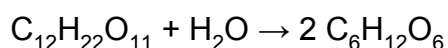
o que significa que a interface gráfica não forma parte deste trabalho e todas as simulações são feitas usando a interface de programação.

O EMSO, com os modelos do EMSO Model Library e com modelos de usuários, tem demonstrado utilidade em uma variedade de processos além da destilação abordada neste trabalho, para processos comuns e amplos tanto como para processos bem específicos. Simplesmente limitado a aplicações com petróleo, foi possível, por exemplo, a modelagem (usando código desenvolvido especificamente para este processo) de um ensaio da destilação ASTM D-86 e validada por dados experimentais (FRAGA, 2010), mas também, em outro trabalho, a simulação de uma torre fracionadora de uma unidade de coqueamento retardado (MELO et al., 2009) usando modelos do EMSO Model Library junto com um plugin feito em FORTRAN.

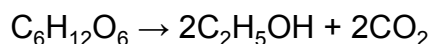
A versatilidade do EMSO não limita o simulador a ser útil apenas para líquidos. O gás natural também foi abordado em trabalhos de simulação de EMSO, como, por exemplo, no desenvolvimento de modelos fenomenológicos, rigorosos e dinâmicos para a inferência de propriedades de correntes de unidades de processamento de gás natural, validados com dados de processo real (RODRIGUES CANABARRO, 2011). O EMSO também conta, como foi mencionado, com reatores na biblioteca do simulador (o EMSO Model Library), mas novos e diferentes tipos de reatores também podem ser implementados no EMSO sem entrar em conflito com esta biblioteca. Por exemplo, um modelo que representa adequadamente reatores de autoclave de produção de polietileno de baixa densidade (PEBD) foi implementado no EMSO, a primeira vez em que um reator autoclave de altas pressões para este uso apresentou um desempenho satisfatório para este processo no EMSO (SILVA, 2012). A importância destes exemplos é que, embora a quantidade de literatura acadêmica para o EMSO seja, por enquanto, limitada, a versatilidade do simulador já é demonstrada na grande variedade de processos simulados e modelados em trabalhos acadêmicos e dissertações, cobrindo uma ampla gama de processos de engenharia química além da ampla gama já coberta na biblioteca padrão de modelos, o EMSO Model Library.

2.2. Produção de Etanol

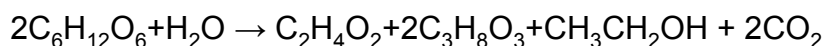
Bioetanol é o etanol— álcool etílico, C_2H_5OH —produzido a partir de biomassa e pode ser produzido a partir de quantidades significativas de amido ou açúcares (BNDES e CGEE, 2008). Pode ser produzido de uma grande variedade de fontes de biomassa e, portanto, como qualquer biocombustível, não é de origem fóssil, o que, quando usado como combustível para veículos, resulta em gases de combustão menos tóxicos do que a gasolina (GOLDEMBERG et al., 2008). No processo de obtenção de bioetanol, a fermentação é uma etapa que pode ser descrita de maneira simplificada pelas seguintes reações (FRANCESCHIN et al., 2008):



(conversão de sacarose em glicose e frutose)



(açúcares convertidos em etanol e CO_2)



(geração de produtos secundários, como ácido acético e glicerol)

A principal fonte de bioetanol no Brasil é a cana de açúcar (CONAB, 2014), mas para os EUA, por exemplo, é o milho (AFDC, 2014), o que significa que, embora o produto desejado seja etanol, diferentes abordagens de pesquisa estão no foco em diferentes países. Ambos são cultivos alimentares, mas o milho como matéria-prima para bioetanol, segundo um trabalho de pesquisa de MITCHELL (2008) para o Banco Mundial, fez aumentar o preço mundial do alimento. No Brasil, a cana de açúcar usada como matéria-prima não teve o mesmo efeito no preço do alimento, mas isso foi porque a produção de cana de açúcar aumentou rapidamente após o ano 2000. Mas, porque a produção de cultivos alimentares não pode aumentar indefinidamente através do mundo (incluindo os EUA), os biocombustíveis de matérias-primas que não são de cultivos alimentares são necessários.

De forma geral, os biocombustíveis (como o bioetanol) chamados de 1º geração são aqueles que, com a tecnologia já bem desenvolvida e utilizada, são produtos de

grãos como milho, ou de cana de açúcar, ou de óleos como o de soja—ou seja, produtos ou derivados de cultivos alimentares. Existe uma variedade de processos de pré-tratamento para a fermentação dependendo da matéria-prima, mas o etanol é geralmente obtido por fermentação por meio de microrganismos ou enzimas.

Também, de forma geral, os biocombustíveis chamados de 2ª geração são aqueles que *não* são derivados de cultivos alimentares, em contraste com os biocombustíveis de 1ª geração, e dependem de biomassa lignocelulósica. Resíduos florestais, subprodutos de cultivos (bagaço de cana de açúcar, palha, etc.), resíduos do processo de madeira, etc. podem ser usados como matéria-prima lignocelulósica, algo que não impacta o custo dos alimentos, nem ocupa mais terra que pode ser utilizada para outros propósitos. Ou seja, são biocombustíveis produzidos de biomassa residual (SIMS et al., 2010).

Os principais componentes da biomassa lignocelulósica são a celulose, a hemicelulose, e a lignina, além de resinas ou lipídios que não formam parte da parede celular da biomassa e não estão no foco do processo de produção de bioetanol. Existe uma variedade de processos para a produção de etanol de biomassa lignocelulósica, mas as duas ‘rotas’ principais são as chamadas *bioquímica* e *termoquímica*. A rota bioquímica utiliza enzimas e microrganismos para converter a celulose e a hemicelulose da matéria-prima em material necessário para fermentação. Como exemplo de um processo bioquímico, o pré-tratamento da matéria-prima pode ser seguido por hidrólise da celulose, o que eventualmente cheva à fermentação e separação (CARDONA e SÁNCHEZ, 2006). A rota termoquímica utiliza processos como, por exemplo, a liquefação hidrotermal para converter biomassa em combustível líquido, através do processamento em um ambiente de água quente e pressurizado até quebrar a estrutura biopolimérica sólida (ELLIOT et al., 2015).

Como este é um trabalho de destilação, a intenção final é a de obter etanol anidro por meio de um processo completo de destilação extrativa. As especificações para etanol anidro e hidratado variam segundo o processo ou uso que serão dados, mas, como mínimo, etanol anidro significa etanol com uma pureza de *pelo menos* 98,4% em massa (m/m) (ZARPELON, 2008)— o que seria 99,0% em volume (v/v). A frase “pelo menos” é usada para enfatizar que existem diferentes especificações de etanol

anidro e hidratado utilizáveis dependendo do uso pretendido e do país no qual o etanol é produzido. Por exemplo, no Brasil, o chamado etanol anidro combustível (ANP, 2005), ou seja o etanol que é adicionado à gasolina, precisa ter um mínimo de 99,3% de pureza (m/m), que é também um máximo de 0,7% de água. Obter etanol com essa pureza mínima precisa de um processo de separação com a capacidade de quebrar o azeótropo formado pela mistura de água e etanol que é universal no bioetanol, o que leva ao foco deste trabalho: a destilação extrativa.

2.3. Fundamentos da Destilação

2.3.1. Destilação Extrativa

Comumente, a solução etanol-água contem 5-12% (m/m) de etanol saindo do fermentador e antes de ser processada (SUSZWALAK e KISS, 2012). A mistura água-etanol é destilada e forma um azeótropo quando o etanol tem 95,5% de pureza em massa (m/m) ou 97,1% de pureza em volume (v/v), onde a porcentagem restante é água (ZARPELON, 2008). Como é necessário ter etanol com pureza *mínima* de 99,0% volume (98,4% massa) para ser chamado 'etanol anidro', um processo mais rigoroso de desidratação é necessário. O azeótropo da mistura etanol-água pode ser quebrado com o processo de destilação convencional para poder obter etanol anidro, porém precisa de uma pressão de operação baixa (em torno de 0,11 atm), o que não é economicamente viável (BLACK, 1980, apud HUANG, 2008, p.10). No Brasil, aproximadamente 60% das usinas para a desidratação de etanol são de destilação azeotrópica (BAEYENS, 2015), porém a destilação extrativa está no foco deste trabalho já que, como foi mencionado no Capítulo 1, ela é competitiva em termos de consumo de energia quando comparada como a destilação azeotrópica (LYNN e HANSON, 1986).

A destilação extrativa é utilizada para processos como a separação de misturas azeotrópicas (LEI *et al*, 2005). O que diferencia a destilação extrativa da destilação convencional é que, na destilação extrativa, um terceiro componente é alimentado à coluna por outra corrente de alimentação, normalmente perto do topo da coluna.

Este terceiro componente é conhecido como “solvente” e sua finalidade é a de modificar a volatilidade relativa dos componentes que formam a mistura azeotrópica (HOFFMAN, 1977; LEI et al., 2005). A volatilidade relativa mostra, em poucas palavras, a facilidade de separar uma mistura de componentes j e i :

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = \frac{\gamma_i P_i^0}{\gamma_j P_j^0} \quad (2.1)$$

A Equação 2.1 acima mostra a fórmula de volatilidade relativa, onde x é a fração molar do componente na fase líquida, y a fração molar do componente na fase vapor, γ é o coeficiente de atividade do componente, e P^0 é a pressão de vapor do componente puro. O solvente tem como objetivo fazer que o resultado da fórmula de volatilidade relativa da mistura seja o maior (acima do valor 1) possível para facilitar a separação da mistura.

Normalmente, o solvente é o componente menos volátil da mistura e sai junto com a água do azeótropo etanol-água, pelo fundo da coluna e o componente mais volátil, o etanol, pelo topo da coluna (mas em alguns casos de destilação extrativa onde o solvente não é o componente menos volátil, ele sai pelo topo com o componente mais volátil). Uma segunda coluna de destilação (convencional, não extrativa, já que um bom solvente não forma azeótropos com nenhum dos componentes) é necessária para recuperar o solvente nesta configuração. Trata-se de duas colunas conectadas, exemplificada em um fluxograma simplificado na Figura 2-5 e simulada na seção 4.5 do Capítulo 4 deste trabalho, mas existe uma outra configuração possível na qual o processo somente precisa de uma coluna porque a água é extraída como corrente lateral da coluna, com um certo grau de pureza (PEREIRA BRITO, 1997).

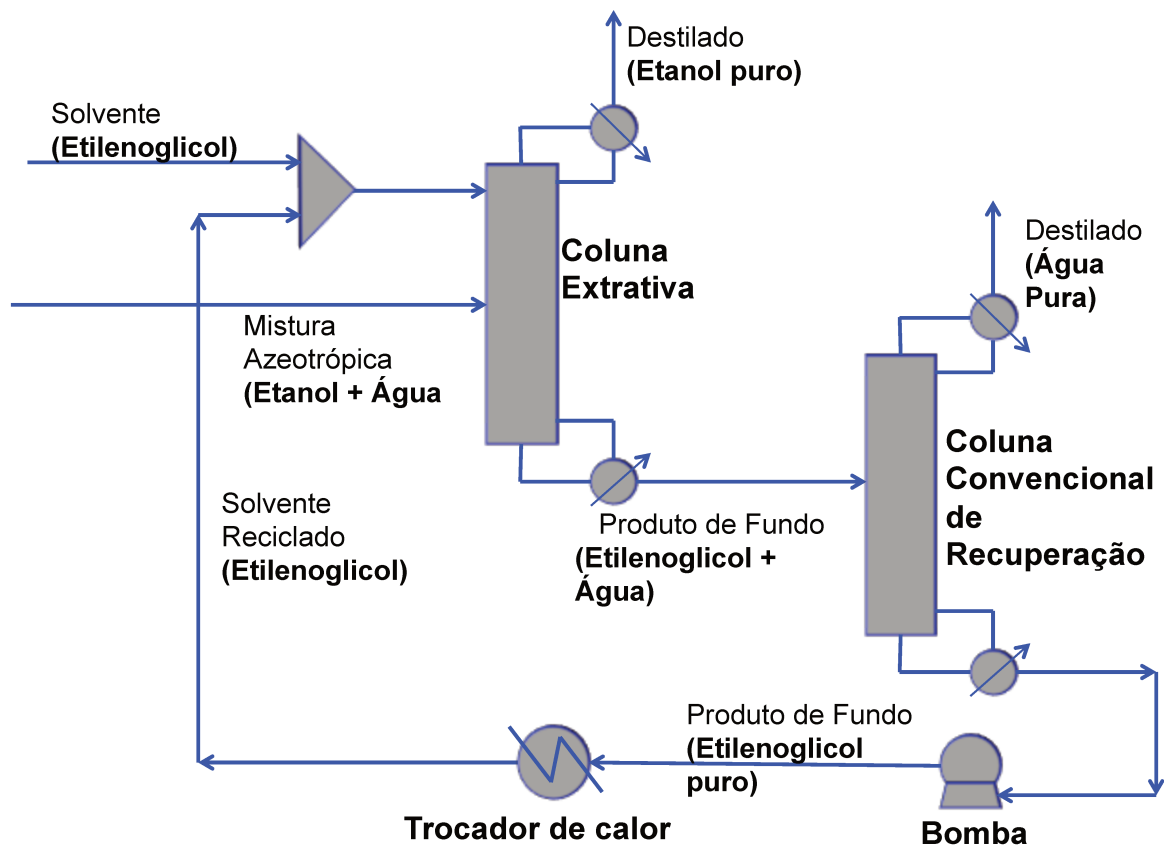


Figura 2-5 Sistema de destilação extrativa de duas colunas.

Na configuração de duas colunas— a configuração mais comum e também a configuração utilizada para este trabalho (Figura 2-5)— a recuperação do solvente é um processo de destilação convencional simples, portanto é dada mais atenção à primeira coluna, chamada a ‘coluna de extração’, ou ‘coluna extrativa’. O solvente puro saindo pelo fundo da segunda coluna é misturado com solvente "make-up" para reabastecer a pequena quantidade de solvente perdida pelo topo da segunda coluna, uma necessidade para atingir convergência nas simulações.

Vale a pena reiterar que existe a configuração de uma coluna para a destilação extrativa, chamada ‘dividing-wall column’ (‘coluna de parede dividida’, em inglês) que não é abordada neste trabalho, onde uma parede divide a coluna e o processo de ambas colunas na configuração de duas colunas acontece em somente uma coluna. O ‘dividing-wall column’, em determinadas configurações, demonstra destilados de alta pureza e economia em consumo de energia comparado com a configuração de duas colunas (KISS e SUSZWALAK, 2012; TUTUTI-AVILA et al., 2014). Neste

trabalho, utilizou-se exclusivamente a configuração de duas colunas para o processo completo de destilação extrativa.

Na configuração de duas colunas, para que o solvente seja facilmente separado do componente da mistura azeotrópica que vai com ele à segunda coluna (água, no processo de desidratação), é importante ter um ponto de ebulição suficientemente diferente entre estes dois componentes na coluna convencional de recuperação. Existem outros fatores que devem ser considerados na escolha do solvente, como a possível corrosão causada por eles, seu custo, etc., mas o mais importante é a volatilidade relativa do solvente com o componente que vai ser separado dele na segunda coluna, e que o solvente não forme azeótropos no processo (DIAS et al. 2009).

A energia específica consumida por uma coluna de destilação depende muito da razão de refluxo, o que é certo em uma coluna de destilação extrativa quanto em uma coluna de destilação convencional. A diferença é que uma coluna de destilação extrativa também tem, devido à presença de um terceiro componente, uma relação importante denominada a razão S/F – a razão solvente(S)/alimentação(F)—a qual não tem um efeito grande no consumo de energia da coluna. Isso significa que a razão S/F pode ser modificada para obter maiores purezas de etanol (com maiores quantidades de solvente, sem esquecer as restrições económicas impostas pela quantidade de solvente utilizada) sem mudar a razão de refluxo e sem afetar muito o consumo de energia. Ou seja, a quantidade de solvente adicionada à coluna pode ter um grande impacto na pureza do destilado, mas tem um menor impacto no consumo de energia da coluna do que a razão de refluxo (GIL et al., 2008). Por isso, a otimização de uma coluna de destilação extrativa pode depender da quantidade de solvente alimentado mais do que da razão de refluxo ou as posições das correntes de alimentação (do solvente e da mistura azeotrópica), dependendo do sistema.

2.3.2. Solvente

Um dos fatores com maior influência no processo de destilação extrativa é a escolha do solvente. Solventes eficazes e eficientes para desidratação de etanol como glicerol (DIAS et al., 2008; PLA-FRANCO et al., 2013; GIL et al., 2012) e

tetraetilenoglicol (RAVAGNANI et al., 2010), por exemplo, mostraram e continuam mostrando potencial, mas cada solvente tem vantagens e desvantagens com relação a outros solventes, porém, novamente, o solvente utilizado em este trabalho é o (mono)etilenoglicol.

Existem quatro tipos principais de solventes utilizados na destilação extrativa: sal sólido, solvente líquido, a combinação de ambos, e líquido iônico (FIGUEIRÊDO et al, 2011). O azeótropo etanol-água, por exemplo, pode ser tratado em destilação extrativa com etilenoglicol como solvente, mas também, por exemplo, pelo processo Holz Industrie Acetien Gesselleschaft, onde uma mistura 70/30 de potássio e acetatos de sódio é o solvente dissolvido na mistura azeotrópica, potencialmente produzindo etanol 99,8% de pureza saindo pelo topo da coluna e água com o sal dissolvido saindo pelo fundo (a água depois é evaporada para reciclar o sal). A escolha do solvente mais apropriado para o processo, portanto, é um processo complexo e específico para cada caso (BIEKER e SIMMROCK, 1994) já que, além das propriedades químicas do solvente, devem ser considerados fatores econômicos (por exemplo, o solvente líquido comumente é alimentado à coluna em quantidades altas, às vezes em uma relação S/F de até 5 a 8), fatores do processo (por exemplo, qual solvente produz uma melhor separação para esse processo específico), fatores de fornecimento e transporte, a possível corrosão se sal é utilizado como solvente, etc (LEI et al, 2005). Para este trabalho, o etilenoglicol é utilizado como solvente devido à quantidade de trabalhos na literatura de destilação extrativa com etilenoglicol e porque oferece vantagens no processo de destilação extrativa quando comparado com o processo de destilação azeotrópica (MEIRELLES et al., 1992), como a necessidade de uma menor quantidade de solvente para obter etanol anidro, consequentemente diminuindo o diâmetro no projeto da coluna de destilação (BAEYENS, 2015).

2.3.3. Modelagem da Destilação

Para o projeto de um processo de destilação, incluindo a destilação extrativa, existem duas abordagens gerais de modelagem: a de estágios (ou pratos) de equilíbrio e a de estágios (ou pratos) de não-equilíbrio. A maior diferença entre elas é que, em modelos de estágios de não-equilíbrio, são levadas em consideração a

taxa da transferência de massa e a taxa da transferência de calor para cada prato na coluna (LEI et al, 2005).

Para um modelo de destilação com estágios de equilíbrio, há a suposição de que existe o equilíbrio termodinâmico em cada prato entre as duas fases e, assim, deixam o estágio. As equações do modelo de estágios de equilíbrio são chamadas MESH ou MESHR, o que significa M = material balance (balanço de matéria), E = equilibrium relations (as relações de equilíbrio), S = summation equations (equações de somatória), H = enthalpy and heat/energy balance (balanço de entalpia/energia), e, por último, R = reaction rate equations (equações das taxas de reação). O R é só aplicável em colunas de destilação reativas, portanto, como muitas colunas não têm reações, incluindo as colunas abordadas por este trabalho, é ignorado e MESHR se torna em MESH (WANG e HENKE, 1966, apud KISTER, 1992, p. 140).

Em regime transiente (as equações em estado estacionário são praticamente iguais, mas sem dependência no tempo; ou seja, a derivada d/dt de qualquer variável, como M nas equações próximas, é 0 para estado estacionário), e sem reações químicas, as equações MESH são as seguintes, escritas da maneira abaixo, que é a forma escrita por BRITO (1997), que é numerada da base (estágio 1) para o topo (último estágio) da coluna :

M – balanço de matéria [M_j sendo o ‘holdup’— o análogo ao ‘acúmulo’ em um balanço de matéria para uma coluna— da fase líquida no prato j (o holdup de gás é importante só em pressões altas (CHOE e LUYBEN, 1987)), L a vazão de líquido dentro da coluna (kmol/h), V a vazão de vapor dentro da coluna (kmol/h), F a vazão alimentação (kmol/h), W a vazão de retirada lateral (kmol/h), x a fração molar da fase líquida, y a fração molar da fase vapor. Os sobrescritos como, por exemplo, F^L , mostram a fase dessa corrente, então F^L seria a parte líquida da corrente de alimentação]

a) global para o prato j

$$\frac{d}{dt}(M_j) = L_{j+1} + V_{j-1} - L_j - V_j + F_j^L + F_j^V - W_j^L - W_j^V \quad (2.2)$$

b) de matéria para o componente i no prato j

$$\begin{aligned}
 & M_j \frac{d}{dt}(x_{i,j}) \\
 &= L_{j+1}x_{i,j+1} + V_{j-1}y_{i,j-1} - L_jx_{i,j} - V_jy_{i,j} + F_j^Lx_{i,j}^F + F_j^Vy_{i,j}^F - W_j^Lx_{i,j} - W_j^Vy_{i,j} \\
 & - x_{i,j} \frac{d}{dt}(M_j)
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

E –relações de equilíbrio de fases [onde $K_{i,j}$ é a constante de equilíbrio]

$$y_{i,j} = K_{i,j}x_{i,j} \tag{2.4}$$

S – equações de somatória [soma das frações molares numa fase = 1]

$$\sum_{i=1}^c x_{i,j} = 1 \tag{2.5}$$

$$\sum_{i=1}^c y_{i,j} = 1 \tag{2.6}$$

H– balanço de entalpia/energia

a) global para o prato j [h é a entalpia da fase líquida, H a entalpia da fase vapor]. Carga de calor pode ser incluída.

$$\begin{aligned}
& M_j \frac{d}{dt}(h_j) \\
& = L_{j+1}h_{j+1} + V_{j-1}H_{j-1} - L_jh_j - V_jH_j + F_j^L h_j^F + F_j^V H_j^F - W_j^L h_j - W_j^V H_j \\
& - h_j \frac{d}{dt}(M_j)
\end{aligned} \tag{2.7}$$

b) balanço de energia na estrutura do refeedor.

$$C_{mr} \frac{d}{dt}(T_r) = Q_r - U_{rar}(T_r - t_1) \tag{2.8}$$

Os modelos de estágios de não-equilíbrio para colunas de destilação extrativa até agora não têm sido tão bem estudados como para colunas de destilação convencional. Isso é em parte devido ao alto nível de complexidade destes modelos em comparação com os modelos de estágios de equilíbrio. Em modelos de estágios de não-equilíbrio, parâmetros de projeto, como o coeficiente de transferência de massa, diâmetro da coluna, ou áreas interfaciais geralmente devem ser conhecidos. Embora esse nível de complexidade nem sempre seja necessário, como mostram TAYLOR e KOOIJMAN (1994), modelos de destilação de estágios de não-equilíbrio ainda têm um nível de complexidade maior que modelos de estágios de equilíbrio. Devido ao nível de complexidade nos modelos de estágios de não-equilíbrio, normalmente são utilizados modelos de estágios de equilíbrio para projetar colunas de destilação, mas estes são modificados com alguma forma de 'eficiência' para que os modelos de estágios de equilíbrio se assemelhem mais aos modelos de estágios de não-equilíbrio e à realidade (TAYLOR et al, 2003).

Na realidade, as correntes de líquido e vapor saindo dos estágios em uma coluna real podem não estar em equilíbrio. Os modelos de estágios de não-equilíbrio têm como fundamento a não existência de equilíbrio entre as fases líquida e vapor saindo do estágio, e é feita a suposição de que o equilíbrio termodinâmico acontece só na interface líquido-vapor. Como já foi mencionado, o método convencional de lidar com essa imperfeição nos modelos de estágios de equilíbrio é incluir

eficiências, como a eficiência de Murphree ou a de Hausen (BARROS, 1997; PESCARINI, 1999).

Umas correlações de eficiência que podem ser utilizadas para aproximar os valores obtidos pelos modelos de estágios de não-equilíbrio com os modelos de estágios de equilíbrio são as correlações de *Barros & Wolf*, que já provaram poder fornecer resultados semelhantes a modelos de não equilíbrio (BARROS, 1997; REIS et al., 2006; JUNQUEIRA, 2010), especialmente quando as eficiências são calculadas individualmente por cada estágio na coluna.

Elas, tanto como qualquer outra correlação de eficiência, têm como objetivo fornecer um método de cálculo para um modelo de destilação mais simples (a partir dos modelos de estágios de equilíbrio) do que os modelos de estágios de não-equilíbrio e que dê resultados mais precisos e próximos à realidade do que os modelos inalterados de estágios de equilíbrio.

As correlações de *Barros & Wolf* por *componente puro* e por estágios em colunas de destilação convencional e extrativa, respectivamente, estão descritas como (2.9) e (2.10).

$$Eff(j, i) = 38,5309 \left[\frac{k(j, i)\rho(j, i)D(j, i)MW(j, i)}{Cp(j, i)\mu^2(j, i)} \right]^{-0,04516} \quad (2.9)$$

$$Eff(j, i) = 19,37272 \left[\frac{k(j, i)\rho(j, i)D(j, i)MW(j, i)}{Cp(j, i)\mu^2(j, i)} \right]^{-0,109588} \quad (2.10)$$

As correlações de *Barros & Wolf* por estágio individual, mas não por componente puro, em colunas de destilação convencional e extrativa, respectivamente, são as seguintes, denominadas (2.11) e (2.12).

$$Eff(i) = 38,5309 \left[\frac{k(i)\rho(i)D(i)MW(i)}{Cp(i)\mu^2(i)} \right]^{-0,04516} \quad (2.11)$$

$$Eff(i) = 19,37272 \left[\frac{k(i)\rho(i)D(i)MW(i)}{Cp(i)\mu^2(i)} \right]^{-0,109588} \quad (2.12)$$

“Eff(j)” é a correlação de eficiência do prato j e “Eff(j,i)” a correlação de eficiência do componente i no prato j . k ($W/(m*K)$) é condutividade térmica, ρ (kg/m^3) é a densidade, D (m^2/s) é a difusividade, MW é o peso molecular, C_p ($J/(kmol*K)$) é a capacidade calorífica, e μ ($Pa*s$) é a viscosidade (BARROS, 1997; JUNQUEIRA, 2010).

2.4. Conclusões

O processo de produção de etanol não está no foco deste trabalho, mas é importante reiterar que a produção de bioetanol é o que leva à necessidade do processo estudado: a destilação extrativa. Ou seja, o bioetanol não vem puro em sua produção, vem diluído em água, formando um azeótropo que, para este trabalho, é quebrado usando um processo completo de destilação extrativa em uma configuração de duas colunas, usando um modelo de EMSO para estas simulações. Ambas as colunas do processo são de destilação com modelagem de estágios de equilíbrio e, na parte final do trabalho, contam com eficiências individuais por estágio para aproximar simulações de destilação com modelagem de estágios de não-equilíbrio (e, portanto, também aproximar mais da realidade).

Segundo PESCARINI (1999), uma dificuldade com a modelagem de estágios de equilíbrio que utiliza fatores de correção é que estas eficiências são funções de propriedades físicas, características geométricas, e condições de operação. Reiterando, assim, que o uso de eficiências é uma aproximação da realidade de uma modelagem de equilíbrio, a qual é simplificada em comparação com o funcionamento real de colunas de destilação, e não uma simulação completamente realista. Porém, o uso das equações MESH para modelagem de estágios de

equilíbrio é uma abordagem comum na área de simulação computacional, seguindo o fato de que a destilação de equilíbrio por estágio é uma das primeiras e mais importantes aplicações de computação na engenharia química (SEADER, 1985, apud TAYLOR et al., 2003)). Neste trabalho, para aproximar as simulações mais da realidade, as correlações de Barros & Wolf foram programadas dentro do modelo de EMSO para serem calculadas individualmente por estágio em cada simulação, mas primeiro teve que ser obtido estado estacionário do processo no EMSO.

3. Metodologia

3.1. Obtenção de Estado Estacionário no EMSO

O modelo base de EMSO utilizado para a simulação de colunas individuais de destilação (convencional e extrativa) nesta dissertação foi originalmente programado pelo professor Dr. Rafael de Pelegrini Soares (SOARES, 2007; obtido por comunicação pessoal, 2014), e cedido por ele para este trabalho. A versão do código utilizada neste trabalho possui modificações ao *model* original e ao *flowsheet* original, sem modificar nem a matemática nem as equações do modelo porque é um modelo MESH que já funciona para simular colunas individuais. Para o processo completo de destilação extrativa, são necessárias duas colunas de destilação conectadas (uma extrativa e uma convencional). O modelo original faz simulações para destilação convencional e extrativa em separado, então, para o processo completo de destilação extrativa, os modelos foram feitos para obter reciclos e interconexões, tarefa realizada nesta dissertação, o que impacta no 'flowsheet'.

O produto de fundo da coluna extrativa alimenta a coluna convencional e o produto de fundo da coluna convencional alimenta o solvente da coluna extrativa (reciclando o solvente), o que significa que as alimentações das colunas tiveram que ser mudadas de parâmetros a variáveis. Esta modificação no *model* modifica amplamente o flowsheet porque agora, como todas as alimentações são variáveis e como todas as alimentações do modelo original já precisavam ter uma vazão de alimentação para satisfazer a matemática, o usuário agora precisa de especificar quais estágios têm uma alimentação de 0 kmol/h e quais têm uma vazão de alimentação real.

A junção das colunas não é feita nos modelos, senão também no flowsheet, conectando vazões de saída dos fundos das colunas sem o uso de CONNECTIONS ou IN/OUT no código. A conexão das colunas significa que ambas as colunas precisam de *model* separados, mudando, por exemplo, alguns valores de alimentação da coluna convencional como temperatura e composição para serem variáveis, porque variam segundo o produto de fundo da coluna extrativa, mas

deixando estes valores na coluna extrativa como parâmetros especificados pelo usuário porque não mudam. Como dois modelos são utilizados juntamente, o flowsheet também teve que ser reestruturado para representar ambas as colunas simultaneamente de maneira organizada para o usuário.

O *model* original de destilação foi modificado para ter eficiências por estágio em vez de globais, o que é necessário porque as eficiências de Barros & Wolf são individuais por estágio. Esta modificação é importante no flowsheet, onde foi feita a adição do código no qual o usuário especifica as eficiências individuais por estágio (ou coloca uma eficiência como um valor individual para ser uma eficiência global). Isto é necessário porque o método de cálculo usado para as equações de Barros & Wolf é iterativo e precisa das especificações de eficiência por estágio colocadas manualmente pelo usuário.

O modelo para as eficiências de Barros & Wolf precisou de maiores adições ao *model* mesmo. Código foi adicionado no programa para poder gerar os dados necessários (densidade, viscosidade, etc.) para o cálculo das correlações de Barros & Wolf. Também foi adicionado código para calcular as correlações de Barros & Wolf dentro do programa usando estes dados. A exceção fica por conta das difusividades, que, com uma adição de código ao flowsheet, são especificadas (individualmente por estágio) pelo usuário. O código para o cálculo das equações de Barros & Wolf (a matemática e as variáveis no modelo) foi projetado especificamente para o cálculo iterativo das correlações (ou seja, o usuário itera, manualmente, através de mais de uma simulação usando dados da simulação anterior até obter correlações satisfatórias) porque tentativas de modelagem onde as correlações seriam automaticamente calculadas e aplicadas como eficiência em uma simulação deram problemas de convergência em todos os casos.

O programa é mais rigoroso do que um modelo 'simples' ou 'simplificado' de destilação, ou seja que o azeótropo não é ignorado e uma coluna de destilação convencional não pode obter etanol anidro como produto destilado (ver Figura 4-1 e Figura 4-2 no Capítulo 4 para resultados de um modelo simplificado onde os resultados não são aceitáveis na realidade).

As equações MESH, descritas no Capítulo 2 nas equações (2.2) até (2.7), são as equações fundamentais da destilação de pratos segundo o modelo de estágios de

equilíbrio. No EMSO, os balanços de MESH para os pratos no interior da coluna estão escritos como na Figura 3-1:

```

154      M*diff(x(n,:)) = F(n)*z(n,:) + V(n+1)*y(n+1,:) -
155      V(n)*y(n,:) + L(n-1)*x(n-1,:) - L(n)*x(n,:);
156
157      0 * 'mol/s' = F(n) + V(n+1) - V(n) + L(n-1) - L(n);
158
159      0 * 'J/s' = F(n)*(vf(n)*Hf(n) + (1-vf(n))*hf(n)) +
160      V(n+1)*H(n+1) - V(n)*H(n) + L(n-1)*h(n-1) - L(n)*h(n);

```

Figura 3-1 Código de EMSO com balanços materiais e de energia para pratos no interior da coluna. Fonte: código base programad por Soares, obtido através de comunicação pessoal.

As equações na Figura 3-1 são código de EMSO das equações que descrevem o balanço material por componente, o balanço material global e o balanço de energia através da coluna. Note que a primeira equação, a de balanço material por componente, é diferencial (denominado pelo 'diff' azul). Ou seja, x , a fração líquida dos componentes, varia com tempo e faz do modelo um modelo dinâmico porque a simulação tem um componente dinâmico. Porém, usando este código, somente os resultados de simulações em estado estacionário são confiáveis porque, comparando a equação do código das simulações com a equação de balanço material geral (equação (2.3) no Capítulo 2), pode-se ver que o *holdup* molar é assumido como constante neste modelo de EMSO, uma hipótese pouco realista (SKOGESTAD, 1997) para uma simulação dinâmica. O propósito do código deste modelo, então, não é o de obter resultados de simulações dinâmicas, senão resultados exclusivamente em estado estacionário.

Em tentativas de modelagens prévias ao programa cedido por Soares, utilizando modelagem com as equações MESH, a simulação não fornecia resultados em estado estacionário. A solução proposta por Soares em seu código foi utilizar um "Guess File". O Guess File utiliza dados obtidos de uma primeira simulação dinâmica e essa simulação dinâmica gera resultados que, depois de serem salvos como Guess File em um arquivo '.rlt', a simulação em estado estacionário carrega e utiliza para poder atingir convergência. Ou seja, sem estes resultados da primeira simulação dinâmica, a simulação em estado estacionário não converge. Como o intuito do projeto temático e desta dissertação é a simulação no estado estacionário, todos os desenvolvimentos do processo completo foram feitos seguindo a metodologia abaixo.

A adição da dinâmica ao modelo significa a adição de valores de inicialização e chutes iniciais ao Flowsheet. O primeiro passo para obter resultados em estado estacionário é especificar 'INITIAL' e 'GUESS' no Flowsheet— ou seja, especificar valores de inicialização e chutes iniciais para rodar a simulação no regime dinâmico. Estes valores são necessários para rodar a simulação dinâmica e a escolha dos valores para 'INITIAL' é um processo de tentativa e erro onde os valores são escolhidos arbitrariamente até atingir convergência e os valores para 'GUESS' são simplesmente valores para inicializar a simulação— podem ser quase quaisquer valores, mas, como regra geral para a organização do Flowsheet (e como pode ser visto no código nos Apêndices), é bom colocar valores desejados como, por exemplo $\text{Column1.x}(2,1) = 0,9$ que significa que o componente 1, etanol, da coluna 1 tem uma pureza de 0,9 (fração mol, x) no segundo estágio. A Figura 3-2 exemplifica o mencionado e detalha o uso do código.

```

156 GUESS
157 #===== Column1 Guesses =====#
158   Column1.T = 351 * 'K';
159   Column1.P = 1 * 'atm';
160
161   Column1.x(2,1) = 0.9;
162   Column1.x(29,3) = 0.5;
163   Column1.x(29,2) = 0.5;
164
165   Column1.y(2,1) = 0.9;
166   Column1.y(29,3) = 0.85;
167   Column1.y(29,2) = 0.15;
168   Column1.yideal(2,1) = 0.9;
169   Column1.yideal(29,3) = 0.85;
170   Column1.yideal(29,2) = 0.15;
171
172 #===== Column 2 Guesses =====#
173   Column2.T = 412 * 'K';
174   Column2.P = 0.5 * 'atm';
175
176   Column2.x(2,2) = 0.9;
177   Column2.x(19,3) = 0.9;
178
179   Column2.y(2,2) = 0.9;
180   Column2.y(19,3) = 0.9;
181   Column2.yideal(2,2) = 0.9;
182   Column2.yideal(19,3) = 0.9;
183
184 INITIAL
185 #===== Column 1 Initialization =====#
186   Column1.x(:,1) = 0.5;
187   Column1.x(:,2) = 0.1;
188   Column1.x(:,3) = 0.4;
189 #===== Column 2 Initialization =====#
190   Column2.x(:,1) = 0.0;
191   Column2.x(:,2) = 0.5;
192   Column2.x(:,3) = 0.5;
193

```

Figura 3-2 Código de EMSO, 'GUESS' e 'INITIAL' para a inicialização da simulação. Fonte: trabalho pessoal.

Na Figura 3-2, a presença de duas colunas, Column1 e Column2, mostra que o código é para um sistema completo de destilação extrativa com duas colunas. A primeira coluna tem valores definidos para o estágio 2 e para o estágio 29, que, de acordo com a organização deste flowsheet, significa que é uma coluna de 30 estágios. Column2 tem valores para o estágio 2 e o estágio 19, significando que tem 20 estágios. Notar que, neste exemplo, para os valores INITIAL de ambas as colunas têm valores cuja soma é igual a 1.

O EMSO tem particularidades que devem ser mencionadas através deste capítulo, porque a explicação destas particularidades, embora talvez seja lógica e consistente matematicamente no 'Solver' que o EMSO usa para a resolução do código, não é intuitiva. Por exemplo, deve-se notar que é necessário inicializar os três componentes em 'INITIAL' com composições molares líquidas dos componentes (Figura 3-2), mas os valores, embora sejam arbitrários sem divergir demais do razoável, não precisam ter um valor total de 1 na soma. Normalmente devem, sim, ter um valor total de 1 na soma destas três frações das composições dos componentes, mas, durante o desenvolvimento deste trabalho foram encontrados casos, pelo contrário, que convergiram.

O próximo passo, depois de definir valores de inicialização em 'INITIAL', é rodar a simulação dinâmica, onde, no código do Flowsheet mostrado na Figura 3-3 o código 'Dynamic = false' está como comentário e, portanto, está neutralizado, o que significa que a simulação é "Dynamic = true", ou seja, a simulação é dinâmica. Deve-se observar que o TimeStep = 1 e o TimeEnd = 20 da Figura 3-3 são valores que podem ser modificados à vontade e, normalmente, não afetam os resultados. Na experiência durante o desenvolvimento deste trabalho, um TimeEnd de 20 segundos funcionou para todas as simulações de colunas extrativas e convencionais individuais sem cálculos de correlações de Barros & Wolf. Ou seja, os Guess Files destas simulações dinâmicas com duração de 20 segundos levaram à convergência no estado estacionário em toda simulação tentada. No entanto, para a simulação dinâmica de colunas extrativas e convencionais conectadas para o sistema completo de destilação extrativa e para colunas individuais com cálculos de Barros & Wolf, a simulação dinâmica com duração de 20 segundos não foi suficiente e geralmente o uso de pelo menos 900 segundos na simulação dinâmica gerou Guess Files que levaram à convergência no estado estacionário.

Exceções existiram, como, por exemplo, alguns casos onde a simulação dinâmica encontrava um erro antes de chegar a 900 segundos (e, portanto, a simulação dinâmica não convergia e os resultados não podiam ser salvos como Guess File), mas salvando os resultados (como Guess File) desta mesma simulação exceto rodando por um tempo menor ao tempo no qual o erro foi encontrado (o erro acontecia no segundo 600 e, portanto, a simulação era rodada por 300 segundos, por exemplo), esse Guess File ainda podia levar à convergência no estado estacionário. O importante para realçar aqui é que, novamente, os resultados das simulações dinâmicas não são confiáveis, pois a simulação dinâmica deste modelo específico existe apenas para ajudar a simulação em estado estacionário e não para simular o processo dinâmico realisticamente (ou seja, o código foi programado para produzir simulações em estado estacionário, não no regime dinâmico), e também que a duração da simulação dinâmica é a escolha do usuário e pode precisar de tentativa e erro pois não existe uma receita exata ou um tempo de simulação universal para poder obter um Guess File que com certeza leva à convergência da simulação estacionária.

Uma vez que a simulação dinâmica foi rodada e a convergência da simulação dinâmica atingida, e os resultados dessa simulação salvos em um 'Guess File', o último passo é rodar a simulação no estado estacionário. Isso é feito, como mostra a Figura 3-4 em comparação com a Figura 3-3, desfazendo o estado de comentário de 'Dynamic = false' e de 'GuessFile = "dynamic.rlt" .

```

OPTIONS
  TimeStep = 1;
  TimeEnd = 20;
  TimeUnit = 's';
  # Para resultados no estado estacionario,
  #Dynamic = false;
  #GuessFile = "dynamic.rlt";

```

Figura 3-3 Código de EMSO para simulação dinâmica de 20 segundos. Fonte: trabalho pessoal.

```

OPTIONS
  TimeStep = 1;
  TimeEnd = 20;
  TimeUnit = 's';
  # Para resultados no estado estacionario,
  Dynamic = false;
  GuessFile = "dynamic.rlt";

```

Figura 3-4 Código de EMSO para simulação de estado estacionário usando o arquivo *dynamic.rlt* como Guess File para chutes iniciais. Fonte: trabalho pessoal.

Desfazer o estado de comentário de 'Dynamic = false' e 'GuessFile = "dynamic.rlt"', a diferença exemplificada entre as Figuras 3-3 e 3-4, é o que faz com que o EMSO carregue os resultados da simulação dinâmica no Guess File para serem utilizados na simulação estacionária. Este passo, se a simulação convergir, gera os resultados da destilação em estado estacionário. Se a simulação não atingir convergência, o processo deve ser começado de novo, mas com valores 'INITIAL' diferentes.

É necessário explicar aqui que não foi necessário alterar os valores de inicialização (INITIAL) e chutes iniciais (GUESS) para cada simulação individual. Para simulações feitas que atingiram convergência em estado estacionário, o mesmo grupo de valores de inicialização, chutes iniciais, e 'Guess File' podem dar resultados satisfatórios. Ou seja, um mesmo grupo de valores de inicialização e chutes iniciais deveriam funcionar para a simulação de uma faixa ampla de parâmetros e variáveis especificadas.

3.2. Cálculo das Correlações de Barros & Wolf

As correlações de Barros e Wolf, detalhadas no Capítulo 2 nas equações (2.9) – (2.12), são calculadas com a condutividade térmica, densidade, difusividade, massa molar, capacidade calorífica e viscosidade de cada estágio dentro de uma coluna. Na falta de dados experimentais, a maioria destes dados pode ser obtida por meio de simulações do mesmo sistema de destilação em simuladores como o Aspen Plus ou PRO/II, mas as correlações de Barros e Wolf neste trabalho são aplicadas como

eficiência na simulação realizada no EMSO, portanto o ideal é minimizar os dados externos ao EMSO e ao plugin VRTherm.

Dos dados necessários para poder obter as correlações de Barros e Wolf, o EMSO, por meio do VRTherm, fornece todos exceto difusividade, D . O cálculo da difusividade D , se é feito para as correlações de Barros & Wolf por estágio e por componente (equações (2.9) e (2.10) no Capítulo 2), precisa de dados que o EMSO não gera através do VRTherm para cada componente individual no estágio (mas o VRTherm gera os dados para as misturas), e o cálculo da difusividade D é consideravelmente mais complexo.

Ou seja, devido ao maior nível de complexidade para obter as correlações Barros & Wolf para componentes individuais por estágio e para minimizar a quantidade de parâmetros obtidos de programas externos ao EMSO, e porque evidência mostra que as correlações por estágio fornecem melhores resultados do que por componente por estágio (JUNQUEIRA, 2010), as correlações de Barros e Wolf deste trabalho são calculadas só por estágio e não por componente individual por estágio. Além disso, o cálculo das correlações de Barros & Wolf somente por estágio já dificulta a convergência da simulação. As Figuras 3-5 e 3-6 detalham este uso das correlações de Barros & Wolf no ambiente de programação do EMSO.

```

62      BW1(NS) as Real
63      (Brief=
64      "Efficiency for Each Tray",
65      Default=1);
66
67      BW2(NS) as Real
68      (Brief=
69      "Efficiency for Each Tray, for next iteration",
70      Default = 1);

```

Figura 3-5 Código de EMSO mostrando as correlações de Barros & Wolf como parte de um processo iterativo. Fonte: trabalho pessoal.

```

179 |      #"Valores Para Correlacoes Barros&Wolf"
180 |      for i in [1:NS] do
181 |          |
182 |          Cp(i) = PP.LiquidCp(T(i),P(i),xideal(i,:));
183 |          |
184 |          kc(i) = PP.LiquidThermalConductivity(T(i),P(i),xideal(i,:));
185 |          |
186 |          mu(i) = PP.LiquidViscosity(T(i),P(i),xideal(i,:));
187 |          |
188 |          rho(i) = PP.LiquidDensity(T(i),P(i),xideal(i,:));
189 |          |
190 |          MW(i,:) = PP.MolecularWeight;
191 |          |
192 |          BW2(i) = 0.1937272*(((kc(i,:)*rho(i,:)*Dif(i)*(MW(i,1)*xideal(i,1)
193 |              +MW(i,2)*xideal(i,2)+MW(i,3)*xideal(i,3)))
194 |              /((Cp(i,:)*mu(i,:)*mu(i,:)))^(-0.109588));
195 |          |
196 |      end

```

Figura 3-6 Código de EMSO que calcula as correlações de Barros & Wolf usando densidade, viscosidade, etc. Fonte: trabalho pessoal.

Na Figura 3-5, BW1 são as eficiências especificadas pelo usuário e BW2 são as novas eficiências calculadas através da simulação que usou BW1. Na Figura 3-6, a variável BW2 (ou seja, as eficiências que serão calculadas através da simulação prévia que usou BW1) é definida como a correlação de Barros & Wolf por estágio para uma coluna extrativa, como na equação (2.12), mas pode ser modificada para uma coluna convencional simplesmente modificando o código de BW2 para ser igual à equação (2.11). Esta figura, que mostra 'xideal' como parte da simulação, pode ser modificada para gerar valores de eficiência de vapor (para 'yideal'), que pode ser útil dependendo da simulação.

Mais detalhadamente, o código de EMSO na Figura 3-5 mostra BW1 e BW2, que são os nomes das variáveis das eficiências por estágio (de Barros & Wolf) definidas no modelo. 'Eficiências', plural, porque o processo de cálculo de eficiências por meio das correlações de Barros e Wolf é feito iterativamente, começando com uma primeira simulação de estágios de equilíbrio com eficiência ideal de 1 (ou 100%). A Figura 3-7 mostra estas eficiências no 'flowsheet'.

```

258 Column.BW1(1:32)=[
259 1,
260 0.4372,
261 1,
262 0.4598,0.4596,0.4595,0.4593,
263 0.4592,0.4590,0.4588,0.4586,
264 0.4584,0.4582,0.4579,0.4576,
265 0.4573,0.4570,0.4566,0.4562,
266 0.4557,0.4551,0.4545,0.4537,
267 1,
268 0.4488,0.4477,0.4460,
269 0.4435,0.4394,0.4327,
270 0.4288,
271 1];
272 |
273 Column.Dif(1:32) = [
274 3.62883E-09,3.62883E-09,
275 2.93867E-09,2.94167E-09,2.94127E-09,2.94073E-09,
276 2.9403E-09,2.94E-09,2.93993E-09,2.94007E-09,2.9405E-09,
277 2.9413E-09,2.9425E-09,2.94417E-09,2.9464E-09,2.9492E-09,
278 2.95263E-09,2.95683E-09,2.96183E-09,2.96777E-09,
279 2.97473E-09,2.98287E-09,2.99247E-09,3.13373E-09,
280 3.1472E-09,3.16683E-09,3.19357E-09,3.23E-09,
281 3.2802E-09,3.2802E-09,3.2802E-09,3.2802E-09]*['m^2/s'];

```

Figura 3-7 Código de EMSO mostrando eficiências e difusividades especificadas para cada estágio individual. Fonte: trabalho pessoal.

Pode-se ver na Figura 3-7 que as eficiências para todos os 32 estágios da coluna escritos dentro do Flowsheet do modelo como *Column.BW1(1:32)* não são 1 (só são 1 para o condensador, o refeedor, e as alimentações). Esta não é, então, a primeira iteração, porque *Column.BW(1:32)* já contém eficiências calculadas anteriormente. Na primeira iteração, os valores de BW1 devem ser inteiramente 1 para os 32 estágios (e se a intenção é a de obter resultados com 100% de eficiência, em equilíbrio, essa simulação é suficiente). A simulação em estado estacionário agora deve rodar e, através do código na Figura 3-6, o programa gera BW2, que são as eficiências por estágio individual que logo são implementadas em *Column.BW(1:32)* pelo usuário.

A planilha de Excel gerada pelo EMSO com os resultados da simulação da primeira iteração (com eficiência de 1) inclui as eficiências de Barros & Wolf individuais calculadas por estágio. O próximo passo para o usuário, mais detalhadamente, é copiar estas novas eficiências da planilha de Excel à seção BW1 no 'flowsheet', como na Figura 3-7. Como foi mencionado, essa figura mostra uma eficiência individual para cada estágio, com eficiências de 1 (ou seja, equilíbrio) para o refeedor e condensador, o que é, como escrevem JACIMOVIĆ et al. (2012), uma

simplificação da realidade, mas é usada como convenção e necessária para atingir convergência nas simulações deste trabalho. Além disso, eficiências de 1 são necessárias para os estágios de alimentações (na Figura 3-7, estes estágios são o 3 e o 24) porque foi encontrado, durante o desenvolvimento e teste do código para o cálculo das correlações de Barros & Wolf no EMSO, que a maioria das simulações não atingem convergência se os estágios de alimentação da coluna possuírem eficiências menores que 1. As simulações deste trabalho, portanto, sempre rodam com eficiência de 1 nos estágios de alimentação, embora não seja realista, ignorando o valor calculado pelas correlações de Barros & Wolf. Isto é feito com o objetivo de manter consistência através dos resultados neste trabalho e por motivos mais pragmáticos, especificamente o de atingir convergência consistentemente nas simulações.

Cada iteração subsequente utiliza as eficiências de Barros & Wolf calculadas na iteração anterior, substituindo os valores anteriores de BW1 da Figura 3-7, e o simulador ajusta todos os valores de mistura para o cálculo (densidade, viscosidade, etc., exceto difusividade, que é obtida externamente) junto com o processo atual, até que a diferença nas eficiências calculadas entre iterações seja o mais perto de 0. A tolerância utilizada neste trabalho não foi de uma diferença entre iterações de 0, foi de uma diferença máxima de 0,01, ou 1,0%. Para os resultados obtidos neste trabalho, não foram necessárias mais de 2 ou 3 iterações na grande maioria das simulações para estar dentro dessa tolerância.

Deve-se mencionar que a inclusão do cálculo das eficiências de Barros & Wolf dentro do modelo de destilação usado neste trabalho dificulta a convergência da simulação, fazendo necessário, às vezes, encontrar novos valores de inicialização para poder rodar a simulação. As dificuldades de convergência revelam-se mais comumente no cálculo de correlações de Barros & Wolf em colunas convencionais (usando a equação (2.11)), onde às vezes a convergência não pode ser atingida, mostrando, assim, uma das limitações do 'solver' do EMSO. As correlações ainda podem ser calculadas manualmente, usando exclusivamente dados externos (experimentais, de simuladores, etc.), mas a implementação das correlações dentro do EMSO é importante para este trabalho, portanto todo resultado que usa eficiências no Capítulo 4 calcula as correlações de Barros & Wolf com dados

produzidos pelo EMSO por meio do VRTherm, com a única exceção sendo a difusividade, D .

A Figura 3-7 mostra no Flowsheet do modelo, além das eficiências por estágio na coluna, o valor *Dif* definido individualmente por estágio. ‘Dif’, deste modelo de EMSO, é o nome de variável da difusividade, D . Como foi escrito, é importante minimizar a quantidade de dados obtidos de programas externos ao EMSO/VRTherm e de minimizar a complexidade deste processo para facilitar o mais possível a convergência do modelo no EMSO, porém a difusividade, D , deve ser calculada fora do EMSO porque o VRTherm não produz estes valores.

TAYLOR e KRISHNA (1993) e REID (1987) abordam esta estimativa das difusividades, para misturas binárias líquidas, através do uso da equação (3.1).

$$D = \mathfrak{D} \Gamma \quad (3.1)$$

Γ é definido como:

$$\Gamma = 1 + x_1 \frac{\delta \ln \gamma_1}{\delta x_1} \quad (3.2)$$

Na equação (3.1), D é a diffusividade Fick (m^2/s) da mistura e Γ é o fator de correção termodinâmico. \mathfrak{D} (m^2/s), a difusividade Maxwell-Stefan, é estimada com uma variedade de relações, mas REID (1987) sugere a equação de Vignes da seguinte forma (TAYLOR e KRISHNA, 1993, p.76):

$$\mathfrak{D} = (\mathfrak{D}_{12}^\circ)^{x_2} (\mathfrak{D}_{21}^\circ)^{x_1} \quad (3.3)$$

\mathfrak{D}_{12}° e \mathfrak{D}_{21}° são difusividades de soluções líquidas diluídas. Em \mathfrak{D}_{12}° , por convenção, 1 é o soluto e 2 é o solvente. \mathfrak{D}_{12}° junto com \mathfrak{D}_{21}° podem ser estimados com o método da equação Wilke-Chang (que é uma modificação empírica da relação Stokes-Einstein), também citado por BARROS (1997):

$$\mathfrak{D}_{12}^\circ = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\Phi_2 M_2)^{1/2} T}{\mu_2 V_1^{0.6}} \quad (3.4)$$

$$D_{21}^{\circ} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\Phi_1 M_1)^{1/2} T}{\mu_1 V_2^{0.6}} \quad (3.5)$$

Onde D_{12}° é novamente a difusividade do componente 1 presente em concentrações infinitamente diluídas, dissolvido no componente 2, M_2 é a massa molar do solvente (g/mol), T a temperatura (K), μ a viscosidade (cP) do solvente puro e Φ é o fator de associação do solvente, que pode ser obtido na Tabela 3-1. Note-se que, em alguns outros trabalhos, o fator de associação para água é 2,6, que é o valor sugerido por Wilke e Chang, mas o valor de 2,26 (como na Tabela 3-1) demonstrou melhores resultados (Hayduk e Laudie, 1974). V_1 é o volume líquido molar do componente 1 à temperatura normal de ebulição.

Tabela 3-1 Fatores de associação do solvente (TAYLOR e KRISHNA, 1993).

Água	Metanol	Etanol	Outros Solventes
2,26	1,9	1,5	1

Γ , o fator de correção termodinâmico, relaciona as difusões de Fick (D) e Maxwell-Stefan (\mathcal{D}). A equação do modelo NRTL para sistemas binários pode ser utilizada para estimar o fator de correção termodinâmico com os dados compilados por GMEHLING et al (1981). Isto, que requer amplo detalhe, pode ser encontrado no Apêndice D de TAYLOR e KRISHNA (1993).

A estimativa manual do fator de correção termodinâmico para obter D é um processo complexo e propenso a erros devido, em parte, ao fato de que os dados em si são aproximações. Para a estimativa das difusividades para sistemas multicomponentes, Taylor e Krishna relatam um processo relacionado ao processo descrito aqui, mas consideravelmente mais complexo. Portanto, para os resultados mostrados neste trabalho, o Aspen Plus, que também faz as estimativas das difusividades através da equação de Wilke-Chang, fornece todos as difusividades usadas para os cálculos das correlações de Barros & Wolf. Isto é consistente com o trabalho de JUNQUEIRA (2010), o qual usou difusividades calculadas pelo Aspen Plus no cálculo das correlações de Barros & Wolf e obteve, usando estas correlações, resultados favoráveis, que são aqueles resultados muito semelhantes aos resultados de simulações feitas com modelagem de estágios de não-equilíbrio.

Uma possível implementação futura de métodos de estimativa de difusividades no EMSO pode ser feita encontrando uma correlação ou uma tendência que vincula a difusividade com algum parâmetro ou variável de operação, como na Figura 3-8, para criar uma equação baseada nestes dados ou uma base de dados com um interpolador para uma variedade de colunas e parâmetros operacionais.

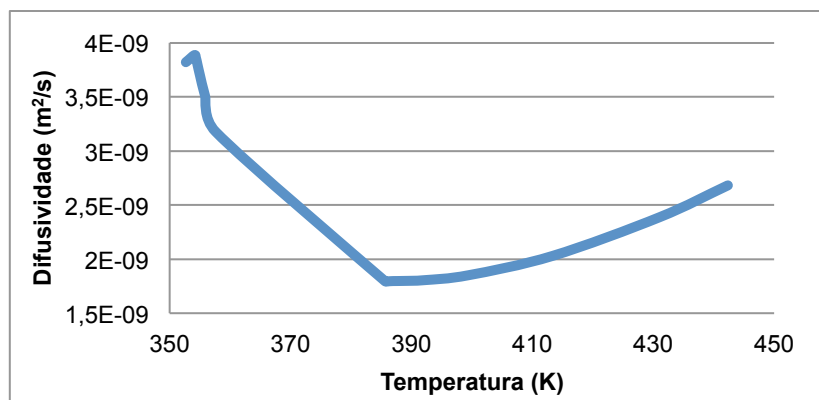


Figura 3-8 Difusividade vs Temperatura.

Na Figura 3-8, pode-se ver, para a coluna do Capítulo 4 detalhada na Tabela 4-4, com razão de refluxo de 2, um exemplo de uma possível tendência da difusividade (obtida do Aspen Plus) com a temperatura, onde o ângulo perto de 390 K na abscissa da curva é no estágio de alimentação, mostrando tendências relacionadas à temperatura divididas ou possivelmente definidas pelo estágio de alimentação.

3.3. Conclusões

Para obter resultados em estado estacionário, o código usado para a simulação do modelo precisa de chutes iniciais, os quais são gerados por uma simulação dinâmica rodada previamente. A simulação dinâmica precisa de valores de inicialização específicos para cada sistema simulado e estes valores são determinados através de tentativa e erro, pois alguns grupos de valores de inicialização funcionam apenas para um sistema específico, outros funcionam para uma faixa de parâmetros dentro do sistema, e outros nunca funcionam para o sistema. O processo para obter resultados em estado estacionário, usando o código do modelo utilizado durante este trabalho, é um processo de vários passos que precisa primeiro de uma simulação dinâmica. O cálculo e uso das correlações de Barros & Wolf é feito quase completamente dentro da simulação de EMSO. Todos os valores necessários para o cálculo das correlações de Barros & Wolf são obtidos no EMSO exceto a difusividade, que é obtida do Aspen Plus.

4. Resultados e Discussões

4.1. Introdução

O Aspen Plus, da mesma maneira que o HYSIS e o PRO/II, é um software comumente usado na indústria, o que significa que é confiável na simulação e projeção de processos industriais, devendo, no entanto, sempre se ter uma análise crítica dos resultados. O Aspen Plus e o EMSO têm a distinção de serem dois tipos de software que diferem em sua filosofia—o EMSO é livre de custo— mas, da mesma maneira, compartilham o propósito final e potencialmente fazem o mesmo trabalho. Especificamente, a simulação de colunas de destilação convencional e extrativa.

Qualquer simulação feita no EMSO depende de duas coisas: o plug-in VRTherm e o modelo sendo utilizado. O VRTherm funciona independentemente do usuário e, sendo uma “caixa preta”, está fora do controle do usuário. Portanto, o controle está na modelagem, algo que pode ser propenso a produzir resultados com discrepâncias se não for verificado com dados experimentais ou substantiados com simulações similares que fornecem resultados similares, mas produzidos por um simulador com um banco de dados já bem consolidado.

Este capítulo tem como objetivo apresentar resultados de simulações de destilação obtidos no EMSO, abordando a destilação extrativa, onde o principal objetivo é determinar se o uso do solvente (etilenoglicol) em destilação extrativa simulada no EMSO pode quebrar o azeótropo formado pela mistura etanol-água, demonstrando a potencialidade do EMSO em simular processos de destilação não ideais, e determinar se o EMSO é capaz de simular adequadamente a desidratação de etanol e a separação da mistura água + etilenoglicol. O foco destes resultados do EMSO está na comparação com resultados produzidos pelo Aspen Plus, avaliando, assim, a semelhança dos resultados produzidos pelo modelo do EMSO em iguais condições.

4.2. Destilação Simplificada no EMSO

No EMSO, pode-se programar um modelo com todas as equações MESH necessárias para rodar a simulação e simplificações para testar se funciona como deve funcionar. Ou seja, um modelo rigoroso de destilação (sem ser tão complexo como um modelo de estágios de não-equilíbrio) tende a não ter simplificações que restringem os processos termodinâmicos ocorrendo em cada estágio da coluna, porém, para este trabalho foi útil, como simulação inicial para implementar equações MESH no EMSO, programar um modelo simplificado (ou seja, ideal) de destilação utilizando as equações MESH para depois determinar, em um modelo MESH posterior mais rigoroso (ou seja, usando a termodinâmica do VRTherm) e sem as simplificações, se os modelos se comportam como é esperado.

Mais especificamente, um modelo simplificado onde os modelos da fase líquida e da fase vapor são ideais fornece resultados não necessariamente realistas, como, por exemplo, uma coluna de destilação convencional que pode obter etanol anidro como produto destilado.

Para esta simulação inicial, foi utilizado o código do trabalho de RICHTER (2011), que tem 05 modelos com diferentes níveis de simplificações, cada um mais rigoroso do que o anterior:

- 1) O primeiro modelo utiliza a suposição de que a volatilidade relativa entre os componentes da mistura não varia ao longo do processo de destilação e que as vazões molares de líquido e vapor no interior da coluna se mantêm constantes. Pela primeira simplificação, esse modelo não é útil para o conceito de destilação extrativa, e também para azeótropos em geral.
- 2) A constante de equilíbrio é calculada assumindo que a fase vapor comporta-se como gás ideal e a fase líquida como solução ideal.
- 3) Igual ao modelo anterior, só que com cálculo rigoroso das constantes de equilíbrio. Desde aqui se utiliza o plugin VRTherm no EMSO.
- 4) Não utiliza a simplificação de vazões molares constantes, então tem balanço de energia e balanço de massa global por estágio.
- 5) Igual ao modelo 4, só que com eficiências de Murphree.

O código de EMSO para os modelos 3, 4 e 5 (o 4 e 5 sendo rigorosos e não simplificados) mostrou consistentemente dificuldade na convergência, o que levou ao uso do modelo 2 como “modelo simplificado” para esta seção.

Esta simulação foi feita para verificar se as simplificações do modelo de destilação no EMSO produzem resultados não-realistas mas esperados devido às simplificações (ou seja, foi feita uma análise crítica do modelo). Resultados pertinentes são mostrados na Figura 4-1, onde RR é a razão de refluxo e o primeiro estágio é o condensador e o último estágio é o refeedor.

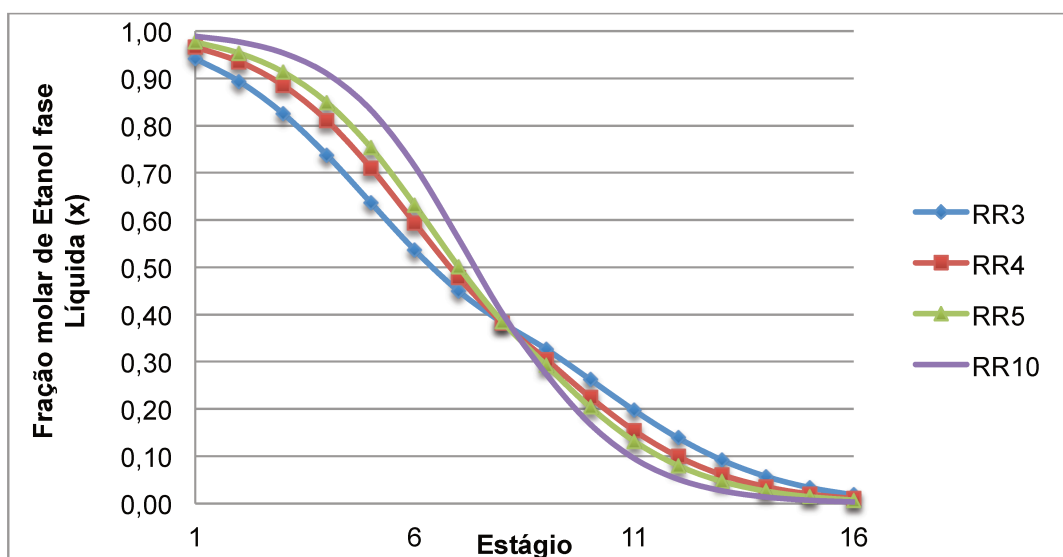


Figura 4-1 Destilação convencional da mistura água etanol com varias razões de refluxo.

Deve-se observar que o EMSO fornece os resultados da Figura 4-1 para a faixa de razões de refluxo (RR) escolhidas especificamente para esta simulação, mostrando a destilação convencional da mistura binária azeotrópica etanol-água produzindo etanol com pureza de pelo menos 95% (em base molar), assim ignorando a existência do azeótropo. Novamente, isto não é possível na realidade em condições operacionais realistas para destilação convencional e precisaria de algum processo específico de desidratação, como destilação azeotrópica ou extrativa, mas o modelo simplificado do EMSO produziu resultados consistentes com as simplificações, assim demonstrando que as equações MESH, pelo menos, podem ser simuladas no EMSO.

4.3. Destilação Rigorosa no EMSO

O próximo passo é simular um processo de destilação rigorosa, com o condensador considerado como primeiro estágio e o refeedor como último estágio. Começando com esta seção, todos os dados foram simulados, como foi mencionado no Capítulo 3, com uma versão modificada do código desenvolvido por Soares (obtida por comunicação pessoal, 2014). Tirando as simplificações da seção 4.2 e usando UNIFAC para o cálculo dos coeficientes de atividade e Redlich-Kwong para o cálculo do coeficiente de fugacidade da fase vapor (como foi explicado no capítulo 3, UNIFAC é o modelo termodinâmico disponível no EMSO, que não tem outras opções, como NRTL), o próximo passo é simular casos mais realistas em colunas de destilação convencional e extrativa no EMSO, sem, ainda, serem considerados os casos do processo completo de destilação extrativa, o foco de este trabalho (ou seja, sem a mistura água-etilenoglicol ou etanol-água-etilenoglicol) para certificar que o modelo de destilação usado no EMSO não é limitado somente para um sistema ou grupo de componentes. O foco através das próximas seções é a comparação gráfica de perfis (de variáveis de operação como temperatura, por exemplo) das colunas simuladas no EMSO com simulações de Aspen Plus, pois o Aspen Plus é amplamente usado em indústria e pesquisa.

Como primeira tentativa, foi escolhida uma destilação simples sem azeótropo—a mistura metanol-água—em uma coluna de destilação convencional, especificada na Tabela 4-1. As Figuras 4-2a e 4-2b, os resultados das simulações da Tabela 4-1, mostram similaridade entre os resultados do EMSO e do Aspen Plus.

Tabela 4-1 Coluna de destilação convencional

Parâmetro	Coluna Convencional
Número de Estágios	24
Estágio de Alimentação	12
Razão de Refluxo [RR]	3
Vazão Alimentação (kmol/h)	100
Temperatura (K) \ Pressão (atm)	337,0 \ 1,0
Frações: Metanol	0,4
Água	0,6
Pressão no Estágio 1 (atm)	1
Queda de pressão por estágio (kPa)	0,01

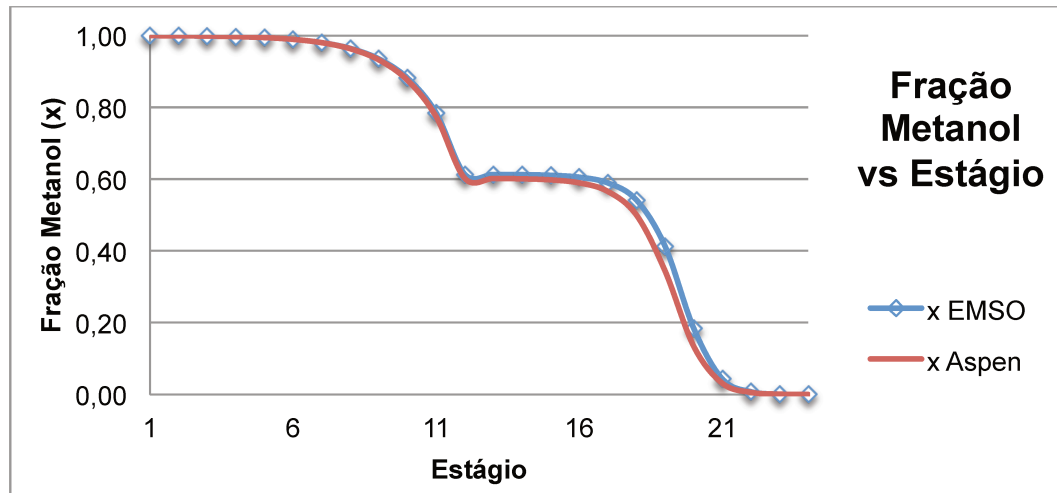


Figura 4-2a Fração molar de líquido de metanol em cada Estágio.

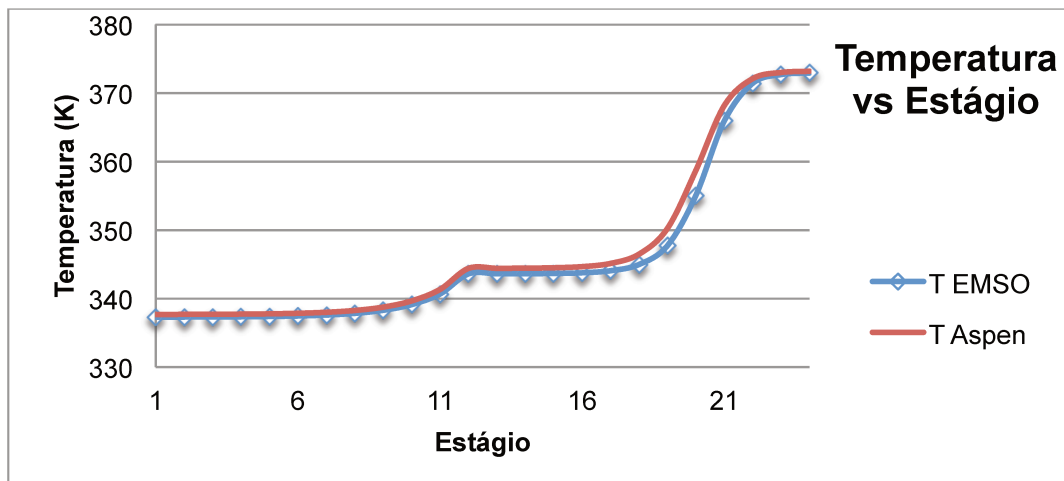


Figura 4-2b Temperatura em cada Estágio.

A Tabela 4-2 detalha uma destilação convencional de um sistema ternário e as Figuras 4-3a e 4-3b mostram o resultado da simulação de essa destilação.

Tabela 4-2 Coluna de destilação convencional

Parâmetro	Coluna Convencional
Número de Estágios	24
Estágio de Alimentação	12
Razão de Refluxo [RR]	2,4
Vazão Alimentação (kmol/h)	100
Temperatura (K) \ Pressão (atm)	309,0 \ 1,0
Frações: n-Pentano	0,3
n-Hexano	0,3
n-Heptano	0,4
Pressão no Estágio 1 (atm)	1
Queda de pressão por estágio (kPa)	0,01

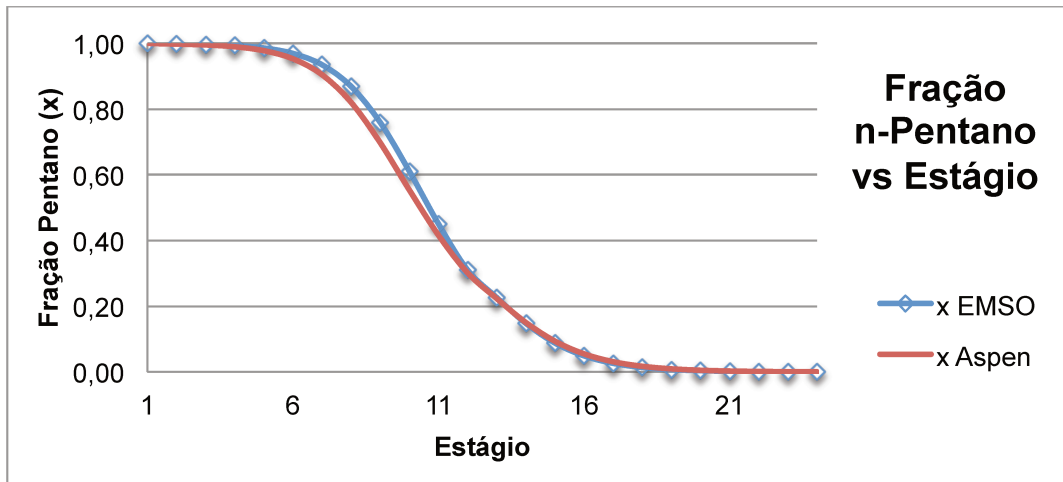


Figura 4-3a Fração molar de líquido de *n*-pentano em cada Estágio.

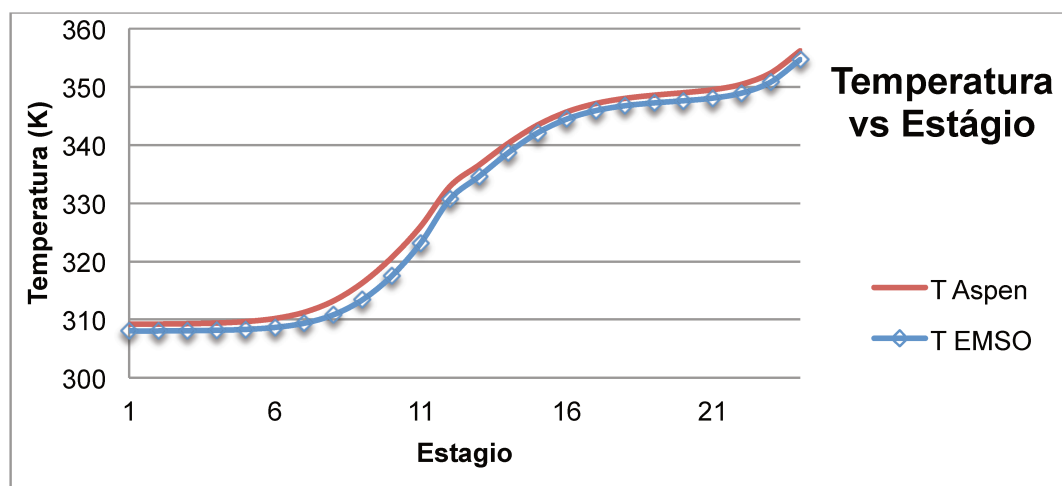


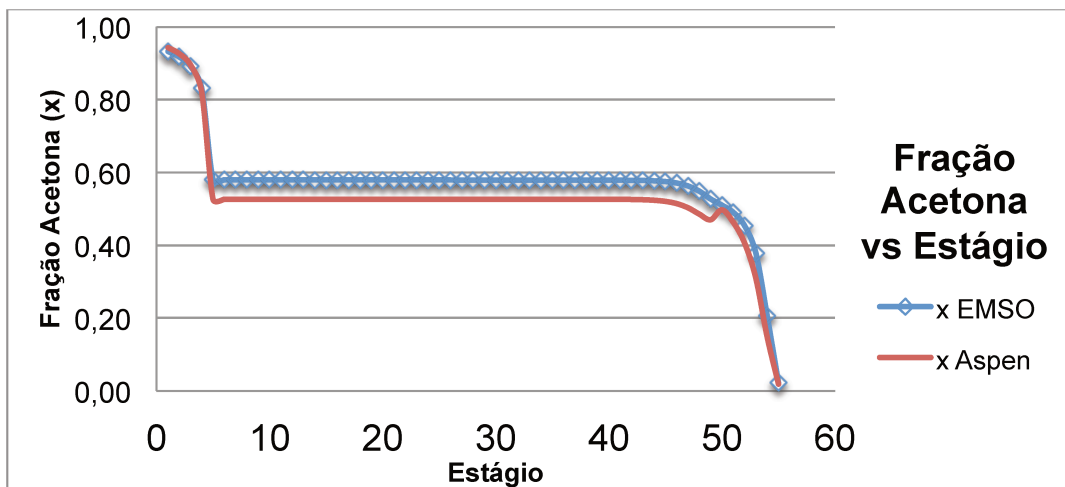
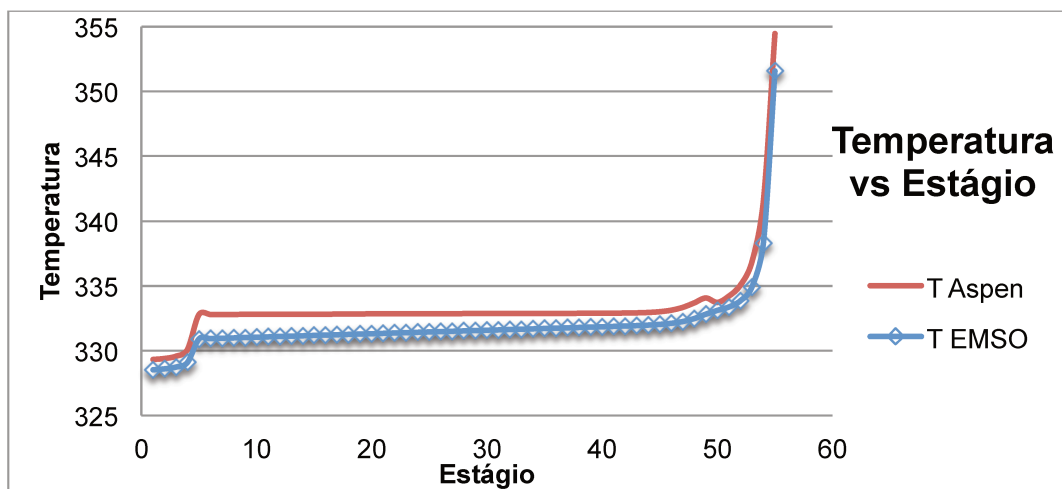
Figura 4-3b Temperatura em cada Estágio.

A Figura 4-3a acima mostra o produto destilado da coluna—*n*-pentano—saindo pelo topo com uma pureza de 99,9%. Este resultado é igual para o EMSO e para o Aspen Plus, ambos simuladores utilizando o método UNIFAC para a fase líquida e Redlich-Kwong para a fase vapor. A Figura 4-3b mostra as mesmas semelhanças para a mesma simulação, mas na temperatura da coluna. Ambas as figuras mostram pequenas divergências entre os dois simuladores, consistentes com os resultados das Figuras 4-2a e 4-2b, mas a semelhança dos dois grupos de resultados é dominante para esta simulação.

A Tabela 4-3 mostra um sistema não ideal próprio da destilação extrativa: a separação do sistema azeotrópico acetona-metanol, usando água como solvente, e as Figura 4-4a e 4-4b são os resultados da simulação da Tabela 4-3..

Tabela 4-3 Coluna de destilação extrativa

Parâmetro	Coluna Extrativa
Numero de Estágios	55
Estágio de Alimentação	50
Estágio de Alimentação (Solvente)	5
Razão de Refluxo	5
Vazão Alimentação (kmol/h)	100
Temperatura (K) \ Pressão (atm)	293 \ 1,1
Frações: Acetona	0,75
Metanol	0,25
Alimentação do Solvente (Água) (kmol/h)	200
Temperatura (K) \ Pressão (atm)	329 \ 1,05
Pressão no Estágio 1 (kPa)	101,3
Queda de pressão por estágio (kPa)	0,01

**Figura 4-4a** Fração molar de líquido de acetona em cada Estágio.**Figura 4-4b** Temperatura em cada Estágio.

A Tabela 4-3 especifica a coluna de destilação extrativa da mistura acetona-metanol—componentes que formam um azeótropo na mistura binária com aproximadamente 80% (mol) acetona (HORSLEY, 1973; LIDE, 2003)— com água como solvente com o propósito de determinar se o EMSO simula com sucesso a destilação extrativa de uma mistura azeotrópica além de etanol-água. As Figuras 4-4a e 4-4b mostram que, como na anterior simulação de destilação convencional (as especificações detalhadas na Tabela 4-2), os resultados são similares entre o Aspen Plus e o EMSO.

A Figura 4-4a mostra o sucesso da destilação extrativa, onde a simulação produz um destilado de 93% (mol) acetona no EMSO e 94% (mol) acetona no Aspen Plus, quebrando, assim, o azeótropo. Com essa pureza de produto destilado, este não é um sistema otimizado ou um sistema que fornece boa separação para um processo real, mas o propósito de quebrar o azeótropo através da destilação extrativa é cumprido.

O notável é que, da mesma maneira do que nos resultados anteriores de destilação convencional, os resultados do Aspen Plus e EMSO para este sistema de destilação extrativa divergem apenas levemente, especialmente nos estágios abaixo da alimentação da mistura azeotrópica e acima da alimentação do solvente. Não obstante, a divergência entre as alimentações é razoável, mas deve-se levar em consideração este resultado nas simulações de destilação extrativa na próxima seção— onde o azeótropo é etanol-água—para determinar se estas discrepâncias são consistentes entre os simuladores.

4.4. Destilação Extrativa e Convencional no EMSO Para a Mistura Etanol-Água com Etilenoglicol como Solvente

4.4.1. Resultados da Coluna de Destilação Convencional

As Figuras 4-A1 e 4-A2 (que têm uma numeração diferente porque formam um grupo com as figuras 4-B1 e 4-B2 que vêm depois neste capítulo, mas estão separadas por muitas páginas para ter numeração “a,b...c,d”), são uma avaliação dos modelos e métodos termodinâmicos em uma coluna convencional no EMSO e Aspen Plus, usando destilação com modelagem de estágios de equilíbrio. Como foi mencionado, o EMSO conta apenas com UNIFAC como modelo termodinâmico rigoroso e na comparação com os resultados do EMSO com os resultados do Aspen Plus—que conta com uma variedade de modelos/métodos termodinâmicos, como UNIFAC e NRTL—é necessário determinar se os diferentes modelos termodinâmicos produzem resultados semelhantes, especialmente UNIFAC no Aspen Plus, que é o método utilizado neste trabalho para manter consistência com a utilização de UNIFAC no EMSO.

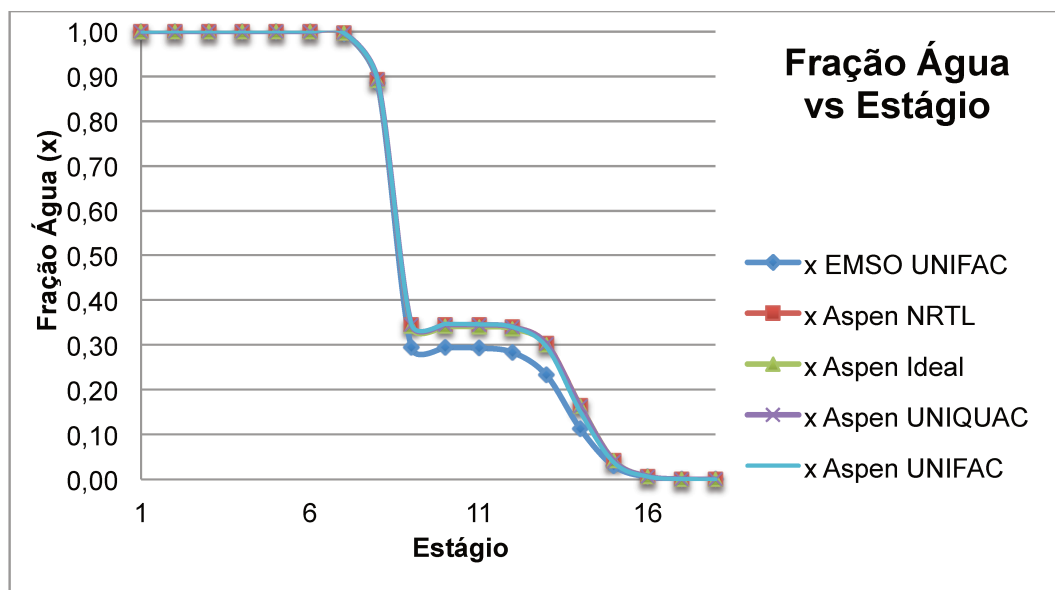


Figura 4-A1 Fração molar líquida de água por estágio em destilação convencional. Comparação de modelos e métodos termodinâmicos.

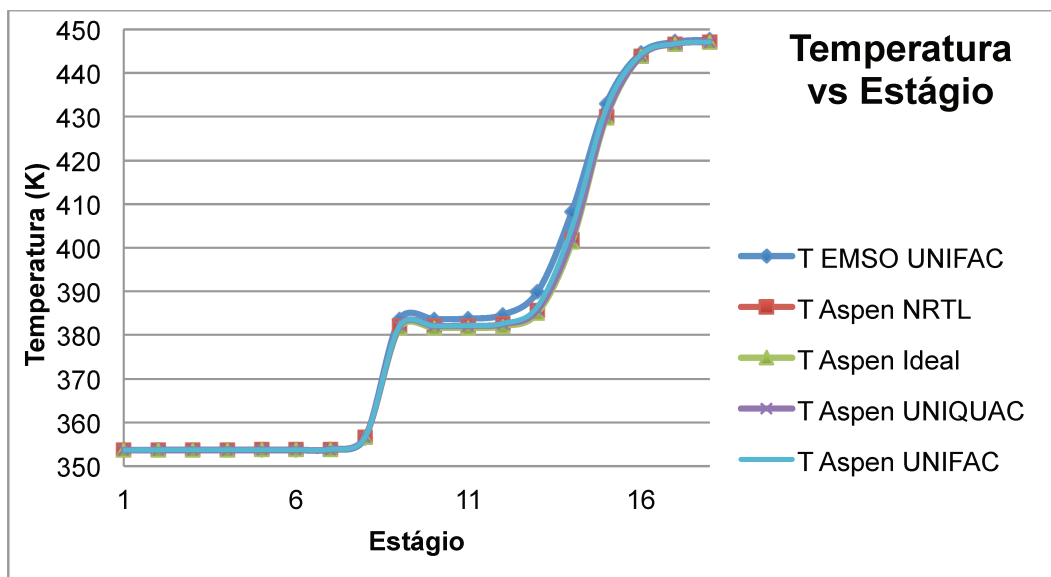


Figura 4-A2 Temperatura por estágio em destilação convencional. Comparação de modelos e métodos termodinâmicos.

As Figuras 4-A1 e 4-A2 mostram, usando os dados da Tabela 4-4 (que detalha a coluna que atua como fundamento para todas as colunas de destilação convencional nesta seção), se os perfis da fração líquida de água e de temperatura entre o EMSO e Aspen Plus—usando UNIFAC, NRTL ou UNIQUAC—são comparáveis entre o EMSO e o Aspen Plus. Isto significa que UNIFAC no EMSO, através do software VRTherm, deveria produzir, em geral para os resultados desta seção, resultados comparáveis com a mesma coluna no Aspen Plus. Os resultados ao longo deste capítulo irão determinar, na sua consistência ou divergência entre ambos os simuladores, se o EMSO requer de algum outro modelo termodinâmico para obter resultados similares aos resultados do Aspen Plus.

A maior diferença entre estes resultados pode ser visto na Figura 4-A1, onde a diferença entre a fração de água da simulação UNIFAC no EMSO e da simulação UNIFAC/UNIQUAC/NRTL do Aspen Plus têm um máximo de 0,06 e só em uma faixa na parte inferior da coluna, não nos extremos. A Figura 4-A2 mostra ainda menos diferença entre o Aspen Plus e o EMSO para a destilação convencional, que é um contraste com os resultados das Figuras 4-B1 e 4-B2 (visíveis mais adiante, na seção de destilação extrativa), que mostram a mesma comparação, mas para colunas extrativas. Deve-se notar que, nas Figuras 4-A1 e 4-A2 acima, até o resultado Ideal do Aspen Plus se assemelha às simulações com modelos termodinâmicos, mas nas Figuras 4-B1 e 4-B2 na seção de destilação extrativa o

resultado ideal tem uma grande diferença com os resultados com modelos termodinâmicos. A destilação extrativa é, devido ao azeótropo água-etanol, não-ideal.

Para toda simulação neste capítulo, todos parâmetros e variáveis especificados no EMSO são iguais no Aspen Plus. O objetivo é simular o processo de destilação extrativa, mas os primeiros grupos de simulações são da coluna convencional de recuperação, onde a separação é entre água e etilenoglicol. A coluna de recuperação é mostrada primeiro porque a destilação convencional é mais simples do que a destilação extrativa. As especificações da primeira coluna de recuperação, com 18 Estágios, são detalhadas na Tabela 4-4 e os resultados nas Figuras 4-5a até 4-5j, variando a razão de refluxo (RR). As Tabelas 4-5 e 4-6 também mostram resultados da simulação da Tabela 4-4. A razão de refluxo e a vazão do produto de fundo são as variáveis especificadas (ou seja, especificadas pelo usuário em cada simulação, variando somente a razão de refluxo) nos simuladores. A coluna da Tabela 4-4, especificamente a iteração com razão de refluxo de 0,38, é baseada em uma coluna da dissertação de JUNQUEIRA (2010).

Tabela 4-4 Coluna convencional de 18 estágios

Parâmetro	Coluna Convencional
Número de Estágios	18
Estágio de Alimentação	9
Razão de Refluxo [RR]	0,33 \ 0,38 \ 0,8 \ 1,2 \ 2,0
Vazão Alimentação (kmol/h)	219,148
Temperatura (K) \ Pressão (atm)	412,4 \ 1
Frações:	
Água	0,27
Etilenoglicol	0,73
Pressão no Estágio 1 (atm)	0,48
Queda de pressão por estágio (kPa)	0,01

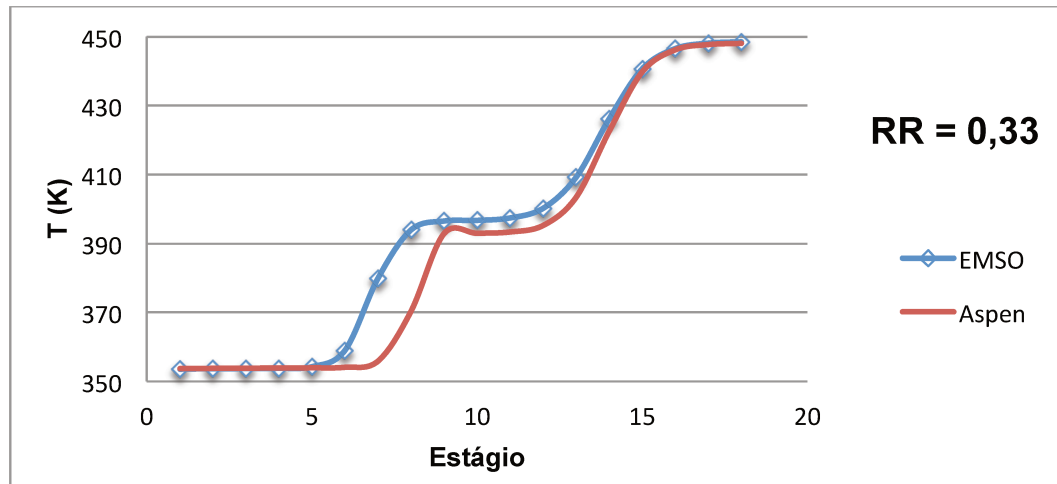


Figura 4-5a Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-4

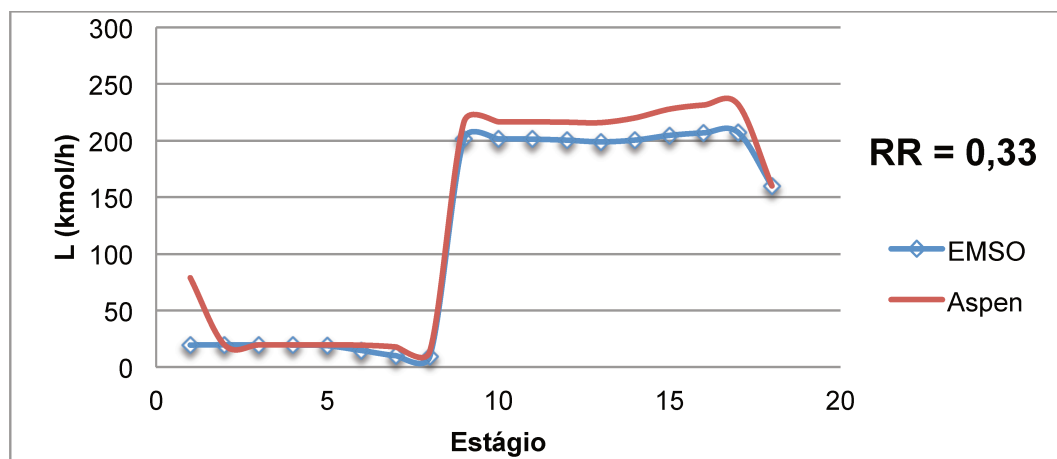


Figura 4-5b Resultados da vazão de líquido na coluna vs Estágio do sistema da Tabela 4-4

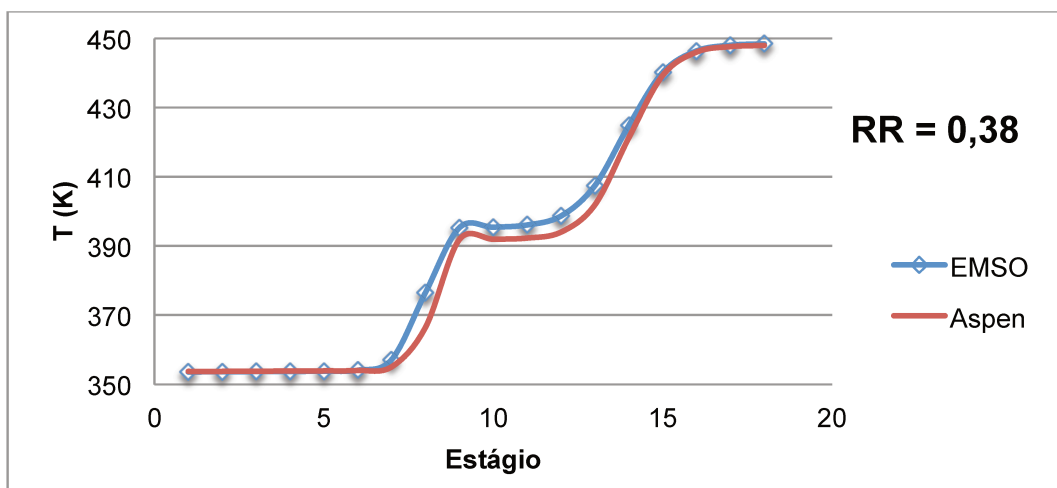


Figura 4-5c Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-4

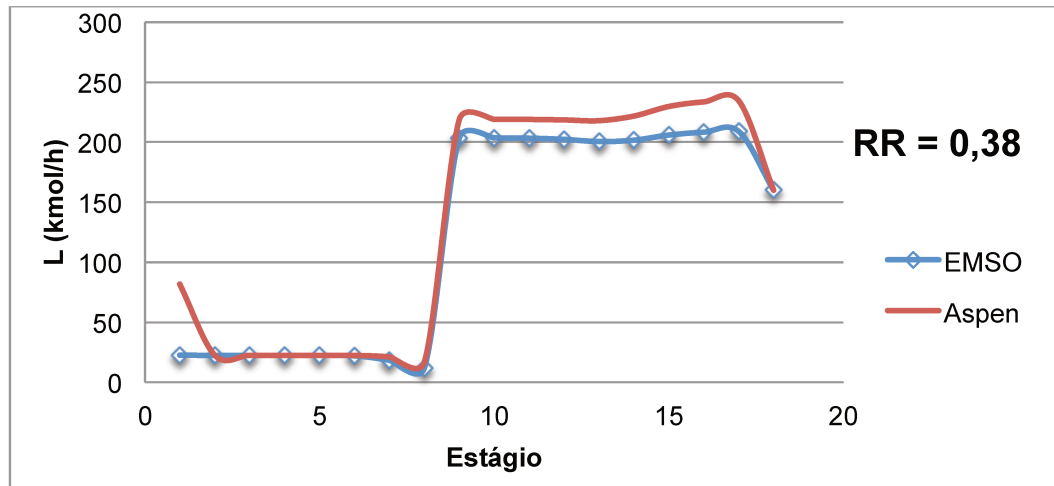


Figura 4-5d Resultados da vazão de líquido na coluna vs Estágio do sistema da Tabela 4-4

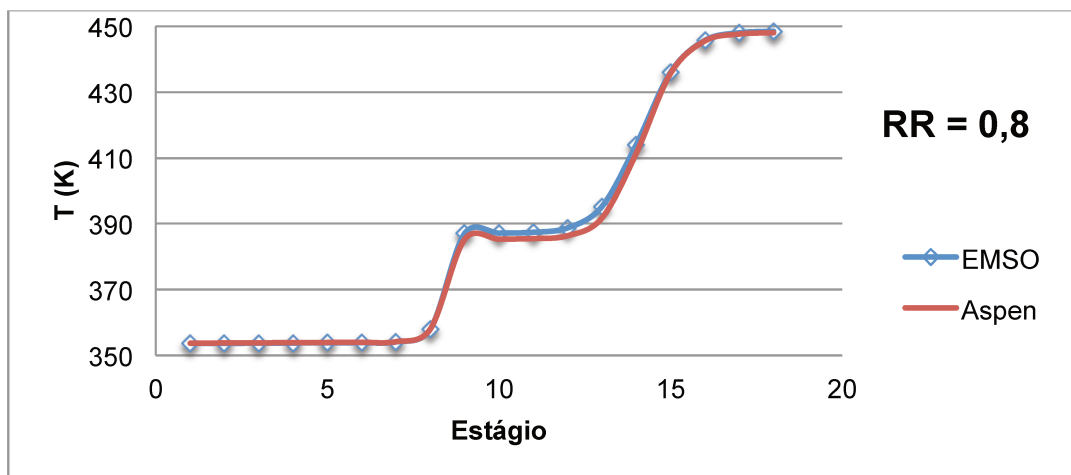


Figura 4-5e Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-4

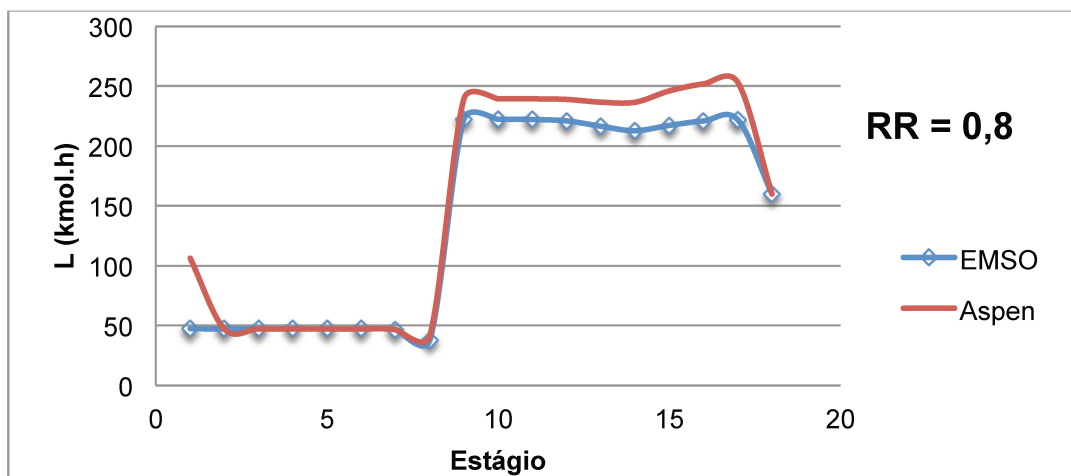


Figura 4-5f Resultados da vazão de líquido na coluna vs Estágio do sistema da Tabela 4-4

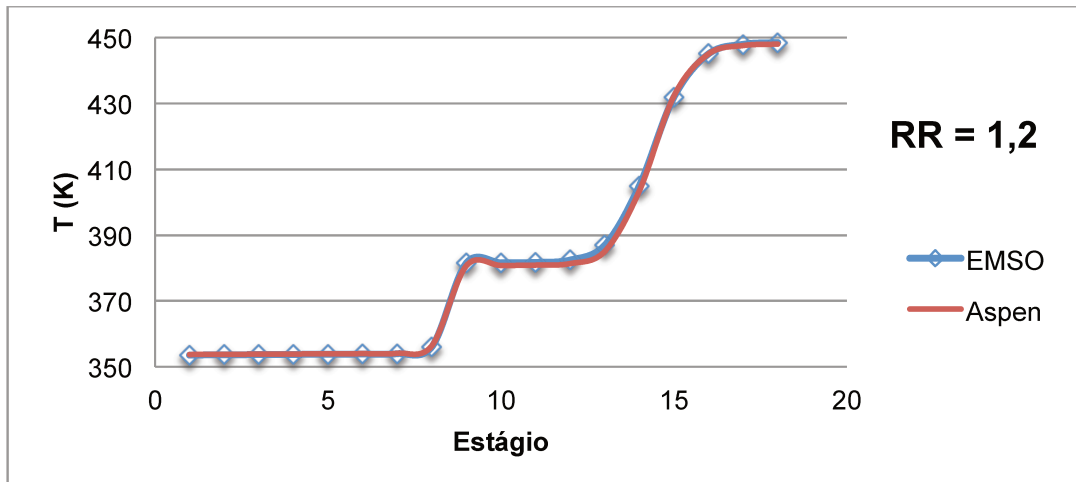


Figura 4-5g Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-4

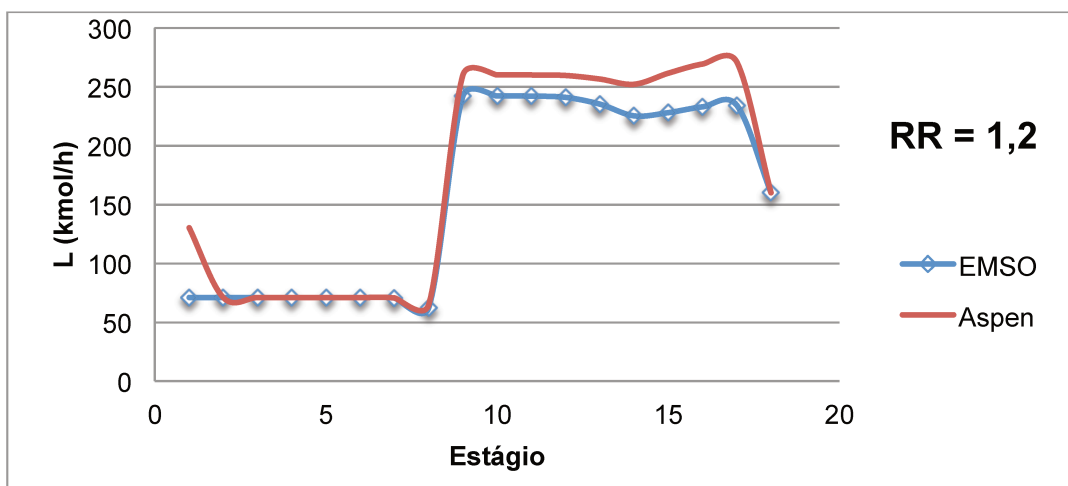


Figura 4-5h Resultados da vazão de líquido na coluna vs Estágio do sistema da Tabela 4-4

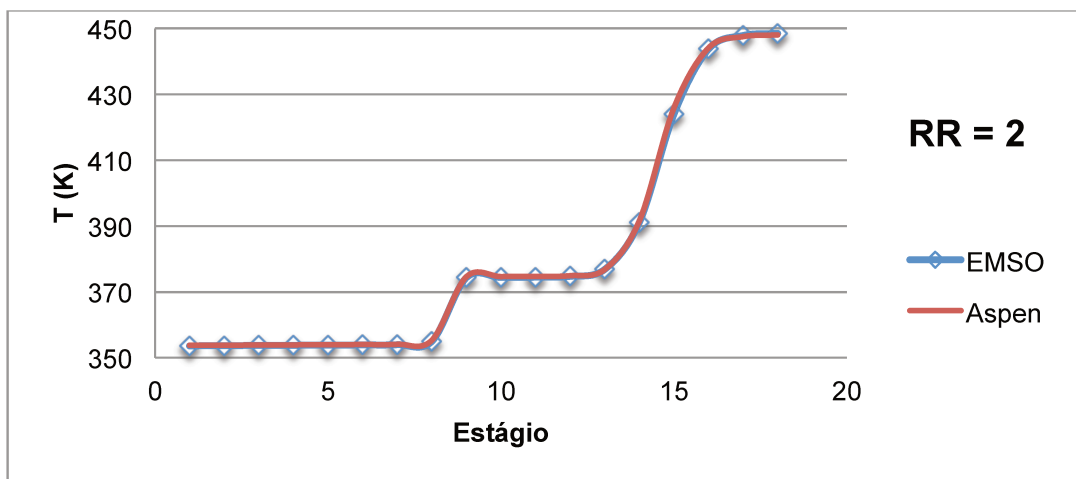


Figura 4-5i Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-4

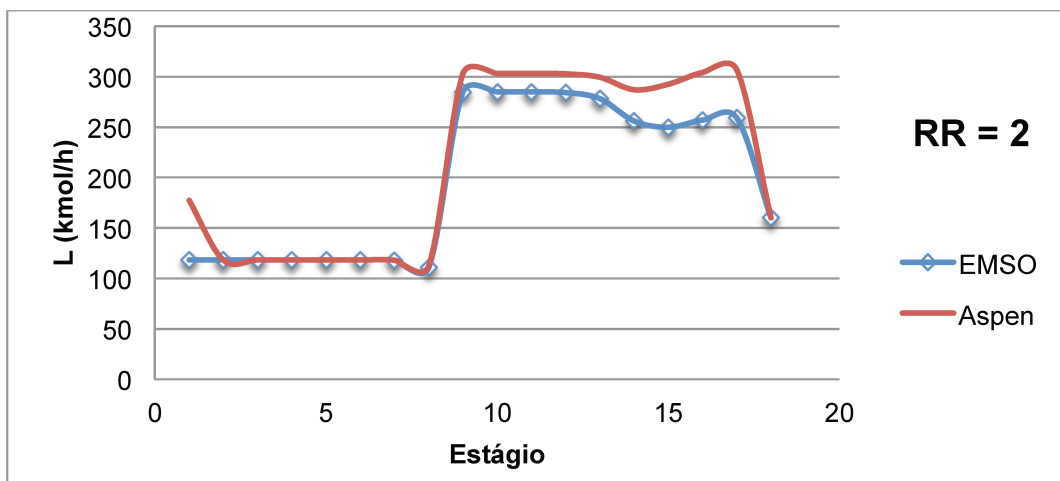


Figura 4-5j Resultados da vazão de líquido na coluna vs Estágio do sistema da Tabela 4-4

As Figuras 4-5a até 4-5j mostram um padrão que marca uma pequena diferença entre o EMSO e o Aspen Plus que não pôde ser observada na seção 4.3 deste capítulo porque não havia a variação nas razões de refluxo. As Figuras 4-5a,c,e,g,i que mostram variação de temperatura através da coluna seguem um padrão de boa concordância, exceto para a menor a razão de refluxo, onde uma maior diferença entre os resultados de temperatura do Aspen Plus e do EMSO foi observada. No estágio 7 da Figura 4-5a, que tem a menor razão de refluxo, a diferença entre as simulações chega até 15 Kelvin, enquanto que na Figura 4-5i, a figura com a maior razão de refluxo, as temperaturas através da coluna são praticamente idênticas em toda parte das duas simulações. As Figuras 4-5b até 4-5j mostram, de uma maneira muito menos acentuada, o fenômeno inverso. Ou seja, quanto menor a razão de refluxo, menor a diferença entre as simulações (de L, a vazão de líquido saindo de cada Estágio), embora estas diferenças com as razões de refluxo sejam mais sutis do que a diferença das temperaturas. Uma pequena diferença entre as duas simulações, seja na temperatura ou no líquido saindo do estágio, existe em todo caso.

O modelo do EMSO define a vazão do líquido descendente do primeiro estágio como $L(1) = RR * D$. Ou seja, a vazão líquida a L do primeiro estágio é igual à razão de refluxo multiplicado pela vazão do destilado. Por exemplo, para a Figura 4-5h, o cálculo seria $L(1) = (1,2) * (219,148 * 0,27)$, onde 1,2 é a razão de refluxo e $(219,148 * 0,27)$ é vazão total de água alimentada à coluna, porque 27% da alimentação total, 219,148 kmol/h, é água e o 73% é etilenoglicol, o qual é a

especificação desejada e especificada pelo usuário para estes resultados. O EMSO calcula, usando o balanço material global $F = D + B$, onde F é a vazão de alimentação, B a vazão do produto de fundo, e D a vazão do produto destilado. Esse cálculo fornece o resultado $L(1) = 71 \text{ kmol/h}$, o que pode se ver precisamente representado na Figura 4-5h, na curva do EMSO. Por outro lado, no mesmo gráfico 4-5h, o método de cálculo do modelo de colunas de destilação de Radfrac no Aspen Plus fornece uma vazão de líquido L descendo do primeiro estágio de $L(1) = 130 \text{ kmol/h}$, que é a quantidade exata de vapor ascendendo do segundo estágio até o primeiro estágio, o qual, no Aspen Plus, é modelado diferentemente, como um tambor de refluxo e possivelmente também um ‘splitter’ dividindo o líquido descendo. As diferenças nos topos das colunas entre ambos os simuladores são notáveis, não obstante. A forma de cálculo do modelo no EMSO fornece resultados semelhantes em comparação com as colunas de destilação RadFrac no Aspen Plus. Isto pode-se ver através do resto das colunas, e especificamente, nas frações molares dos produtos do topo e do fundo e nas cargas dos refeedores e condensadores (como pode se ver na Tabela 4-5 e em todos os resultados posteriores em este trabalho). Portanto, esta diferença de L no topo das colunas não tem importância apreciável no processo.

É demonstrado, nas figuras anteriores, que a variação da razão de refluxo tem um efeito significativo dentro da coluna quando a mesma simulação é comparada entre o Aspen Plus e EMSO. As seguintes tabelas, Tabelas 4-5 e 4-6, também são resultados das simulações da coluna detalhada na Tabela 4-4.

Tabela 4-5 Fração Mol de Etilenoglicol no Fundo

RR	EMSO	Aspen
0,33	0,9999	0,993
0,38	0,9999	0,998
0,8	0,9999	0,999
1,2	0,9999	0,995
2	0,9999	0,977

Tabela 4-6 Carga Refereedor (kW)

RR	EMSO	Aspen
0,33	1091,21	1112,00
0,38	1126,57	1146,25
0,8	1423,58	1433,93
1,2	1706,45	1707,91
2	2272,19	2255,87

A Tabela 4-5 mostra que, para toda razão de refluxo simulada, a separação foi boa para ambas as simulações, produzindo uma alta pureza de etilenoglicol saindo do

fundo, mas a leve diferença entre os simuladores também existe aqui e é um pouco maior com razões de refluxo maiores, onde o EMSO fornece etilenoglicol 99,9% puro e o Aspen 97,7% puro, uma diferença que pode ser significativa quando a especificação de etilenoglicol precisa de alta pureza no reciclo do solvente. Por outro lado, a Tabela 4-6 mostra que a carga de refeedor para ambos os simuladores não é muito discrepante entre eles, independentemente da razão de refluxo. Qual está mais certo não pode ser determinado somente com comparações entre simulações—dados experimentais são necessários para comparação porque os dados experimentais são a realidade enquanto simulações usando estágios de equilíbrio são apenas aproximações.

A Tabela 4-7 detalha uma coluna convencional menor e os resultados de simulações desta coluna estão nas Figuras 4-6a até 4-6j.

Tabela 4-7 Coluna convencional de 9 estágios

Parâmetro	Coluna Convencional
Número de Estágios	9
Estágio de Alimentação	5
Razão de Refluxo [RR]	0,33 \ 0,38 \ 0,8 \ 1,2 \ 2,0
Vazão Alimentação (kmol/h)	219,148
Temperatura (K) \ Pressão (atm)	412,4 \ 1
Frações:	
Água	0,27
Etilenoglicol	0,73
Pressão no Estágio 1 (atm)	0,48
Queda de pressão por estágio (kPa)	0,01

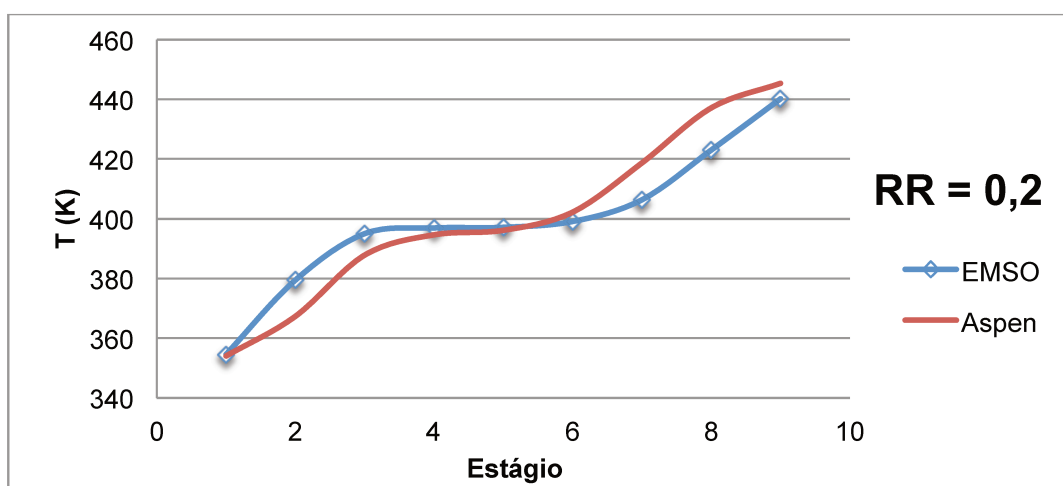


Figura 4-6a Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-7

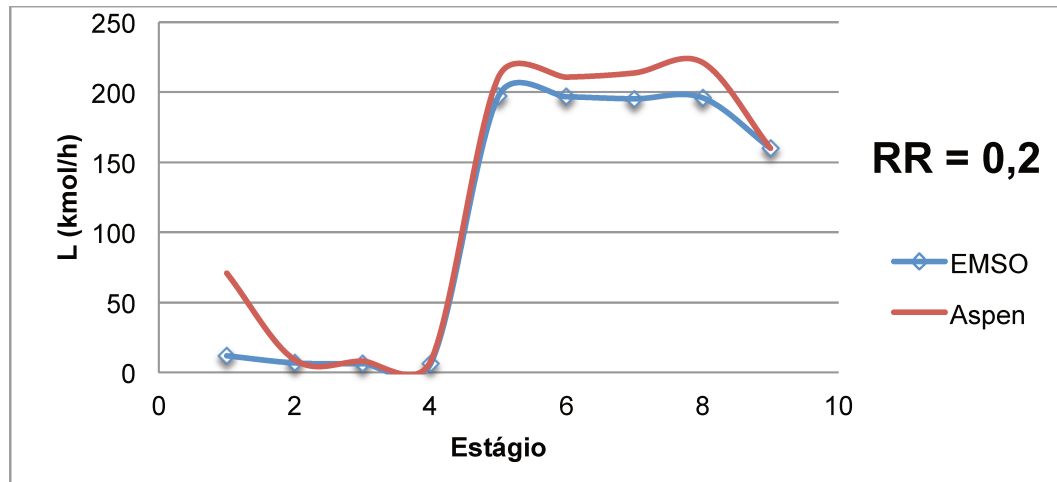


Figura 4-6b Resultados da vazão de líquido na coluna vs Estágio do sistema da Tabela 4-7

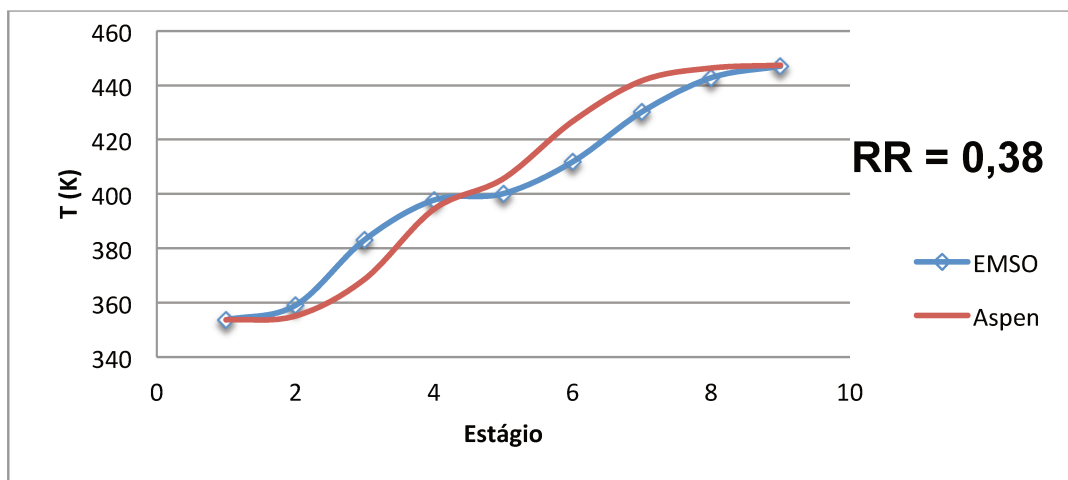


Figura 4-6c Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-7

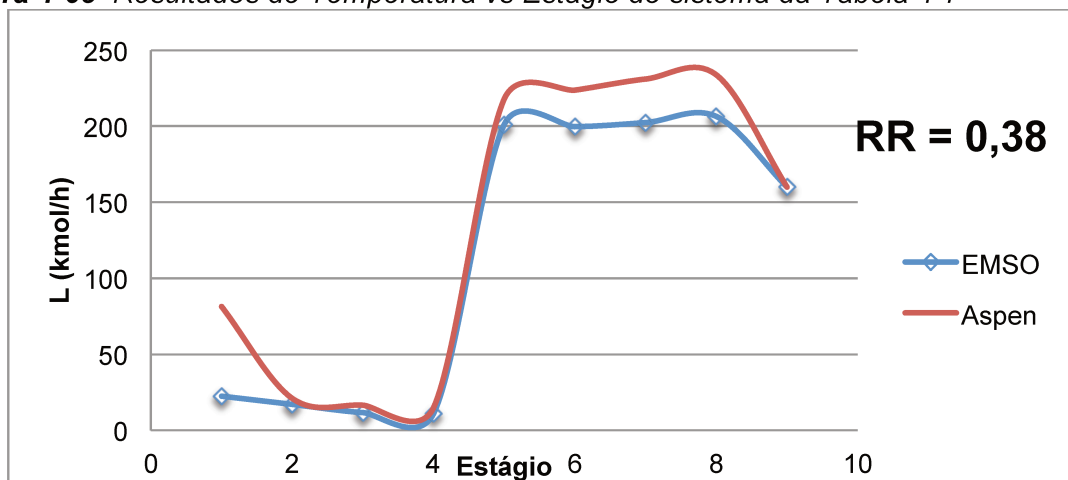


Figura 4-6d Resultados da vazão de líquido na coluna vs Estágio do sistema da Tabela 4-7

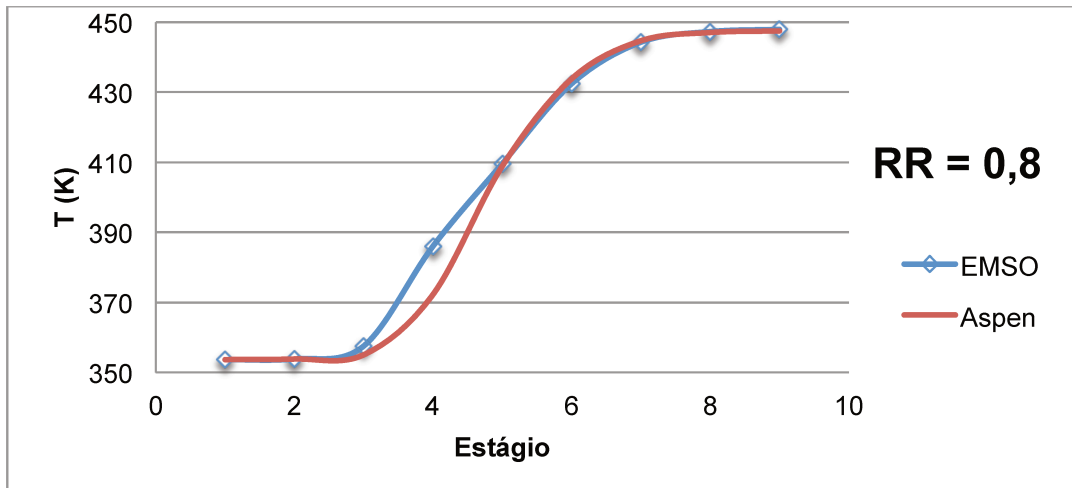


Figura 4-6e Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-7

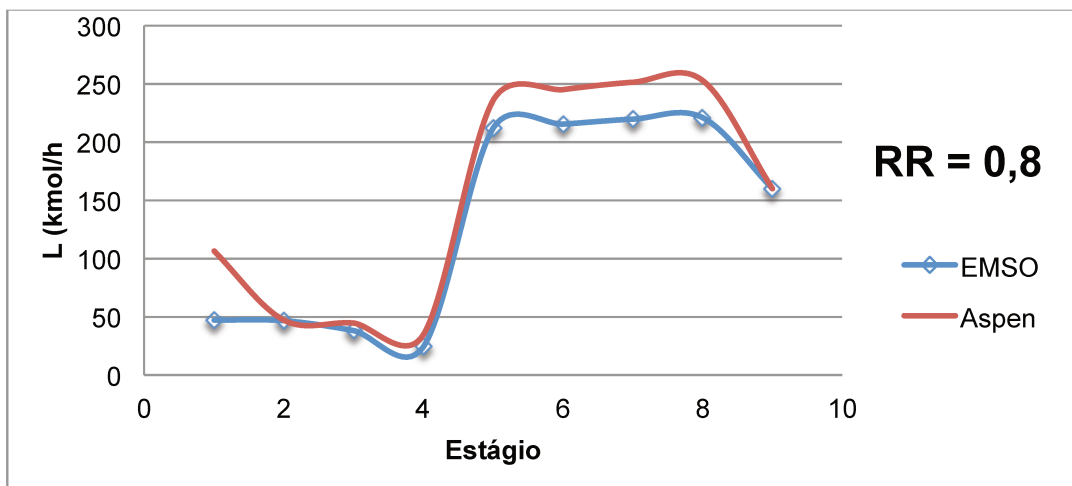


Figura 4-6f Resultados da vazão de líquido na coluna vs Estágio do sistema da Tabela 4-7

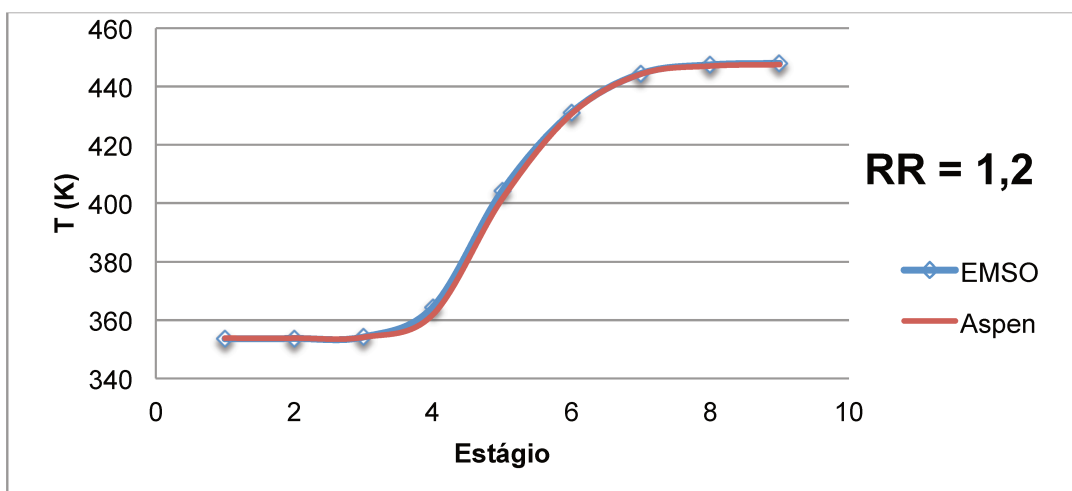


Figura 4-6g Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-7

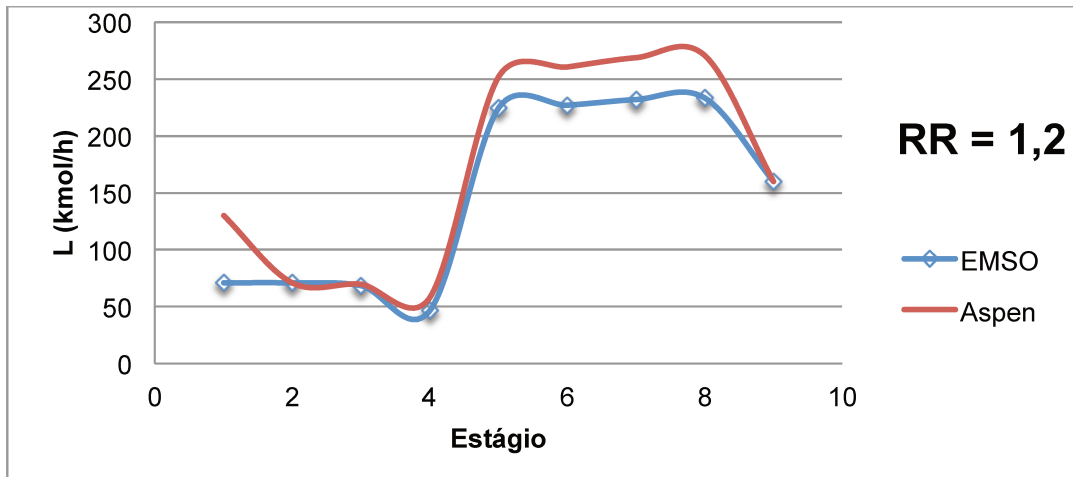


Figura 4-6h Resultados da vazão de líquido na coluna vs Estágio do sistema da Tabela 4-7

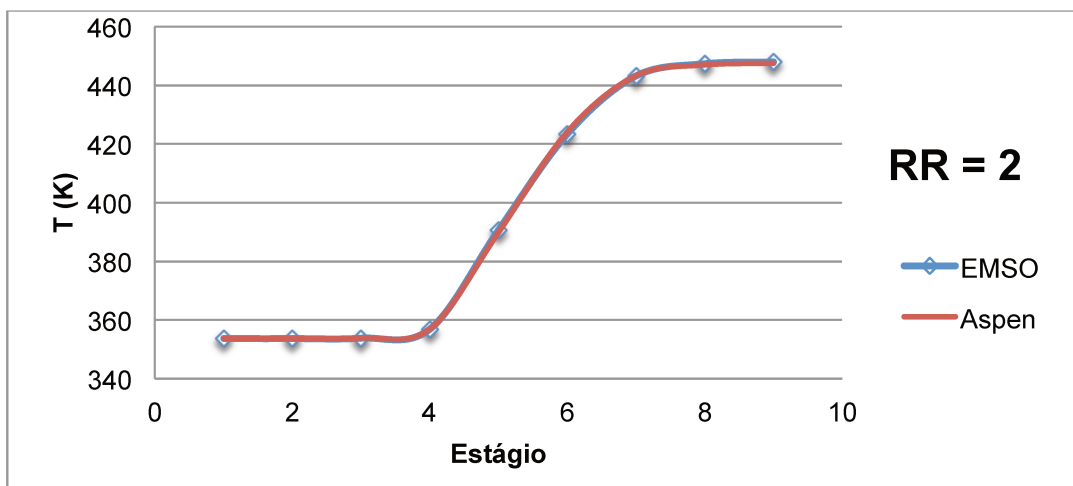


Figura 4-6i Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-7

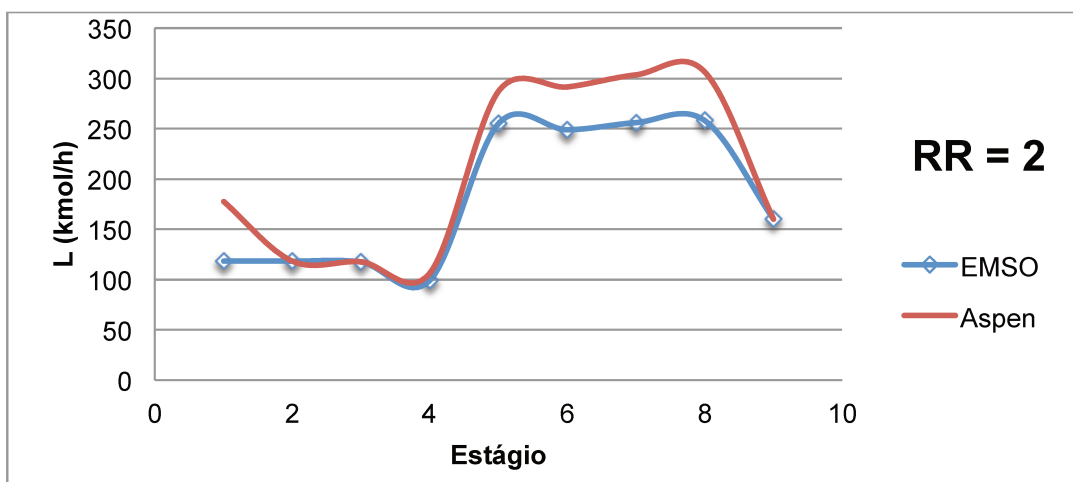


Figura 4-6j Resultados da vazão de líquido na coluna vs Estágio do sistema da Tabela 4-7

A Tabela 4-7 especifica uma coluna de destilação convencional de recuperação muito menor em número de estágios do que a coluna da Tabela 4-4. As Figuras 4-6a até 4-6j (para esta coluna de 9 estágios) mostram resultados consistentes com os resultados das Figura 4-5a até 4-5j (da coluna de 18 estágios), onde o aumento da razão de refluxo aumenta um pouco a diferença entre o Aspen Plus e o EMSO nas vazões de líquido por estágio dentro da coluna, mas diminui a diferença entre o Aspen Plus e o EMSO na temperatura dentro da coluna.

As Tabelas 4-8 e 4-9, também mostram resultados desta coluna de 9 estágios, especificamente cargas de refeedores e frações molares de etilenoglicol no fundo da coluna.

Tabela 4-8 Fração Mol de Etilenoglicol no Fundo

RR	EMSO	Aspen
0,2	0,9851	0,9952
0,38	0,9982	0,9996
0,8	0,9998	0,9999
1,2	0,9999	0,9999
2	0,9999	0,9999

Tabela 4-9 Carga Referevedor (kW)

RR	EMSO	Aspen
0,2	943,9490	1013,4070
0,38	1104,5600	1141,8954
0,8	1403,8700	1429,4416
1,2	1686,7400	1703,3873
2	2252,4700	2251,3226

O incremento da razão de refluxo diminui a diferença da fração de etilenoglicol saindo pelo fundo da coluna entre os dois simuladores, como a Tabela 4-8 mostra, e razões de refluxo baixas mostram uma maior diferença na fração de etilenoglicol entre os simuladores, o que significa que a faixa de razões de refluxo onde a diferença em resultados entre ambos os simuladores é imperceptível é diferente neste sistema em relação ao sistema da Tabela 4-4. A única diferença notável em ambos os sistemas é o número de estágios da coluna, porque o estágio de alimentação fica no meio em ambos os casos, revelando, na semelhança entre os simuladores, uma leve sensibilidade ao número de estágios, assumindo todos os outros parâmetros e variáveis como iguais. Novamente, as cargas de refeedor não demonstram grande diferença entre os simuladores sem importar a razão de refluxo, como mostra a Tabela 4-9.

4.4.2. Resultados da Coluna de Destilação Extrativa

As Figuras 4-B1 e 4-B2 comparam simulações de EMSO e Aspen Plus de uma coluna extrativa usando uma variedade de métodos e modelos termodinâmicos, mostra a semelhança e a leve diferença entre simulações com diferentes modelos termodinâmicos para a simulação da mesma coluna.

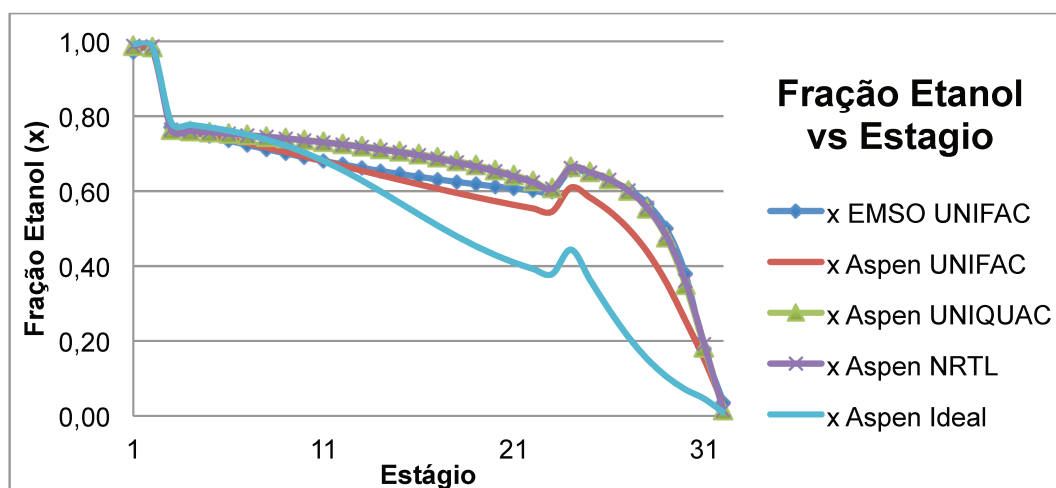


Figura 4-B1 Fração molar líquida de etanol por estágio em destilação extrativa. Comparação de modelos e métodos termodinâmicos.

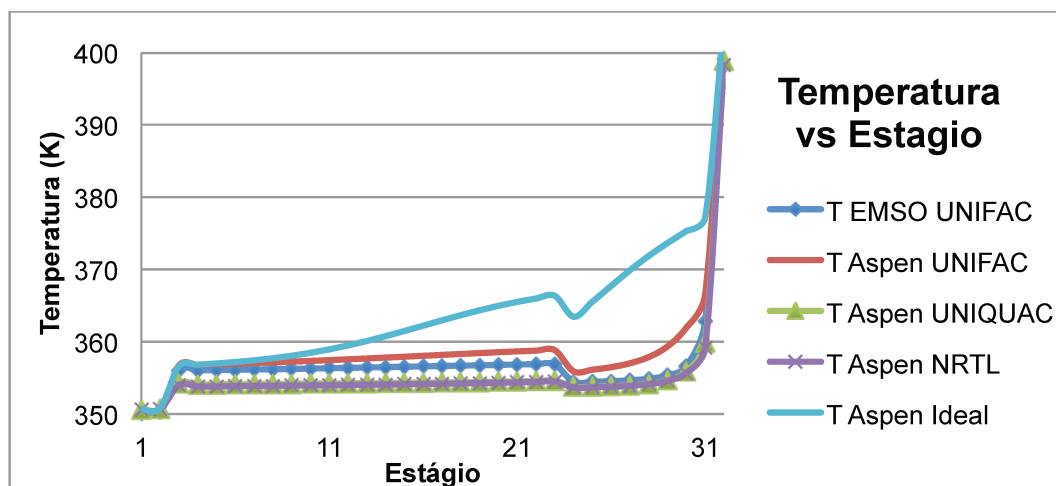


Figura 4-B2 Temperatura por estágio em destilação extrativa. Comparação de modelos e métodos termodinâmicos.

As Figuras 4-B1 e 4-B2 mostram, usando os dados da Tabela 4-10 (que detalha a coluna que atua como fundamento para todas as colunas de destilação extrativa nesta seção), que os perfis de fração de água e de temperatura entre o EMSO e Aspen Plus—sem importar se utilizam UNIFAC, NRTL ou UNIQUAC—são

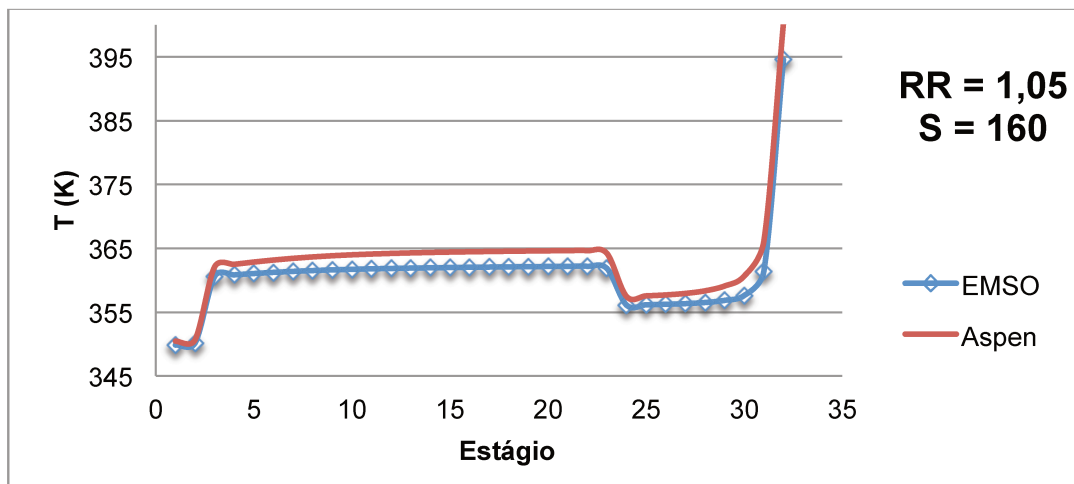
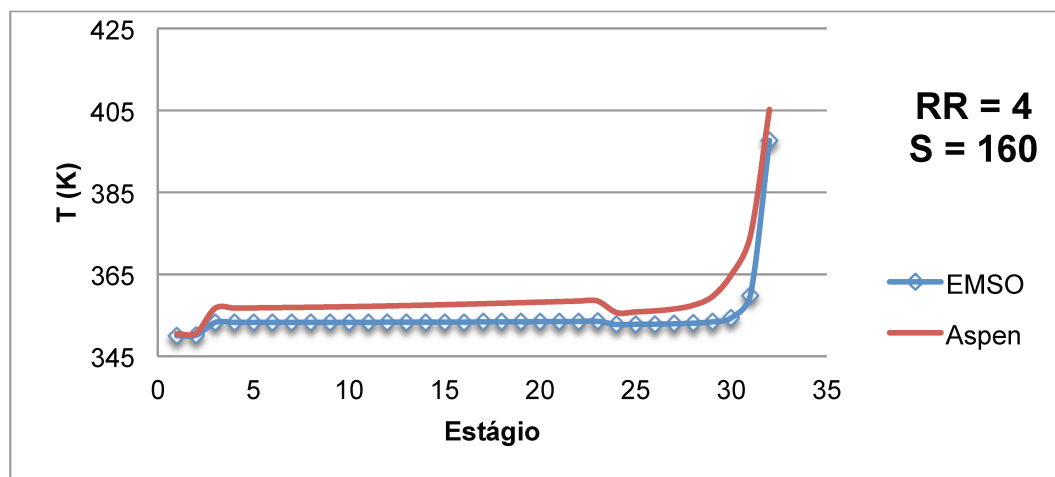
comparáveis entre o EMSO e o Aspen Plus. UNIFAC no EMSO deve produzir, portanto, resultados comparáveis com a mesma coluna no Aspen Plus para todos os resultados de esta seção. A diferença notável destes resultados com os resultados das Figuras 4-B1 e 4-B2, da coluna de destilação convencional, é que aqueles resultados mostram semelhança nas simulações com o modelo/método ideal e com UNIFAC/UNIQUAC/NRTL, enquanto as Figuras 4-4c e 4-4d, da coluna de destilação extrativa, têm uma diferença entre os resultados ideais e os resultados com UNIFAC/UNIQUAC/NRTL, porque a destilação extrativa da mistura etanol-água é não-ideal.

A maior diferença entre estes resultados está nos resultados UNIFAC das Figuras 4-B1 e 4-B2, onde os resultados UNIFAC do Aspen Plus diferem levemente dos resultados UNIQUAC/NRTL do Aspen Plus e também dos resultados UNIFAC do EMSO. Essa diferença, apesar de ambos serem simulações feitas com UNIFAC, é uma diferença que não pode ser testada com outros modelos termodinâmicos devido à falta de outros modelos/métodos termodinâmicos no EMSO além de UNIFAC. Independentemente disso, os resultados do EMSO e os resultados do Aspen Plus nas Figuras 4-B1 e 4-B2 não-ideais são razoavelmente semelhantes.

A especificação da próxima coluna está na Tabela 4-10 e os resultados nas Figuras 4-7a até 4-7h, variando a razão de refluxo (RR) (onde $RR = 1,05$ vem de JUNQUEIRA (2010)) e a vazão de alimentação do solvente (S). A variação do solvente é necessária para determinar a influência do solvente (e da relação S:F—“Solvente:Feed” da mistura azeotrópica—mencionada no Capítulo 2) na pureza do produto destilado, etanol, e o efeito que a quantidade de solvente tem na destilação extrativa, mas sem considerar os efeitos econômicos de adicionar solvente, porque a economia não está no foco deste projeto e, além disso, ele é reciclado.

Tabela 4-10 Coluna extrativa de 32 estágios

Parâmetro	Coluna Extrativa
Número de Estágios	32
Estágio de Alimentação	24
Estágio de Alimentação (Solvente)	3
Razão de Refluxo [RR]	1,05 \ 2 \ 4 \ 10
Vazão Alimentação (kmol/h) [F]	387,02
Temperatura (K) \ Pressão (atm)	350 \ 1
Frações:	
Etanol	0,8
Água	0,2
Alimentação do Solvente (Etilenoglicol) (kmol/h) [S]	120 \ 160 \ 200 \ 240
Temperatura (K) \ Pressão (kPa)	351 \ 1
Pressão no Estágio 1 (kPa)	101,3
Queda de pressão por estágio (kPa)	0,1

**Figura 4-7a** Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-10**Figura 4-7b** Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-10

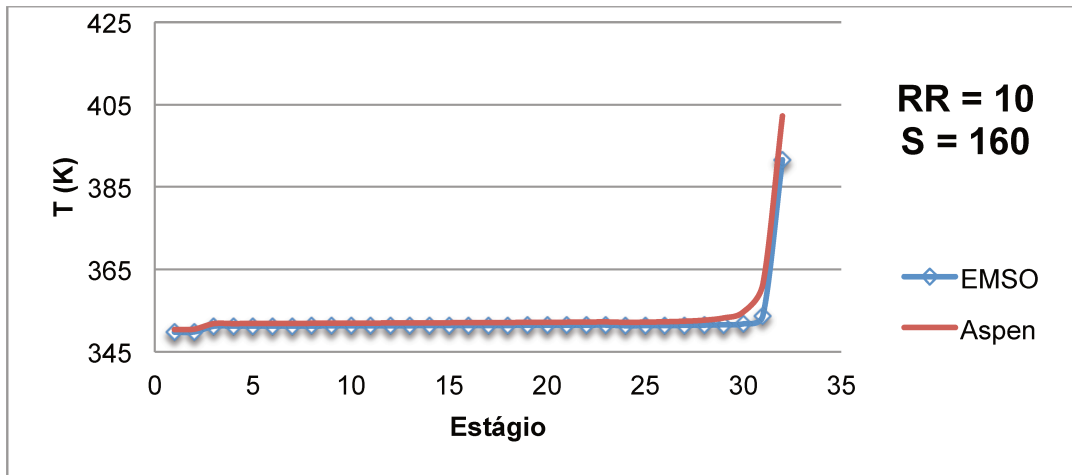


Figura 4-7c Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-10

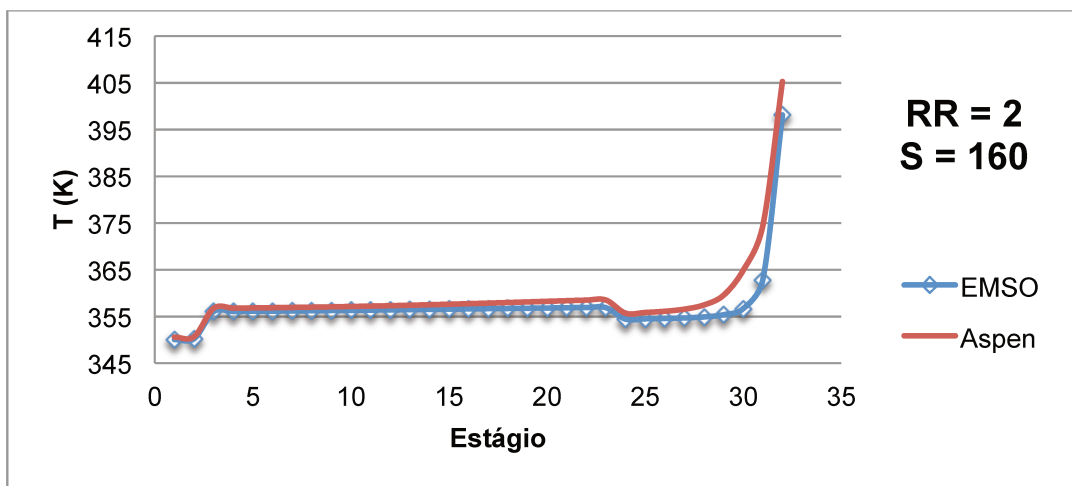


Figura 4-7d Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-10

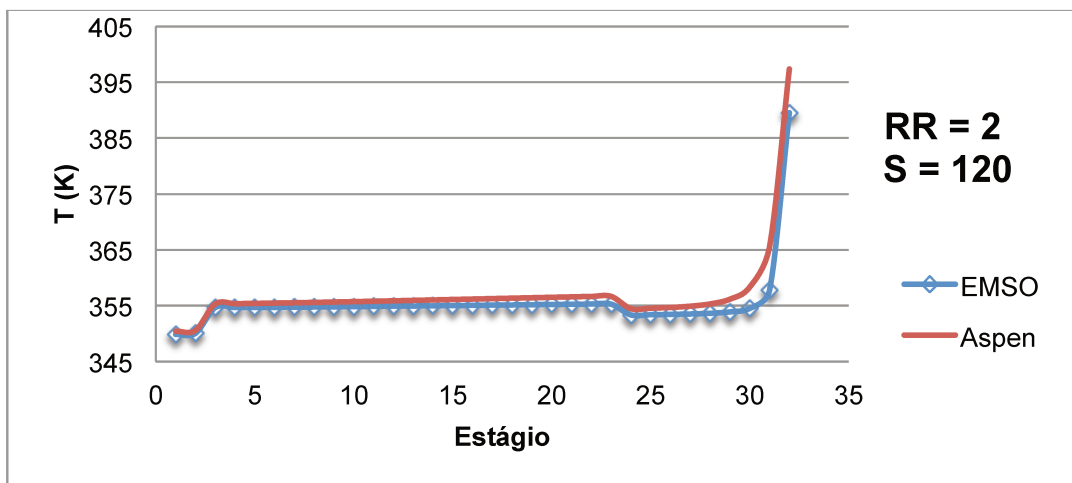


Figura 4-7e Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-10

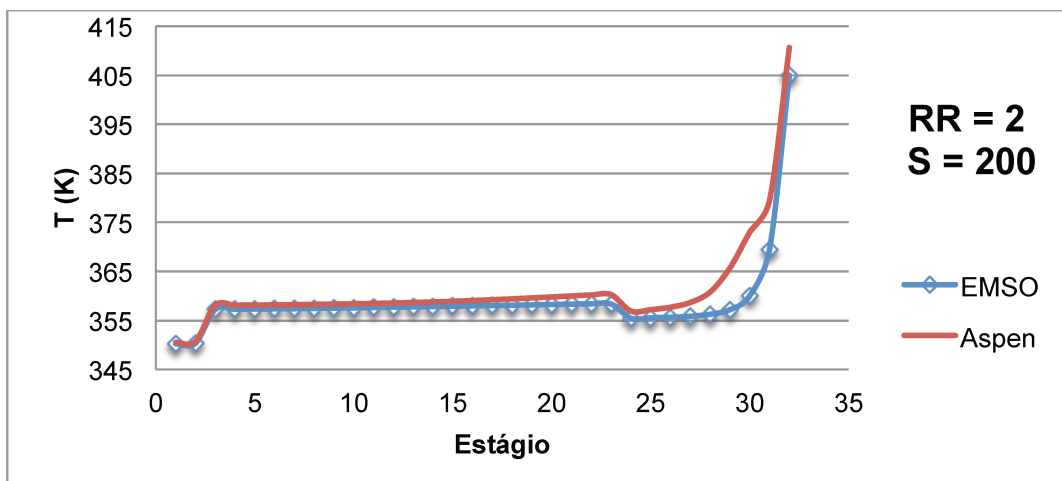


Figura 4-7f Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-10

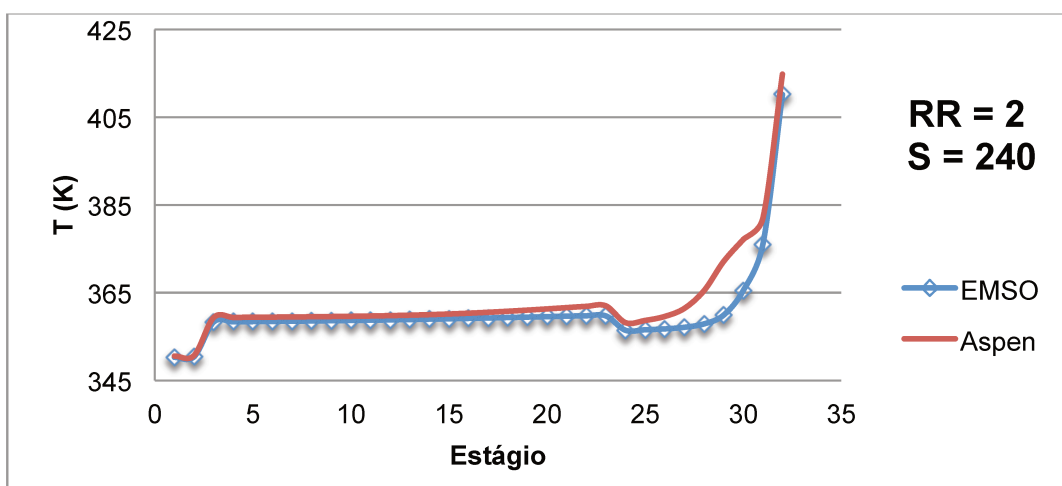


Figura 4-7g Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-10

As simulações desta coluna de destilação extrativa estão divididas em duas. O primeiro grupo, as simulações com variação de solvente (Figuras 4-7d,e,f,g), demonstram um leve aumento na diferença na parte inferior da coluna entre os resultados do Aspen Plus e o EMSO com o aumento de solvente. As temperaturas no topo da coluna, por outro lado, são praticamente iguais para todas as simulações.

As Figuras 4-7a,b,c,d, onde se observa a variação das razões de refluxo nas simulações, também, com a variação do solvente, mostram leves diferenças. Resultados da coluna com 48 estágios (Tabela 4-16, nas próximas páginas) também exibem este comportamento.

As ‘especificações base’ para todas as simulações de destilação extrativa nesta seção 4.4.2 são $RR = 2$ e $S = 160$, ou uma razão de refluxo de 2 e uma alimentação do solvente etilenoglicol de 160 kmol/h, mostradas com a cor cinza nas tabelas através da seção. Esse grupo de valores baseia-se em especificações de processo obtidas de JUNQUEIRA (2010), com algumas modificações. Toda mudança das ‘especificações base’ é ressaltada com a cor laranja. Isso é feito para estabelecer uma “articulação” ao redor de qual são feitas as mudanças de S e RR . Para a coluna detalhada na Tabela 4-10, considerando o acima mencionado, as Tabelas 4-11 e 4-12 mostram resultados de fração molar de etanol no destilado e cargas dos refeedores para todas as combinações das razões de refluxo (RR) e alimentações de solvente (S) simuladas. A Tabela 4-12, junto com as tabelas com cargas de refeedores para os outros exemplos de destilação extrativa nesta seção, também mostra “Erro”, que é o ‘erro relativo’ ou ‘desvio relativo’ entre o EMSO e o Aspen Plus, tomando os resultados do Aspen Plus como “reais”.

Tabela 4-11 Fração molar de etanol destilado; Coluna Extrativa 32 Estágios

S (kmol/h)	RR	EMSO	Aspen	S/F
120	2	0,95	0,984	0,31
160	1,05	0,944	0,964	0,413
160	2	0,972	0,996	0,413
200	2	0,987	0,999	0,517
240	2	0,995	1,000	0,62
160	4	0,969	0,996	0,413
160	10	0,914	0,978	0,413

Tabela 4-12 Carga refeedor; Coluna Extrativa 32 Estágios

S (kmol/h)	RR	EMSO (kW)	Aspen (kW)	Erro
120	2	10500,5	10392,14	1,04%
160	1,05	7451,13	7325,13	1,72%
160	2	10541,53	10500,5	0,39%
200	2	10936,6	10700,59	2,21%
240	2	11174,6	10867,28	2,83%
160	4	17503,7	17435,52	0,39%
160	10	37680,8	37417,46	0,70%

A Tabela 4-11 mostra que uma quantidade baixa de solvente tem um maior efeito no destilado saindo do EMSO do que no destilado do Aspen Plus, e que uma razão de refluxo muito alta ($RR = 10$) gera uma maior diferença entre os simuladores.

Ainda que a diferença na fração de etanol entre os simuladores é aparentemente pequena além do caso com RR alto (e a diferença da carga do refeedor na Tabela 4-12 é mínima), é importante notar que uma diferença de até 1% ou 2% não é trivial quando a especificação de etanol anidro é um número alto e exato como “99% de pureza”, onde apenas um por cento pode significar a diferença entre um produto utilizável e um produto que ainda não cumpre as especificações. A pureza do etanol destilado na Tabela 4-11 aumenta quando aumenta a quantidade de solvente alimentado à coluna (ou seja, quando cresce a relação $S:F$), porém, a quantidade de solvente tem um maior efeito no EMSO do que no Aspen Plus, o que leva à observação de que, para simular destilação extrativa para obter resultados similares aos do Aspen Plus, é útil simular no EMSO com uma relação $S:F$ alta (quão alta dependerá de cada sistema), onde a alimentação de solvente é alta. Isto também se observa nos resultados de simulações nas próximas páginas.

Agora, na Tabela 4-13, uma coluna extrativa com as mesmas especificações da Tabela 4-10 e as mesmas variações feitas, mas consideravelmente menor em número de estágios. Os resultados das simulações desta coluna são visíveis nas Figura 4-8a até 4-8g:

Tabela 4-13 Coluna extrativa de 16 estágios

Parâmetro	Coluna Extrativa
Número de Estágios	16
Estágio de Alimentação	12
Estágio de Alimentação (Solvente)	3
Razão de Refluxo [RR]	1,05 \ 2 \ 4 \ 10
Vazão Alimentação (kmol/h) [F]	387,02
Temperatura (K) \ Pressão (atm)	350 \ 1
Frações:	
Etanol	0,8
Água	0,2
Alimentação do Solvente (Etilenoglicol) (kmol/h) [S]	120 \ 160 \ 200 \ 240
Temperatura (K) \ Pressão (kPa)	351 \ 1
Pressão no Estágio 1 (kPa)	101,3
Queda de pressão por estágio (kPa)	0,1

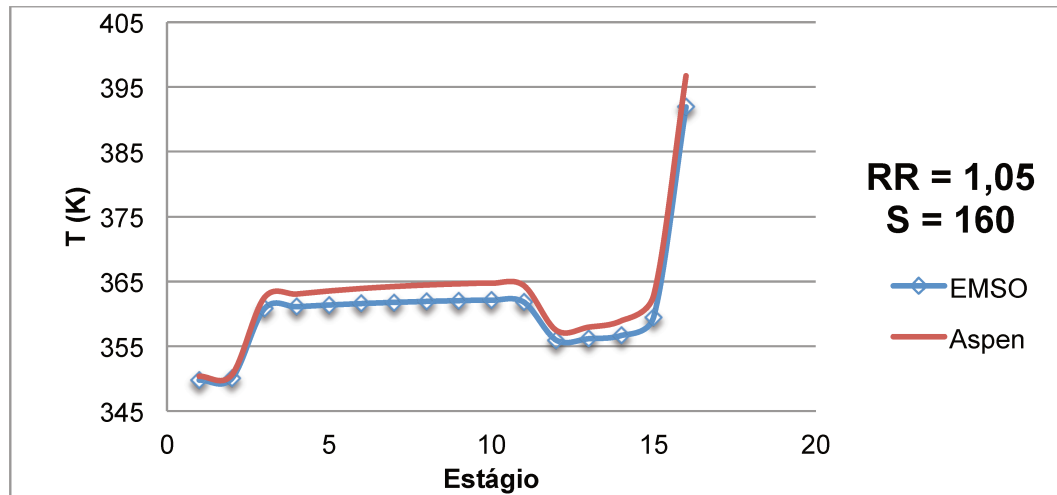


Figura 4-8a Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-13

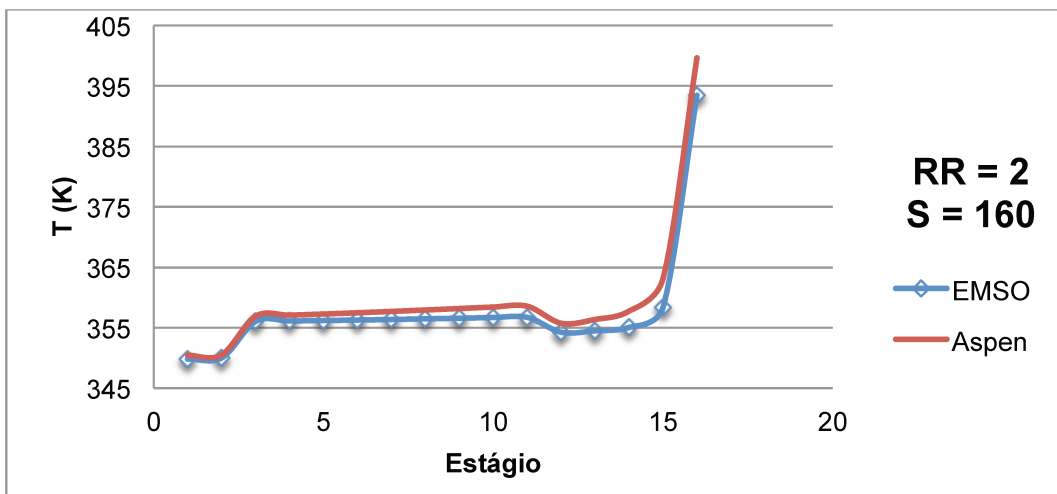


Figura 4-8b Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-13

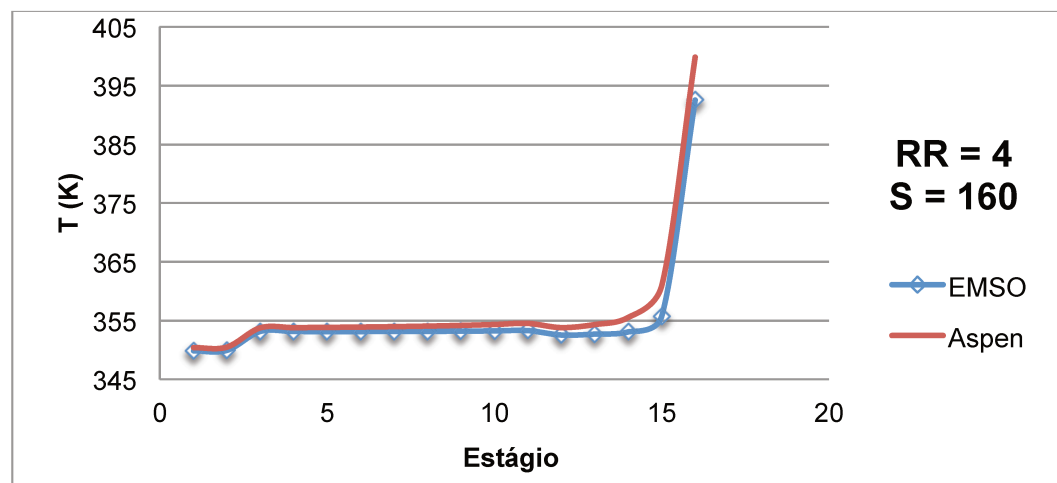


Figura 4-8c Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-13

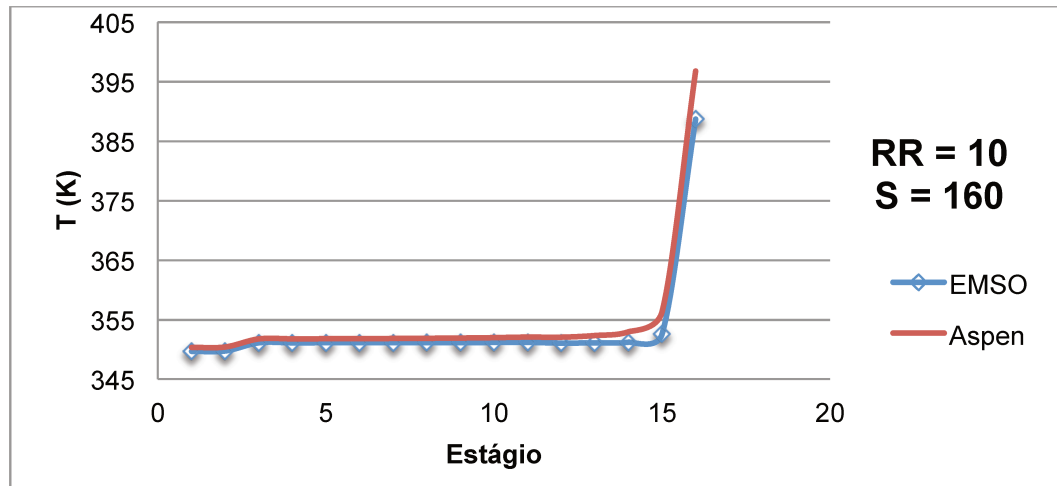


Figura 4-8d Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-13

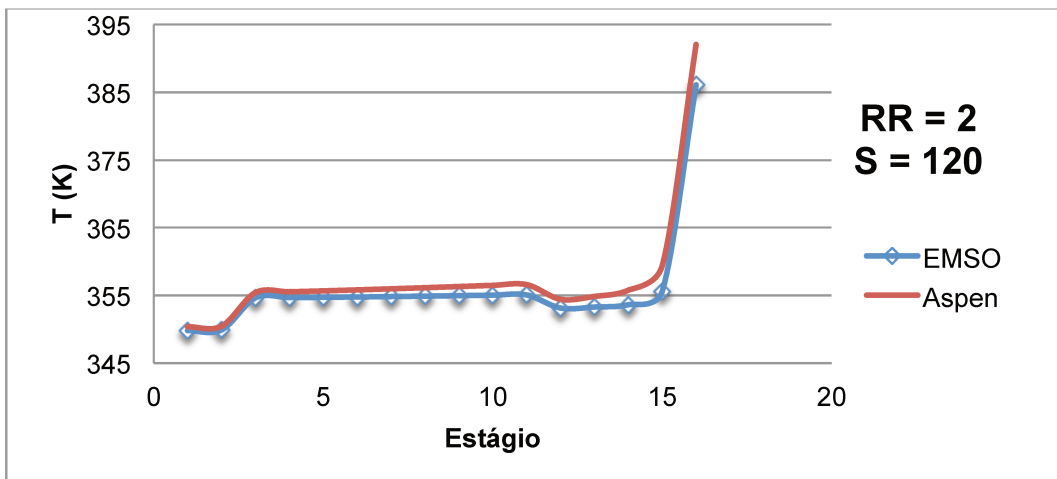


Figura 4-8e Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-13

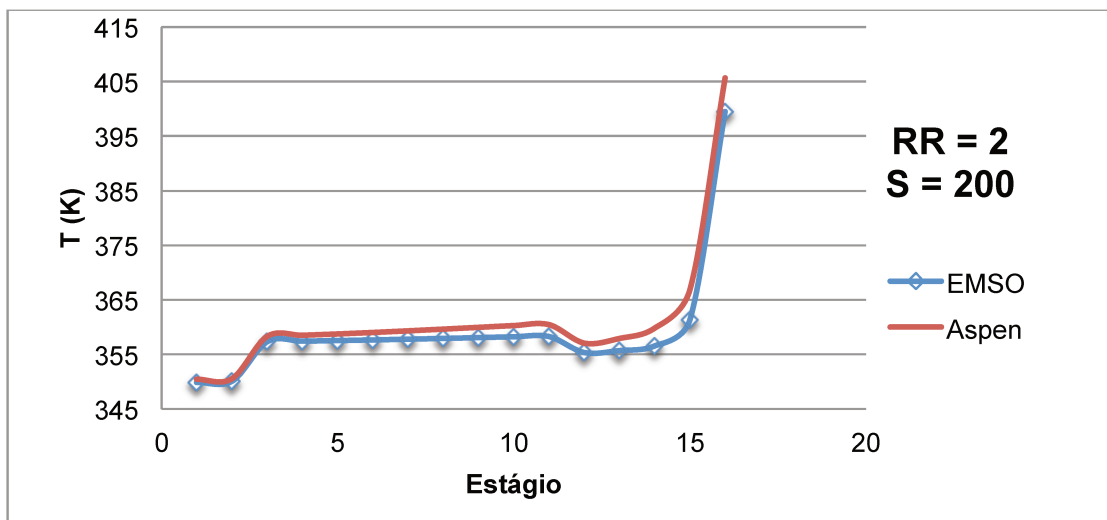


Figura 4-8f Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-13

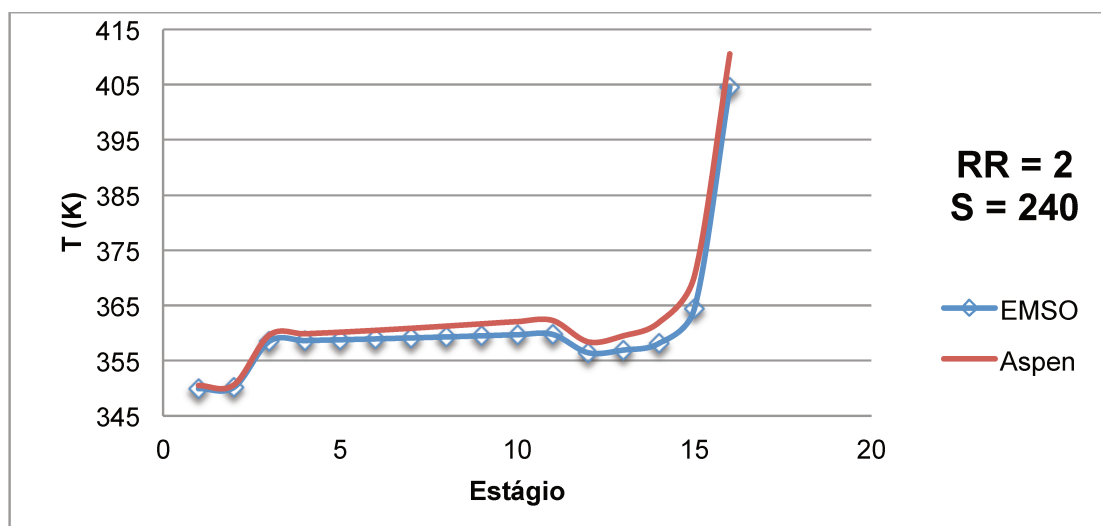


Figura 4-8g Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-13

A variação da razão de refluxo nesta coluna de 16 estágios (detalhada na Tabela 4-13) mostra que o incremento da razão de refluxo reflete em uma diminuição da diferença entre os dois simuladores, em relação à temperatura da coluna (Figuras 4-8a,b,c,d), permanecendo uma leve diferença entre os simuladores. Quando se aumenta a quantidade de solvente, a diferença no produto destilado entre os simuladores é muito pequena, mas diferenças através da coluna aumentam um pouco (Figuras 4-8b,e,f,g), o que é consistente com a coluna maior de 32 estágios, mostrada em figuras anteriores. Os resultados restantes desta coluna de 16 estágios estão nas Tabelas 4-14 e 4-15, mostrando a fração molar de etanol no produto destilado e as cargas de refeeders para todas as combinações das variações entre RR e S simuladas para esta coluna.

Tabela 4-14 Fração molar de etanol destilado; Coluna Extrativa de 16 Estágios

S (kmol/h)	RR	EMSO	Aspen	S/F
120	2	0,921	0,941	0,42
160	1,05	0,923	0,941	0,56
160	2	0,938	0,956	0,56
200	2	0,959	0,972	0,7
240	2	0,959	0,977	0,84
160	4	0,929	0,965	0,56
160	10	0,886	0,941	0,56

Tabela 4-15 Carga refeedor; Coluna Extrativa 16 Estágios

S (kmol/h)	RR	EMSO (kW)	Aspen (kW)	Erro
120	2	10470,7	10393	0,75%
160	1,05	7428,8	7318,9	1,50%
160	2	10658,3	10556,2	0,97%
200	2	10864,8	10682,3	1,71%
240	2	11086,2	10845,5	2,22%
160	4	17419	17260,5	0,92%
160	10	37566,3	37498,6	0,18%

Novamente, a carga dos refeedores não difere muito entre a simulação do Aspen Plus e EMSO (a Tabela 4-15 mostra a maior diferença entre as cargas de refeedores, de 2,22% tomando o resultado do Aspen Plus como o 'real', na simulação com a maior quantidade de solvente alimentada), e a semelhança dos simuladores na pureza do destilado (Tabela 4-14), neste caso, é inalterada com a quantidade de solvente e a razão de refluxo não interfere muito exceto (minimamente) quando ela aumenta significativamente. O que se pode ver claramente na Tabela 4-14 é que uma coluna pequena, como esta de 16 estágios, não acrescenta significativamente a diferença perceptível entre os dois simuladores para o mesmo processo, mas demonstra uma pureza diminuída de produto destilado (etanol) em ambos os simuladores, o que é um fenômeno previsível para colunas que não têm a quantidade suficiente de estágios, no EMSO e no Aspen Plus.

Agora, na Tabela 4-16, uma coluna extrativa com as mesmas especificações da Tabela 4-10 e 4-13 e as mesmas variações feitas, mas muito maior (com 48 estágios), com os resultados mostrados graficamente nas Figuras 4-9a até 4-9j depois da Tabela:

Tabela 4-16 Coluna extrativa de 48 estágios

Parâmetro	Coluna Extrativa
Número de Estágios	48
Estágio de Alimentação	36
Estágio de Alimentação (Solvente)	3
Razão de Refluxo [RR]	1,05 \ 2 \ 4 \ 10
Vazão Alimentação (kmol/h) [F]	387,02
Temperatura (K) \ Pressão (atm)	350 \ 1
Frações: Etanol	0,8
Água	0,2
Alimentação do Solvente (Etilenoglicol) (kmol/h) [S]	120 \ 160 \ 200 \ 240
Temperatura (K) \ Pressão (kPa)	351 \ 1
Pressão no Estágio 1 (kPa)	101,3
Queda de pressão por estágio (kPa)	0,1

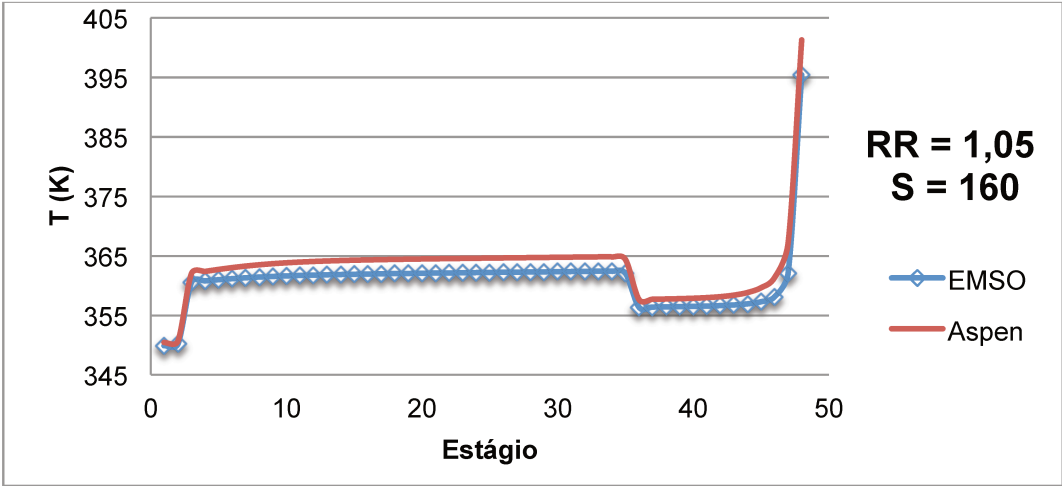


Figura 4-9a Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-16

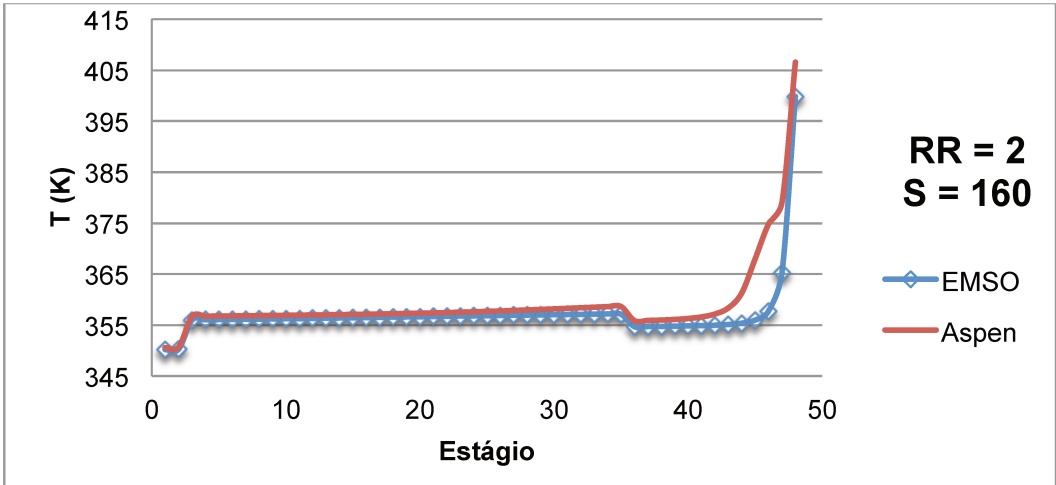


Figura 4-9b Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-16

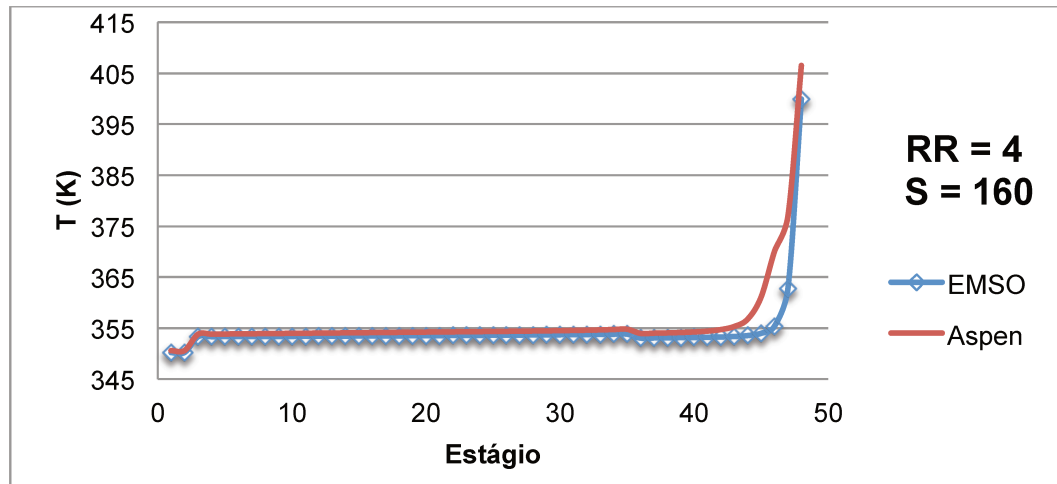


Figura 4-9c Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-16

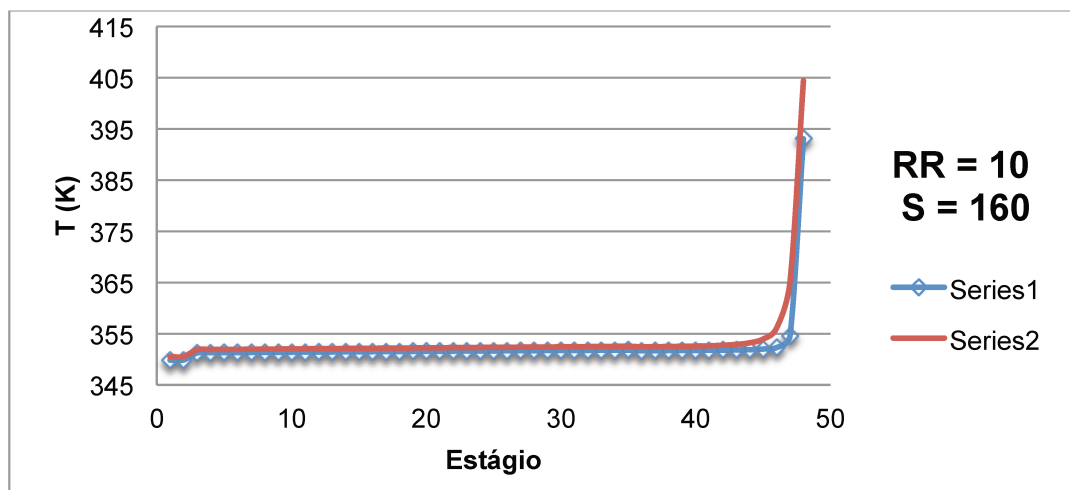


Figura 4-9d Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-16

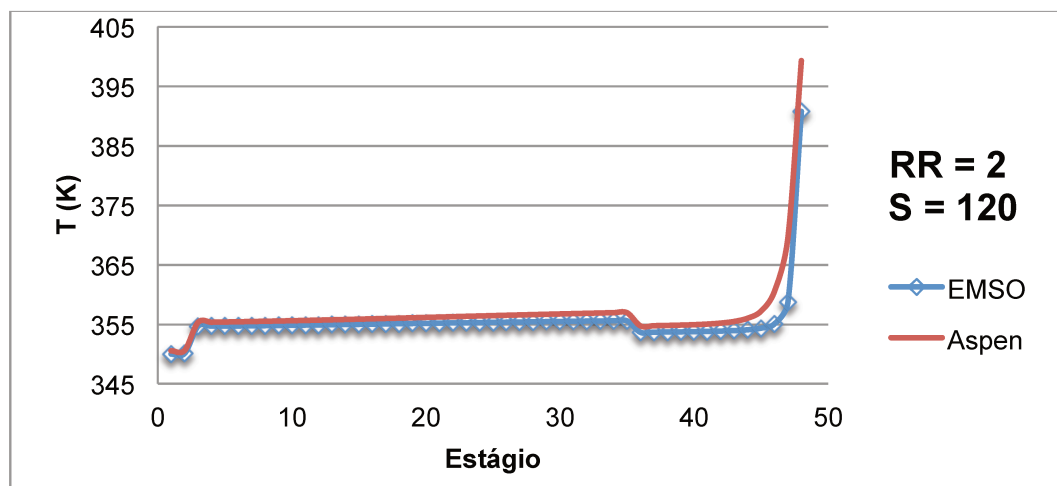


Figura 4-9e Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-16

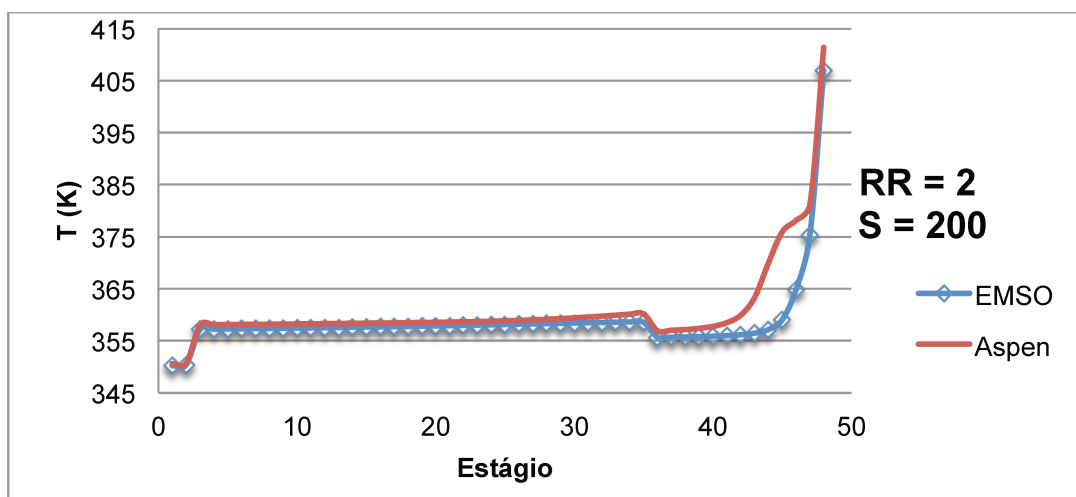


Figura 4-9f Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-16

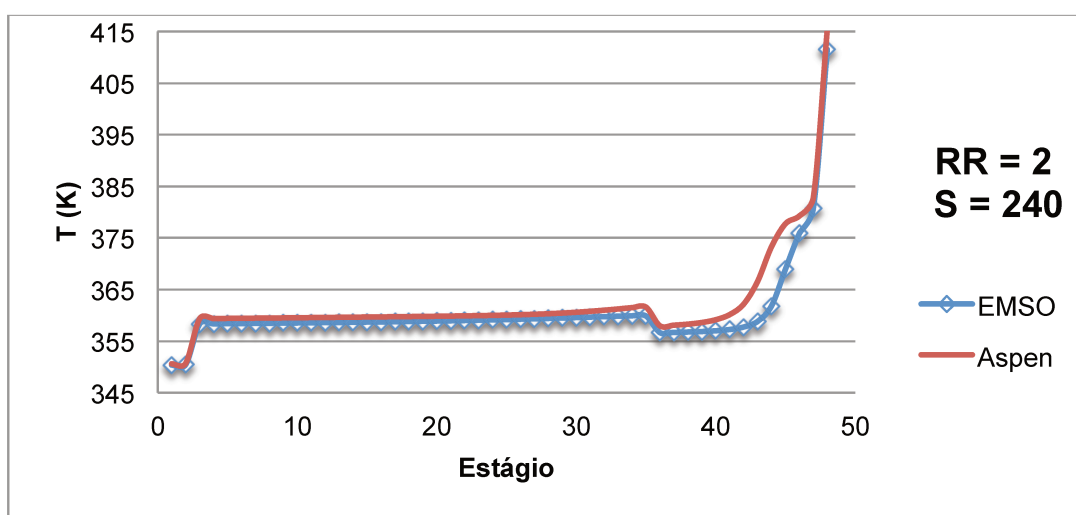


Figura 4-9g Resultados de Temperatura vs Estágio do sistema da Tabela 4-16

O último grupo de simulações de destilação extrativa nesta seção, com uma coluna de 48 estágios especificada na Tabela 4-16, mostra resultados similares aos anteriores de destilação extrativa, onde, quando aumenta a quantidade de solvente alimentado à coluna, a pequena diferença entre as temperaturas de ambos os simuladores também se verifica, apesar de mostrar a reversão desta tendência no último caso, quando o solvente é o máximo, 240 kmol/h de etilenoglicol (Figuras 4-9b,e,f,g). Os resultados das frações molares de etanol destilado e das cargas de refeedor nas Tabelas 4-17 e 4-19 também mostram-se consistentes com resultados das outras colunas.

Tabela 4-17 Fração molar de etanol destilado; Coluna Extrativa 48 Estágios

S (kmol/h)	RR	EMSO	Aspen	S/F
120	2	0,956	0,992	0,42
160	1,05	0,947	0,986	0,56
160	2	0,98	1,000	0,56
200	2	0,996	1,000	0,7
240	2	1,000	1,000	0,84
160	4	0,981	0,999	0,56
160	10	0,925	0,988	0,56

Tabela 4-18 Carga refervedor; Coluna Extrativa 48 Estágios

S (kmol/h)	RR	EMSO (kW)	Aspen (kW)	Erro
120	2	10511,3	10414,5	0,93%
160	1,05	7460,3	7347,5	1,54%
160	2	10727,1	10564,8	1,54%
200	2	10963,2	10722,5	2,24%
240	2	11196,7	10889,6	2,82%
160	4	17535,6	17272,8	1,52%
160	10	37728,3	37418,5	0,83%

A Tabela 4-18 novamente mostra a semelhança entre os simuladores em relação à carga do refervedor, com a maior diferença nas simulações com a maior quantidade de solvente alimentado. A Tabela 4-17 também novamente mostra que a quantidade de solvente alimentado à coluna diminui ainda mais a diferença entre os resultados do EMSO e do Aspen Plus no produto destilado.

A Tabela 4-19 é um resumo dos resultados das frações molares de destilado (ou seja, a pureza do etanol destilado) dos três grupos de simulações de destilação extrativa feitas nesta seção, mas em vez de somente mostrar os mesmos valores de novo, a tabela compara os resultados entre o EMSO e o Aspen Plus. Como está exibido na Tabela 4-19, onde “erro” é a discrepância dos resultados da fração molar do etanol destilado entre o EMSO e o Aspen Plus, o “erro absoluto” (ou desvio absoluto) e “erro relativo” (ou desvio relativo) são a diferença total e a diferença em porcentagem entre os resultados, respectivamente (com os resultados do Aspen Plus usados como ponto de referencia, o valor ‘real’).

Tabela 4-19 Resumo de diferenças entre frações mol de destilado (Etanol), EMSO e Aspen Plus, com Aspen como valor 'real'.

com o mesmo valor para:

S (kmol/h)	RR	32	16	48
		Estágios	Estágios	Estágios
		Erro Absoluto (Destilação Extrativa)		
120	2	0,034	0,02	0,036
160	1,05	0,02	0,018	0,039
160	2	0,024	0,018	0,02
200	2	0,012	0,022	0,004
240	2	0,005	0,018	0
160	4	0,027	0,036	0,018
160	10	0,064	0,055	0,063
		Erro Absoluto Médio		
		0,0266	0,0267	0,0257
		Erro Relativo (Destilação Extrativa)		
120	2	3,46%	2,13%	3,63%
160	1,05	2,07%	1,91%	3,96%
160	2	2,41%	1,88%	2,00%
200	2	1,20%	2,26%	0,40%
240	2	0,50%	1,84%	0,00%
160	4	2,71%	3,73%	1,80%
160	10	6,54%	5,84%	6,38%
		Erro Relativo Médio		
		2,70%	2,80%	2,59%

Segundo a Tabela 4-19, o erro absoluto e o erro relativo médio para as simulações desta seção são um pouco menores na coluna de 48 estágios do que na coluna de 32 estágios, e da mesma maneira menores na coluna de 32 estágios do que na coluna de 16 estágios. Isso significa que, potencialmente, as colunas com um maior número de estágios oferecem menor diferença entre o Aspen Plus e o EMSO, porém a diferença neste caso é mínima, o que significa que o efeito total como consequência das alterações de tamanho nas colunas (de 32 a 48 ou 16 estágios, uma grande mudança) em estas diferenças é tão pequeno que não é importante.

A diferença de erros entre as três colunas é pequena mas consistente, o que significa que a discrepância entre o EMSO e o Aspen Plus para a destilação

extrativa de água-etanol (com etilenoglicol como solvente), embora seja pequena, não pode ser ignorada na simulação deste processo. Isso é especialmente importante nos casos com altas vazões de solvente, S , ou seja aqueles casos que têm uma relação $S:F$ altas, porque estes resultados demonstraram que existe uma correlação ou pelo menos uma sensibilidade entre a quantidade de solvente alimentada e a semelhança dos resultados obtidos por ambos os simuladores, especialmente na pureza do destilado.

4.5. Processo Completo de Destilação Extrativa

A Figura 4-10 mostra, como fluxograma da interface gráfica do Aspen Plus, um processo completo de destilação extrativa com a configuração de duas colunas conectadas.

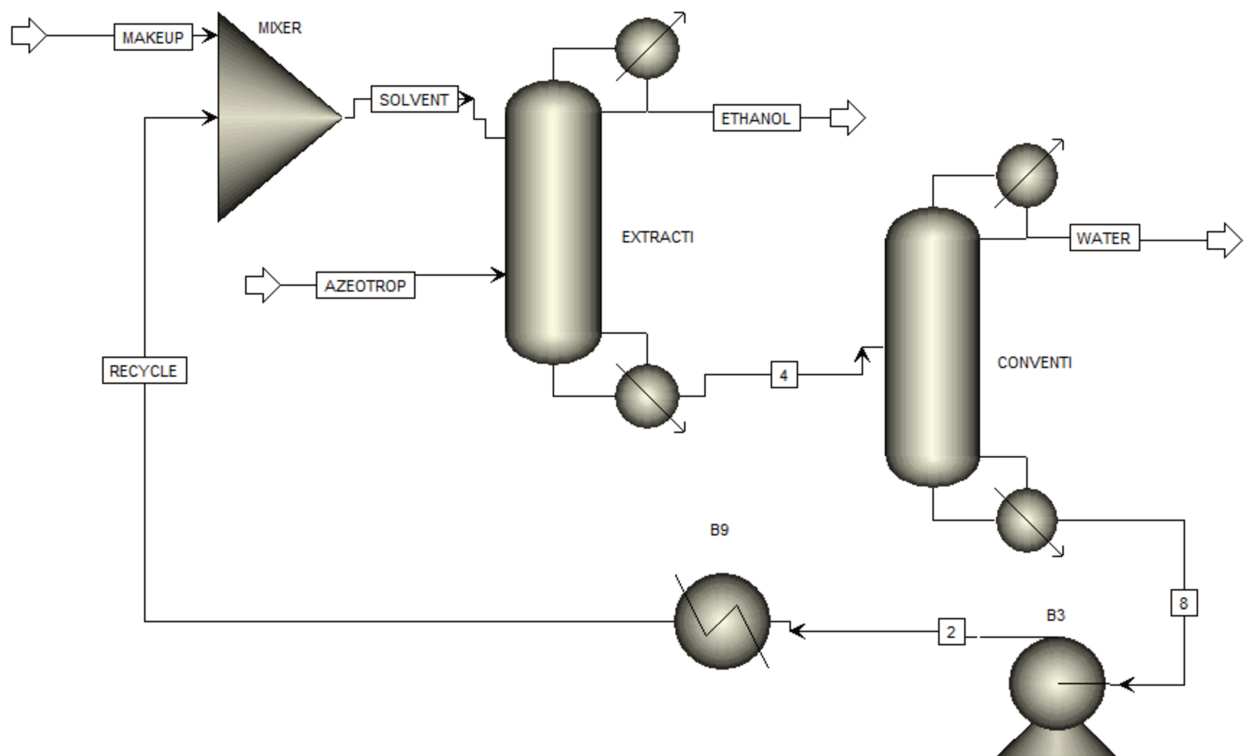


Figura 4-10 Processo completo de destilação extrativa no Aspen Plus, com reciclo.

A Figura 4-10 está nomeada de seguinte maneira: [AZEOTROP] Alimentação mistura azeotrópica etanol-água. [SOLVENT] Alimentação solvente [MAKEUP]

Corrente 'makeup'. [RECYCLE] Etilenoglicol puro reciclado. [4] Vazão de produto de fundo da coluna extrativa e alimentação da coluna convencional de recuperação.

O processo abordado por este trabalho é chamado “processo completo de destilação extrativa”, o que significa que a coluna de destilação extrativa para a desidratação de etanol está diretamente conectada a uma coluna convencional (chamada “coluna de recuperação”). A coluna convencional tem como propósito separar a água do etilenoglicol, purificando a água por questões ambientais e purificando o etilenoglicol para recuperar e reciclar o solvente, etilenoglicol puro, e reusar o mesmo solvente na primeira coluna de destilação extrativa. Adições foram feitas ao código padrão de destilação para poder conectar as duas colunas e para fechar a corrente de reciclo. O processo completo de destilação extrativa no EMSO é comparado com o mesmo processo feito no Aspen Plus, com todos os dados especificados nas duas colunas sendo iguais para ambos os simuladores.

O mesmo no EMSO, a simulação no Aspen Plus, nesta configuração, tem uma corrente de 'makeup' para reabastecer o possível etilenoglicol perdido no produto destilado da coluna de recuperação e para assegurar convergência. Porque o propósito da coluna convencional é o de regenerar o solvente puro especificamente para ser enviado novamente à coluna extrativa e não ter que alimentar solvente novo constantemente ao processo de destilação extrativa; o reciclo é importante para o processo de destilação extrativa completo e, por isto, precisa ser devidamente construído no EMSO.

A primeira simulação está baseada na Tabela 4-10 da anterior seção deste capítulo (e com as duas colunas com razões de refluxo de 1,05 e 1,0, respectivamente) para a coluna extrativa, com a vazão desejada do destilado da coluna extrativa e a vazão desejada do produto de fundo da coluna convencional de recuperação como especificações definidas pelo usuário (idealmente, estas especificações são a quantidade total de etanol e etilenoglicol alimentado ao sistema, respectivamente). Estes valores são 309,6 kmol/h na coluna extrativa (a vazão de etanol alimentada à coluna extrativa na Tabela 4-10) e 160 kmol/h na coluna convencional de recuperação (a vazão de etilenoglicol solvente alimentado à coluna extrativa), que tem 18 estágios, uma pressão constante de 0,5 atm através da coluna, e

alimentação no estágio 9. Os resultados dessa simulação estão nas Figuras 4-11a e 4-11b.

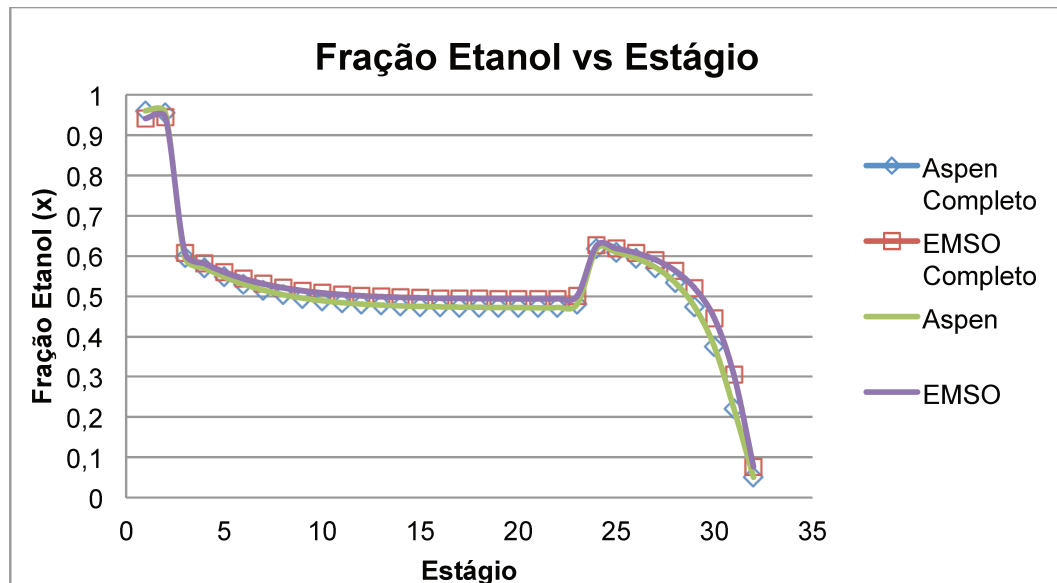


Figura 4-11a Coluna extrativa. Comparação de fração molar de etanol através da coluna para colunas individuais e para colunas que são parte do processo completo, no EMSO e no Aspen Plus.

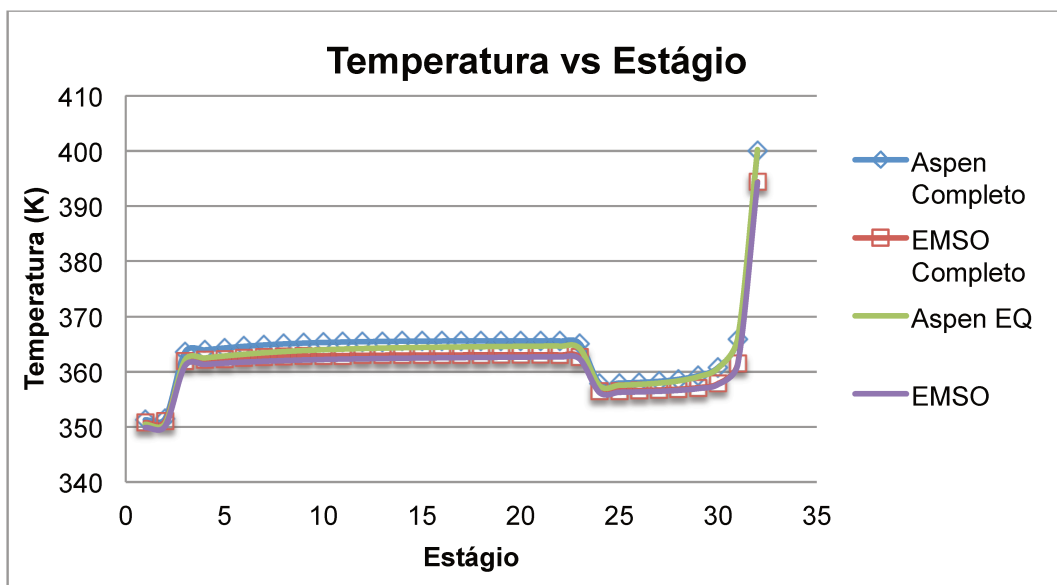


Figura 4-11b Coluna extrativa. Comparação de temperatura através da coluna para colunas individuais e para colunas que são parte do processo completo, no EMSO e no Aspen Plus.

As Figuras 4-11a e 4-11b mostram os perfis de fração molar líquida de etanol e temperatura na coluna extrativa para quatro diferentes processos. A coluna extrativa

no processo *completo* simulado no EMSO (chamado “EMSO Completo” nas figuras), considerando estes gráficos, funciona quase exatamente igual à coluna extrativa do processo completo feito no Aspen Plus. O etanol destilado tem uma pureza de 0,94 (fração molar) em ambas as simulações de EMSO e 0,96 em ambas simulações de Aspen Plus, demonstrando uma diferença de 0,2 na fração de etanol entre os simuladores que é consistente com resultados obtidos na seção 4.4.2, com 160 kmol/h de solvente alimentado. Da mesma maneira, os perfis de temperatura e fração molar de etanol são iguais através da coluna entre ambas simulações de EMSO e também entre ambas simulações de Aspen Plus, demonstrando que as simulações das colunas extrativas conectadas (parte do processo completo) e individuais, para ambos os simuladores, fornecem resultados praticamente iguais.

As Figuras 4-11c e 4-11d mostram os perfis da coluna convencional de recuperação alimentada pela vazão de fundo da coluna extrativa.

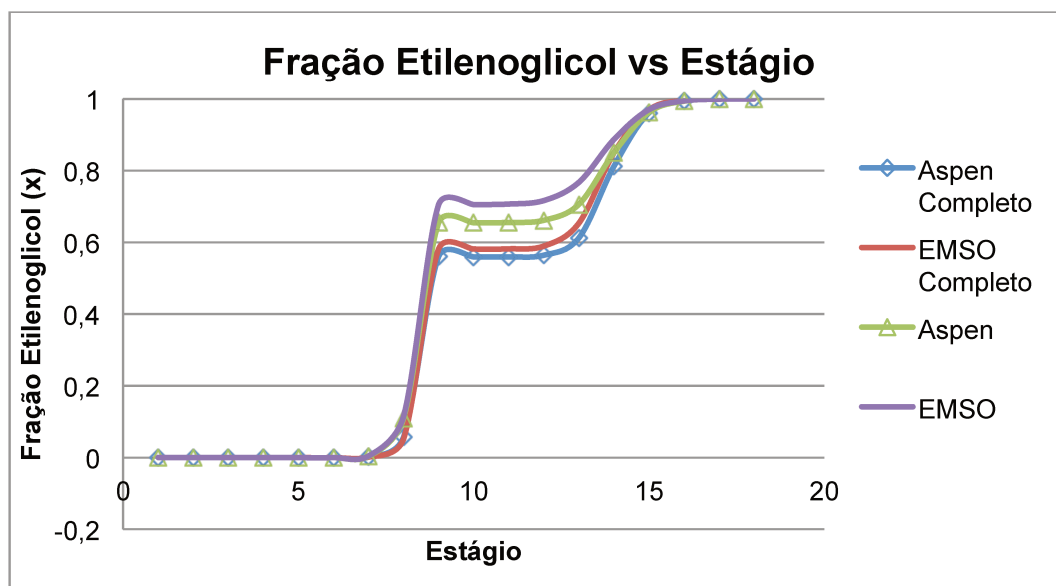


Figura 4-11c Coluna convencional de recuperação. Comparação de fração molar de etilenoglicol através da coluna para colunas individuais e para colunas que são parte do processo completo, no EMSO e no Aspen Plus.

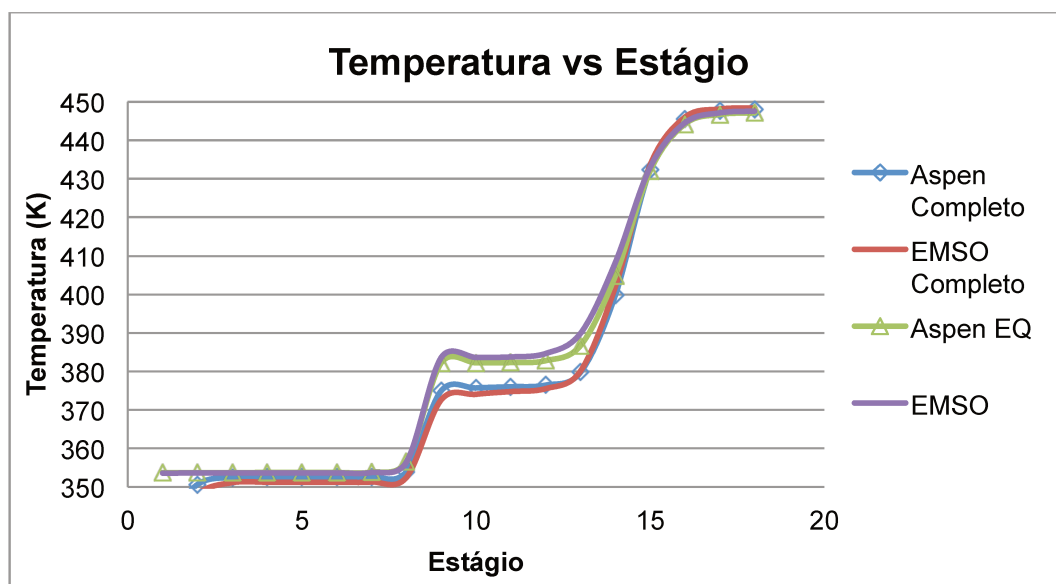


Figura 4-11d Coluna convencional de recuperação. Comparação de temperatura através da coluna para colunas individuais e para colunas que são parte do processo completo, no EMSO e no Aspen Plus.

Nas Figuras 4-11c e 4-11d, os perfis são extremadamente parecidos entre ambos os simuladores. A Figura 4-11c mostra que o produto de fundo da coluna convencional de recuperação é etilenoglicol puro em ambos simuladores, fornecendo etilenoglicol com uma fração molar de 0,99 para todas as simulações das colunas individuais (chamadas 'Aspen' e 'EMSO' nas figuras) tanto com das colunas alimentadas pela coluna extrativa (ou seja, as colunas convencionais do processo completo alimentadas pelas colunas extrativas, chamadas 'Aspen Completo' e 'EMSO Completo' nas figuras), o que torna factível esta simulação para um processo completo de destilação extrativa. As cargas de refeedor também são comparadas, na Tabela 4-20.

Tabela 4-20 Condensador e refeedor do processo completo.

	Coluna Extrativa		Coluna Convencional	
	Aspen (kW)	EMSO (kW)	Aspen (kW)	EMSO (kW)
Condensador	-6724.09	-6769.64	-1815.76	-1749.18
Refeedor	7169.80	7279.95	2121.23	2219.95

A Tabela 4-20 compara as cargas de refeedor e condensador das duas colunas no processo completo de destilação extrativa no Aspen Plus e no EMSO. A tabela

mostra que as diferenças no condensador e refeedor, entre ambos os simuladores para o processo completo de destilação extrativa, são minimamente diferentes.

A Tabela 4-21 detalha um novo sistema completo de destilação extrativa com dados originais para não limitar os exemplos aos mesmo sistemas feitos na seção 4.4.

Tabela 4-21 Coluna extrativa de 22 estágios conectado a coluna convencional de recuperação de 12 estágios.

Parâmetro	Coluna Extrativa
Número de Estágios	22
Estágio de Alimentação	12
Estágio de Alimentação (Solvente)	3
Razão de Refluxo [RR]	2
Vazão Alimentação (kmol/h) [F]	100
Temperatura (K) \ Pressão (atm)	350 \ 1
Frações: Etanol	0,5
Água	0,5
Alimentação do Solvente (Etilenoglicol) (kmol/h) [S]	120
Temperatura (K) \ Pressão (atm)	351 \ 1
Pressão no Estágio 1 (atm)	1
Queda de pressão por estágio (kPa)	0
	Coluna Convencional
Número de Estágios	12
Estágio de Alimentação	6
Razão de Refluxo [RR]	2
Vazão Alimentação (kmol/h)	Fundo da Coluna Extrativa
Temperatura (K) \ Pressão (atm)	Fundo da Coluna Extrativa
Frações: Etanol	Fundo da Coluna Extrativa
Água	Fundo da Coluna Extrativa
Etilenoglicol	Fundo da Coluna Extrativa
Pressão no Estágio 1 (atm)	0,5
Queda de pressão por estágio (kPa)	0

Os parâmetros especificados (pelo usuário) do processo detalhado na Tabela 4-21, além das razões de refluxo, são as vazões desejadas para obter etanol puro do destilado da coluna extrativa e etilenoglicol puro pelo fundo da coluna convencional de recuperação. Estes valores especificados pelo usuário são 50 kmol/h (a vazão de etanol alimentada á coluna extrativa) para o produto destilado da coluna extrativa e 120 kmol/h (a vazão de etilenoglicol solvente alimentado à coluna extrativa, que depois vai à coluna convencional de recuperação) na coluna convencional de recuperação, que são as vazões desejadas nos resultados em estado estacionário. Note-se que o usuário pode especificar a vazão do produto destilado da coluna

convencional em vez da vazão do produto de fundo, mas, para estes resultados, a vazão do produto de fundo é especificada com a intenção de obter etilenoglicol com a maior pureza possível. As Figuras 4-12a e 4-12b mostram os resultados das simulações da coluna extrativa.

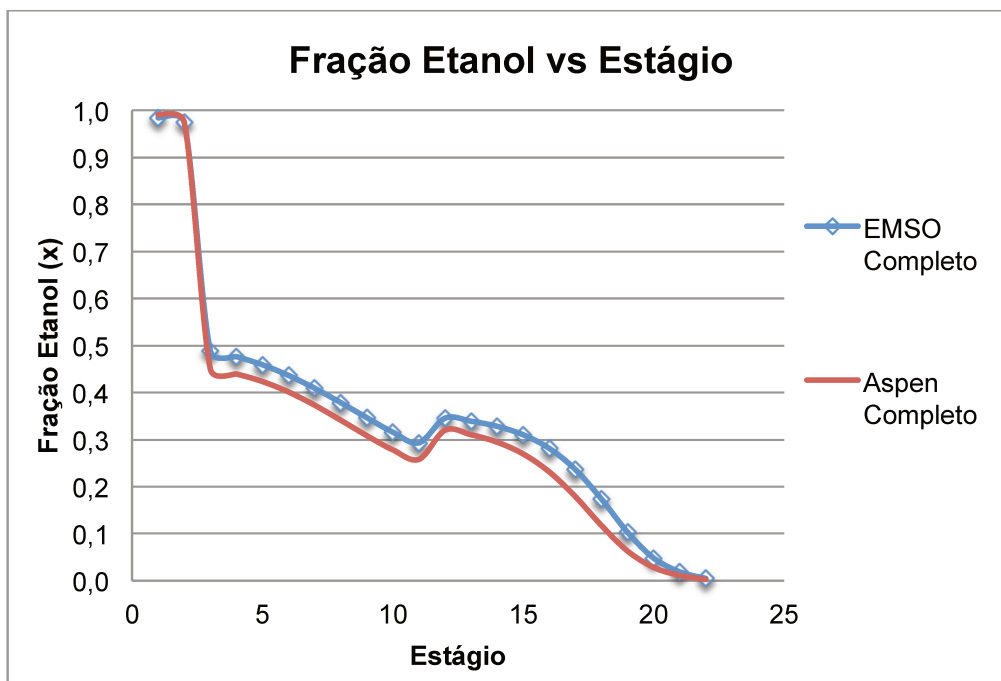


Figura 4-12a Resultados de Fração molar de Etanol vs Estágio para a coluna extrativa do sistema da Tabela 4-21.

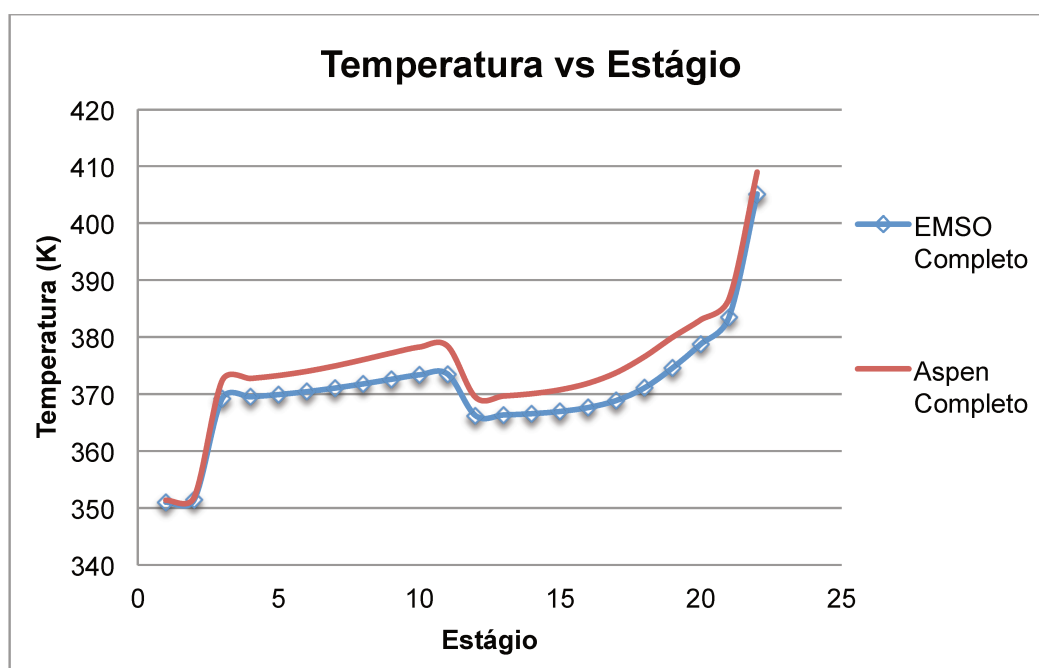


Figura 4-12b Resultados de Temperatura vs Estágio para a coluna extrativa do sistema da Tabela 4-21.

As Figuras 4-12c e 4-12d mostram os resultados das simulações da coluna convencional de recuperação alimentada pela vazão de fundo da coluna extrativa.

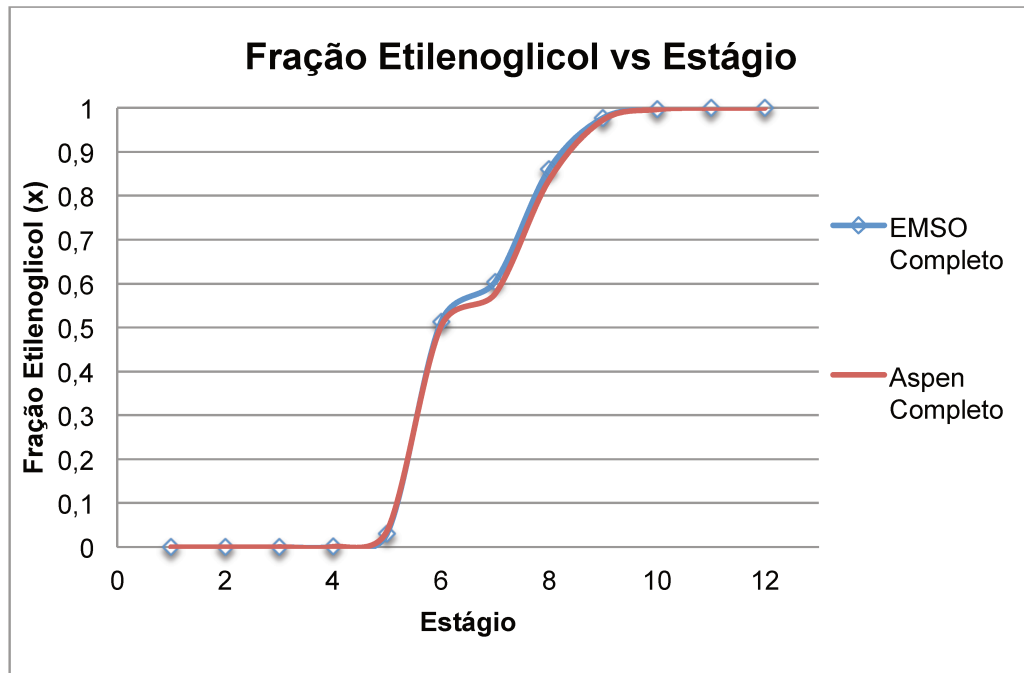


Figura 4-12c Resultados de Fração molar de Etilenoglicol vs Estágio para a coluna convencional de recuperação do sistema da Tabela 4-21.

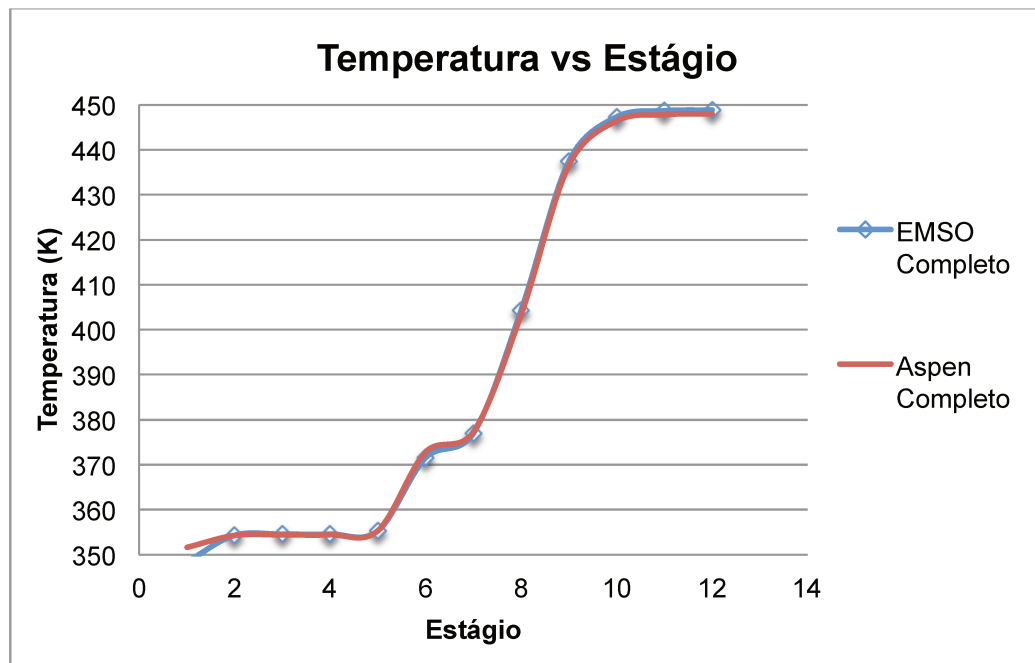


Figura 4-12d Resultados de Temperatura vs Estágio para a coluna convencional de recuperação do sistema da Tabela 4-21.

As Figuras 4-12a,b,c,d novamente mostram a semelhança entre as simulações do EMSO e do Aspen Plus no processo completo. As Figuras 4-12a,b,c,d mostram a

comparação apenas dos resultados do processo completo e não incluem resultados de colunas individuais para fazer os resultados nos gráficos mais facilmente discerníveis. O EMSO obtém etanol 98,4% puro e o Aspen Plus 99,1% puro como produto destilado da coluna extrativa. O etilenoglicol saindo da coluna convencional de recuperação é 99,9% para ambos os simuladores, o que significa que o processo é factível como “processo completo”. A comparação das cargas dos refeedores está na Figura 4-22.

Tabela 4-22 Condensador e refeedor das colunas nas Figuras 4-12a,b,c,d

	Coluna Extrativa		Coluna Convencional	
	Aspen (kW)	EMSO (kW)	Aspen (kW)	EMSO (kW)
Condensador	-1625.11	-1647.89	-1742.80	-1759.12
Refeedor	2001.22	2091.14	1931.01	2235.87

Novamente, os resultados de ambos simuladores são extremadamente parecidos e a Tabela 4-22, da mesma maneira do que a Tabela 4-20, também mostra a semelhança em uso de energia entre os dois simuladores com o processo especificado.

4.6. Correlações de Barros & Wolf

A simulação do processo completo de destilação extrativa com duas colunas e corrente de reciclo simultaneamente produz os resultados da seção 4.5, que são para colunas com estágios de equilíbrio, ou seja, colunas de destilação com uma eficiência de 100%. O EMSO encontra problemas de convergência consistentemente na aplicação das correlações de eficiência de Barros & Wolf quando são utilizadas para atingir estado estacionário no processo completo, mas podem ser aplicadas e atingir convergência em estado estacionário em simulações das colunas individuais, com os valores de entrada sendo iguais aos valores de entrada do processo completo, obtidos na Tabela 4-10 para a coluna extrativa e na simulação da coluna extrativa (nos produtos de fundo) para a coluna convencional de recuperação.

As correlações de Barros & Wolf, detalhadas e explicadas nos Capítulos 2 e 3 deste trabalho, demonstram-se difíceis de estimar devido ao cálculo necessário para obter uma estimativa da difusividade, especialmente no caso da destilação extrativa, porque estimativas das difusividades em misturas multicomponente com cálculos manuais é um processo complexo (como mostram TAYLOR e KRISHNA (1993)). Estes dados, portanto, foram calculados pelo Aspen Plus e introduzidos no EMSO. Com a exceção das difusividades, todo parâmetro necessário para o cálculo das correlações de Barros & Wolf foi calculado dentro do EMSO usando através do VRTherm usando o código introduzido ao modelo como parte importante deste trabalho.

Os resultados nas Figuras 4-13 e 4-14a,b,c,d são comparações feitas usando o sistema completo de destilação extrativa iniciado pela coluna extrativa da Tabela 4-10. Esas Figuras são para destilação convencional (4-13) e destilação extrativa (4-14a,b,c,d), respectivamente. Os perfis de equilíbrio (Aspen EQ, nos gráficos) e não-equilíbrio (Aspen NEQ, nos gráficos) do Aspen Plus e de equilíbrio (EMSO EQ, nos gráficos) são todos obtidos por simulações do processo completo, mas os perfis de EMSO usando as correlações de Barros & Wolf vêm de colunas simuladas individualmente, devido aos problemas de convergência acima mencionados na simulação de Barros & Wolf fora das colunas individuais. As correntes de entrada da primeira coluna, a coluna extrativa, variam apenas na razão de refluxo da mesma maneira do que na Tabela 4-10. A alimentação do solvente foi escolhida como constante, de 240 kmol/h, para maximizar a recuperação de etanol puro no produto destilado da coluna extrativa e, conseqüentemente, para minimizar a quantidade de etanol alimentado à coluna convencional de recuperação. O primeiro resultado, da coluna convencional de recuperação com 18 estágios, é mostrado na Figura 4-13 a seguir.

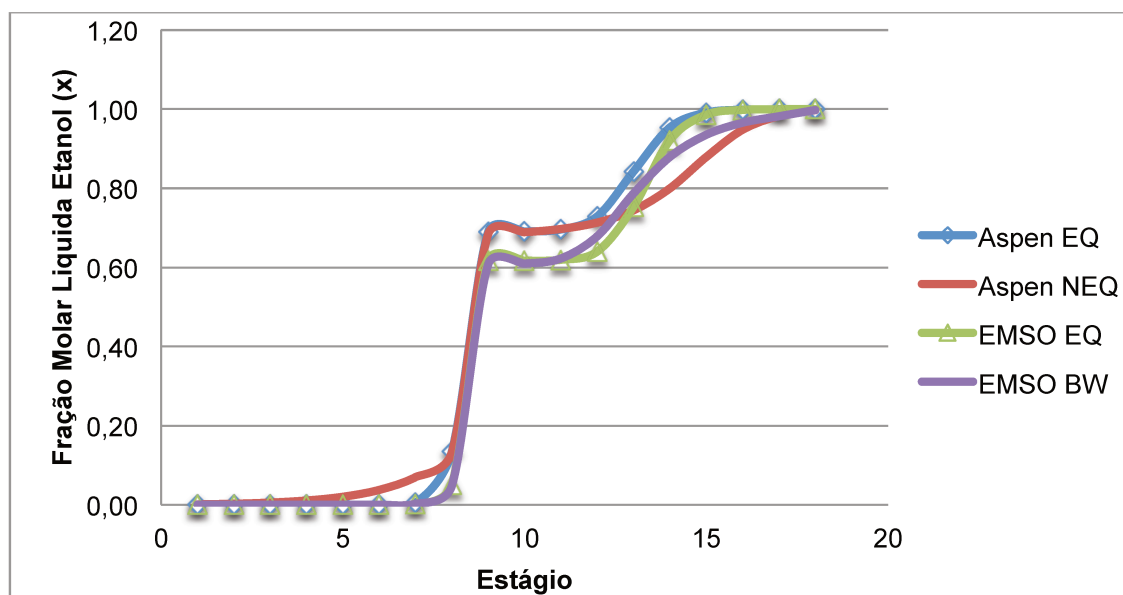


Figura 4-13 Coluna convencional de recuperação de 18 estágios. Comparação de resultados de não-equilíbrio no Aspen Plus e correlações de Barros & Wolf no EMSO.

O primeiro resultado mostrado, a Figura 4-13, é a coluna convencional de recuperação, com uma razão de refluxo de 2 para melhorar a separação, alimentada pelo produto de fundo da coluna extrativa que opera com uma razão de refluxo de 2 (Figura 4-14b). As colunas convencionais alimentadas pelos produtos de fundo das colunas extrativas com razões de refluxo de 1,05, 4, e 10 não são mostradas devido a que algumas tiveram dificuldades de convergência (como foi mencionado antes, Barros & Wolf para colunas convencionais às vezes traz problemas de convergência) e também porque a diferença nas composições de fundo das colunas extrativas que alimentam estas colunas convencionais é mínima (por exemplo, nas simulações de Aspen Plus, a coluna extrativa com razão de refluxo de 4 tem uma impureza de 1,54%, de etanol no produto de fundo e a coluna com razão de refluxo de 2 tem uma impureza de 1,47% de etanol no produto de fundo, uma diferença pequena também refletida nas simulações do EMSO, então as alimentações para a coluna convencional não variam muito com estas variações de razão de refluxo na coluna extrativa), o que significa que os perfis de Aspen Plus e EMSO seriam bem pouco diferentes.

A Figura 4-13 mostra as curvas dos processos da coluna convencional com a eficiência de 1 (ou 100%) pouco diferentes e consistentes com resultados da mesma coluna, mas com razão de refluxo de 1, mostrados na Figura 4-11c. A diferença

entre os resultados de EMSO e Aspen Plus é mínima nos extremos da coluna, mas aparecem no meio. Por outro lado, o perfil dos resultados de não-equilíbrio do Aspen Plus também difere pouco da curva de equilíbrio, a maior diferença encontrada na parte inferior da coluna. A curva da simulação de EMSO usando as correlações de Barros & Wolf se afasta da curva de equilíbrio do EMSO, assemelhando-se mais um pouco à curva de não equilíbrio do Aspen Plus, mas sem atingir a forma exata. A separação dos componentes é fácil e o resultado é de etilenoglicol 99,9% puro para as simulações de equilíbrio do EMSO e o Aspen Plus e 99,7% puro nas simulações de não-equilíbrio do Aspen Plus e com as correlações de Barros & Wolf do EMSO.

As Figuras 4-14a até 4-14d representam as colunas extrativas de 32 estágios, variando a razão de refluxo, comparando resultados de não equilíbrio do Aspen Plus com simulações de EMSO que usam as correlações de Barros & Wolf.

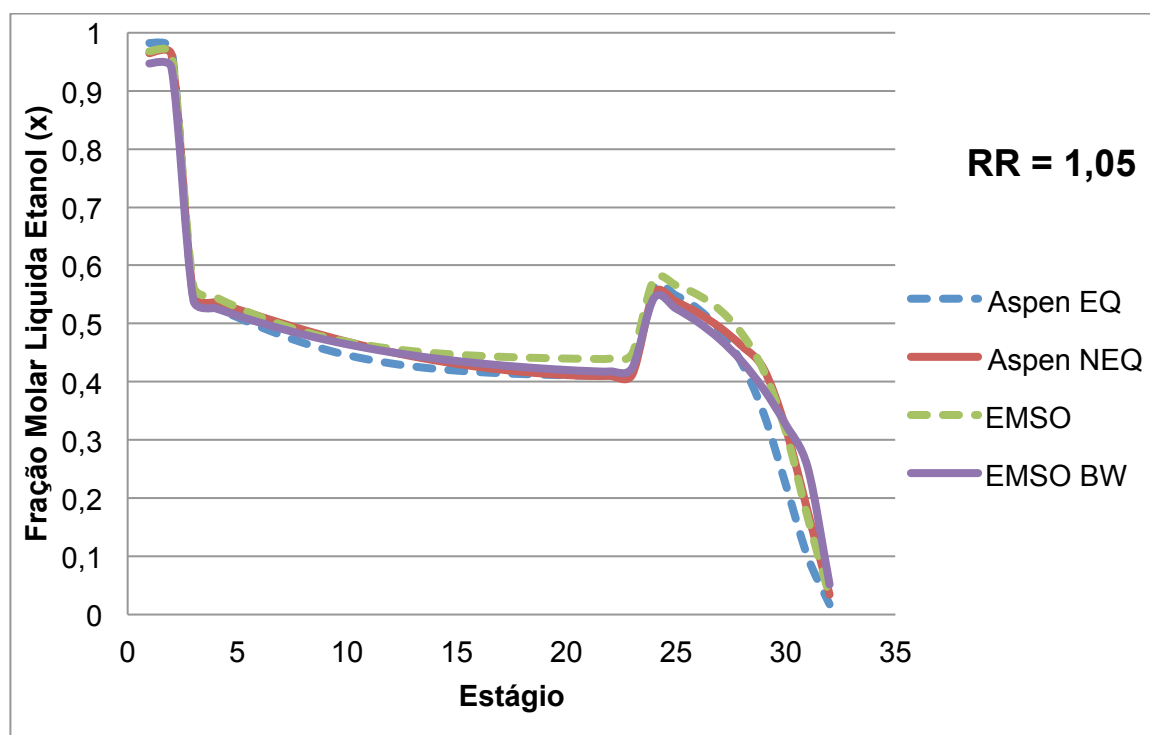


Figura 4-14a Coluna extrativa de 32 estágios. Comparação de resultados de não-equilíbrio no Aspen Plus e correlações de Barros & Wolf no EMSO.

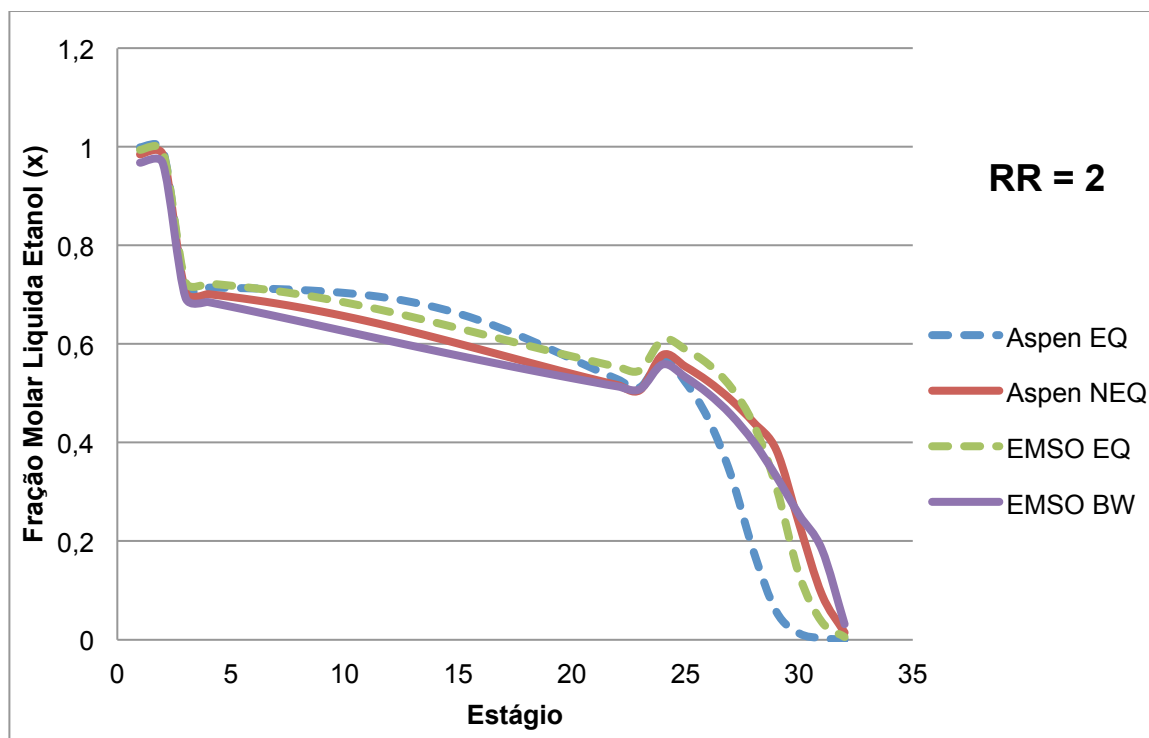


Figura 4-14b Coluna extrativa de 32 estágios. Comparação de resultados de não-equilíbrio no Aspen Plus e correlações de Barros & Wolf no EMSO.

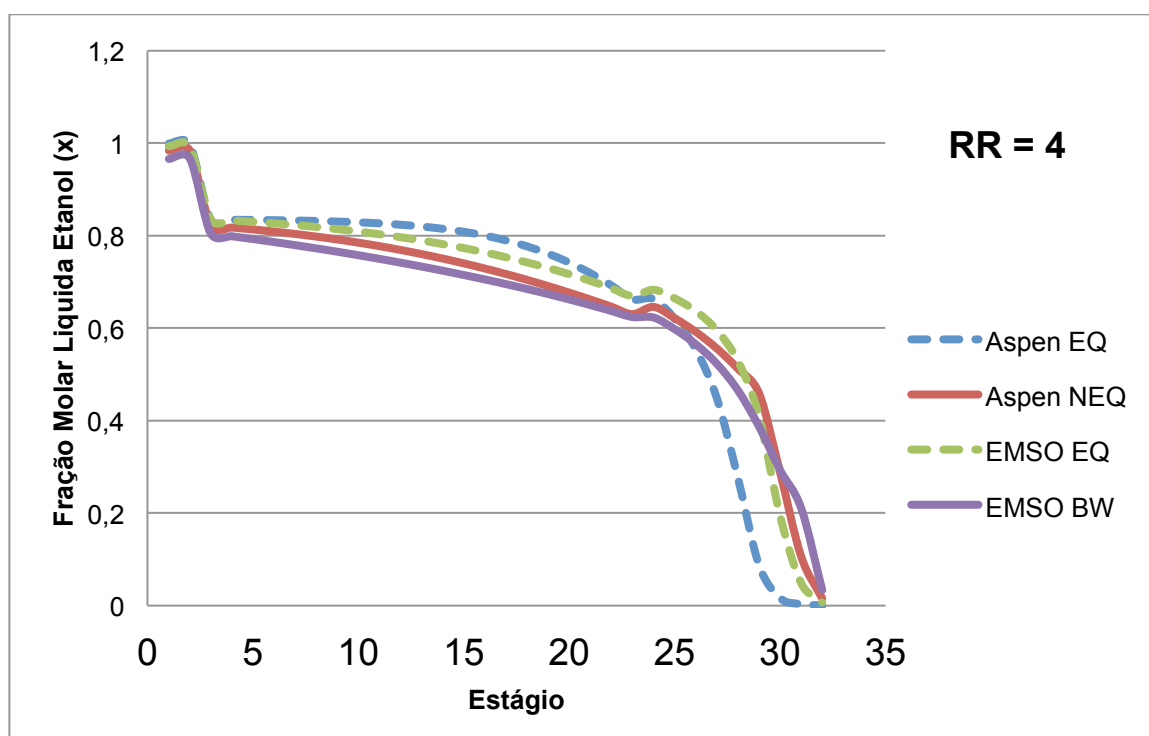


Figura 4-14c Coluna extrativa de 32 estágios. Comparação de resultados de não-equilíbrio no Aspen Plus e correlações de Barros & Wolf no EMSO.

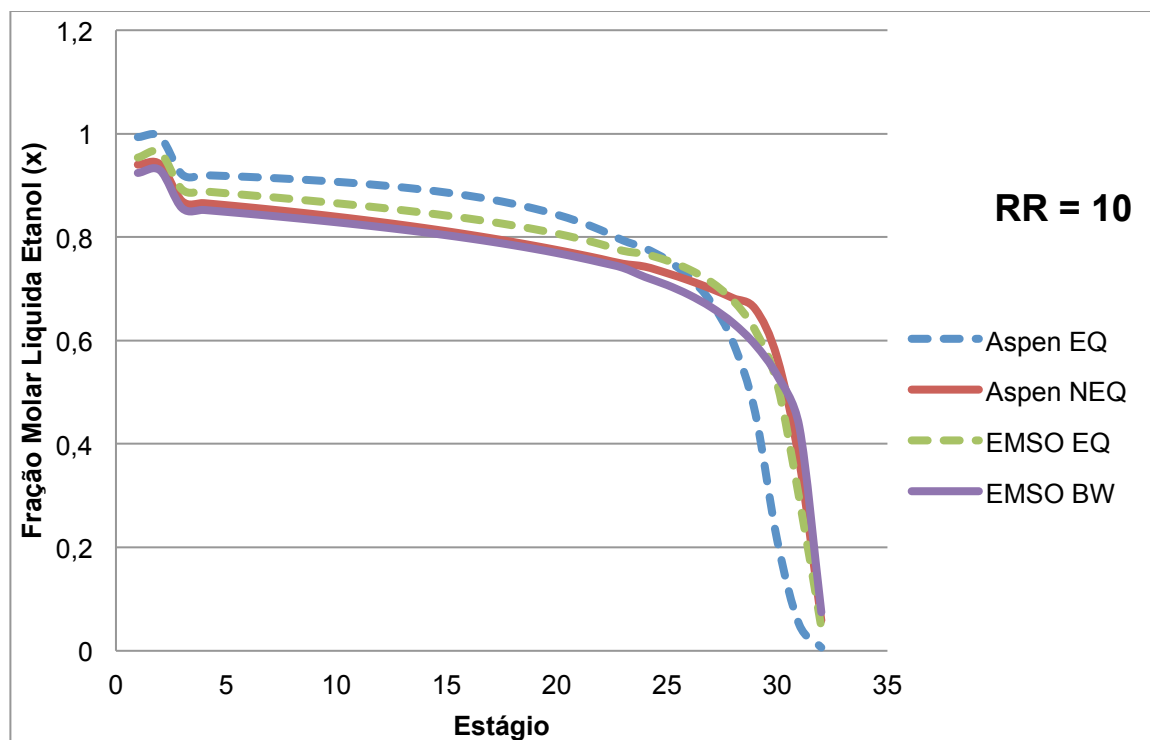


Figura 4-14d Coluna extrativa de 32 estágios. Comparação de resultados de não-equilíbrio no Aspen Plus e correlações de Barros & Wolf no EMSO.

Para as curvas de destilação extrativa (Figura 4-14a,b,c,d), é notável que as curvas de EMSO com as correlações de Barros & Wolf se assemelhem às curvas de não-equilíbrio do Aspen Plus. A variação das razões de refluxo modifica, da mesma forma, as curvas de equilíbrio no Aspen Plus e no EMSO, um resultado já visto nas anterior seções, mas agora pode-se ver que as variações das razões de refluxo também modificam, da mesma forma, as curvas de não-equilíbrio do Aspen Plus e as curvas de EMSO usando as correlações de Barros & Wolf.

A variação das razões de refluxo na simulação das colunas tem um efeito nas eficiências de Barros & Wolf calculadas pelo modelo. A Figura 4-15 mostra este efeito para as simulações de EMSO que geraram as Figuras 4-14a,b,c,d. Na Figura 4-15, “EFF RR” refere-se às Eficiências (EFF) para as Razões de Refluxo (RR) respectivas.

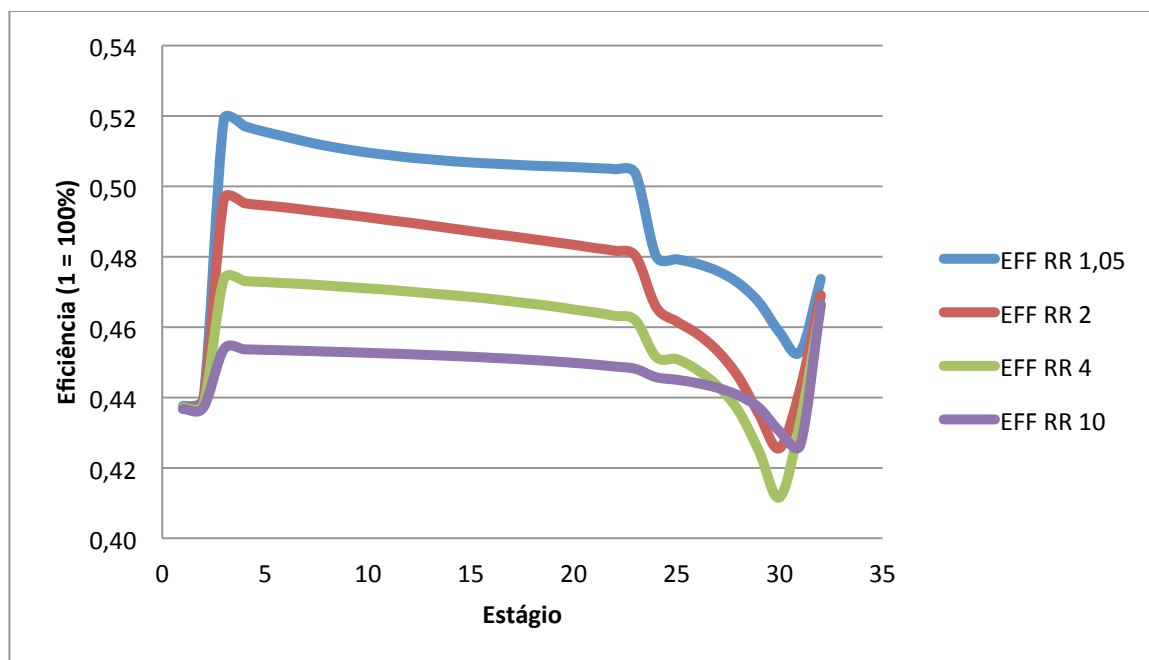


Figura 4-15 Estágio vs Eficiência para correlações de Barros & Wolf em coluna extrativa.

Na Figura 4-15, o resultado da razão de refluxo RR 10 mostra-se um pouco diferente, mas deve-se notar que os resultados das razões de refluxo entre RR 4 e RR 10 não são mostrados, mesmo que haja uma grande diferença entre eles e não entre RR 4 e RR 2 ou RR 1,05. A Figura 4-15 mostra, para os sistemas específicos das Figuras 4-14a,b,c,d, que quando aumenta a razão de refluxo, da simulação, a eficiência calculada pelas correlações de Barros & Wolf diminui e pode-se ver uma mudança notável nas eficiências abaixo, no meio, e acima das alimentações.

4.7. Conclusões

Através dos resultados mostrados neste capítulo, pode-se concluir que o Aspen Plus e o modelo de EMSO usado geram resultados bem parecidos mas com leves diferenças, mas estas diferenças não são constantes. Ou seja, variações em parâmetros de operação determinam se as curvas de temperatura ou as frações molares dos componentes entre ambos os simuladores são praticamente iguais, ou são simplesmente parecidas mas com pequenas diferenças.

Nos resultados foi encontrado que existe, para cada processo específico, um tipo de 'otimização' possível, que significa que existem parâmetros de operação onde a diferença entre o EMSO e o Aspen é muito pequena, e também existem parâmetros de operação onde a diferença entre o EMSO e o Aspen é mais notável, todos dentro do mesmo sistema.

O código do modelo usado no EMSO pode gerar resultados similares aos resultados do Aspen Plus, mas tem as limitações acima mencionadas se o objetivo for obter os mesmos resultados aos do Aspen Plus. Em todo o caso, o EMSO e o Aspen Plus, ambos usando modelagem de estágios de equilíbrio, produzem resultados parecidos e para determinar qual se assemelha mais á realidade, pode ser feita a comparação com resultados experimentais. Além disso, o uso das correlações de Barros & Wolf mostra, também, uma grande semelhança entre os resultados do EMSO e do Aspen Plus (o Aspen Plus usando destilação de estágios de não-equilíbrio).

5. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

A conclusão mais geral e também a mais importante que pode ser feita é que, considerando-se os resultados do Capítulo 4 deste trabalho, o código de destilação usado no EMSO produz resultados consistentes com resultados de simulações equivalentes feitas no simulador Aspen Plus em estado estacionário. As simulações são consistentes para colunas de destilação extrativa, convencional e para o sistema completo de destilação extrativa de duas colunas conectadas, com a capacidade de simular a produção de etanol anidro como produto destilado da coluna extrativa e etilenoglicol puro como produto de fundo da coluna convencional.

Mais detalhadamente, notou-se que a modelagem simplificada das equações MESH representa, como é esperado, destilação da mistura etanol-água ignorando o azeótropo e produzindo etanol de alta pureza. Em contraste, modelagem mais rigorosa usando as equações MESH, o azeótropo está bem representado, aproveitando, assim, a vantagem da destilação extrativa para eliminar o azeótropo.

Foi encontrado que existe uma leve diferença nos perfis de vazão líquida dentro da coluna, temperatura, e composição molar dos componentes entre o modelo usado no EMSO e as simulações equivalentes feitas no Aspen Plus. A diferença entre os simuladores existe para a coluna extrativa, a coluna convencional, e para o processo completo de duas colunas. Porém, a diferença é pequena.

Foi possível, na destilação convencional simulada no EMSO, obter etilenoglicol com 99%+ de pureza como produto de fundo, concordando com resultados de simulações equivalentes do Aspen Plus. Também foi possível obter etanol com 99%+ de pureza como produto destilado da coluna extrativa, porém existe uma pequena diferença entre a pureza do destilado resultando das simulações de EMSO e a pureza do destilado das simulações de Aspen Plus. Esta é a leve diferença entre ambos os simuladores mencionada anteriormente (no Capítulo 4) e esta pequena diferença entre os resultados dos simuladores é diminuída, no produto destilado, com uma relação S:F maior. Ou seja, a adição de maiores quantidades de solvente

diminuiu a diferença no resultado do destilado entre ambos os simuladores (até serem praticamente iguais), mas pode aumentar a diferença através da coluna.

A pequena diferença entre os simuladores é sensível à razão de refluxo, onde razões de refluxo muito altas e muito baixas (o que é 'muito alto' e 'muito baixo' depende do sistema) aumentam um pouco a diferença entre os simuladores, mas existem faixas de razões de refluxos específicas a cada processo onde a diferença entre os simuladores é praticamente invisível. Ou seja, o que é uma razão de refluxo 'alta' e uma razão de refluxo 'baixa', considerando o efeito das razões de refluxo em qualquer diferença entre os simuladores, depende do sistema específico.

O processo completo de destilação extrativa de duas colunas, com as duas colunas conectadas, mostrou-se factível para programar e simular no EMSO. Da mesma maneira que simulações de colunas individuais (extrativas ou convencionais), existe uma pequena diferença nos perfis e frações de produtos entre o Aspen Plus e o EMSO, mas, novamente, a diferença é mínima porque a simulação do processo completo é a simulação de duas colunas individuais, mas com correntes de alimentação definidas pela outra coluna e não pelo usuário.

O cálculo dentro do programa das correlações de Barros & Wolf foi possível, porém com a adição de dificuldade em atingir convergência, especialmente em simulações de colunas de destilação convencional. Apesar disso, simulações do modelo de EMSO usando as correlações de Barros & Wolf mostraram que, comparando perfis de frações molares de componentes, as simulações com as eficiências se assemelham mais aos resultados de simulações de não-equilíbrio feitas no Aspen Plus do que aos resultados de simulações de equilíbrio do Aspen Plus. Ou seja, são resultados favoráveis nos quais as correlações de Barros & Wolf mostraram-se úteis na aproximação a resultados de simulações de destilação com estágios de não-equilíbrio.

Este trabalho demonstrou que o modelo de destilação do EMSO, usado para a destilação extrativa da mistura etanol-água com etilenoglicol como solvente, é capaz de gerar resultados comparáveis com os resultados de simulações equivalentes feitas no Aspen Plus, e simultaneamente também que o modelo de EMSO pode ser

usado para o processo completo de destilação extrativa da mistura etanol-água usando etilenoglicol como solvente.

Contudo, ainda é necessária a exploração dos limites do modelo de EMSO. Ou seja, quais são os extremos nos quais o modelo de EMSO se afasta mais do Aspen Plus (ou de resultados experimentais, ou de algum outro simulador) e quais são as faixas de parâmetros nas quais o modelo é otimizado em relação a sua semelhança com o Aspen Plus (ou com resultados experimentais, ou de algum outro simulador). Foi encontrado que são a razão de refluxo e a quantidade de solvente (ou seja, a relação S:F) que ditam, em certa medida, uma pequena diferença entre os dois programas. Os limites dessa relação e a influência de outros parâmetros e variáveis no sistema nesta diferença, podem ser explorados no futuro.

Seguem algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Implementação de método de estimativa, interpolação, ou correlação de difusividades no EMSO.
- Desenvolvimento de modelos termodinâmicos no EMSO como alternativas ao UNIFAC do VRTherm. Desenvolvimento de NRTL para o EMSO, por exemplo.
- Desenvolvimento de uma maneira de automatizar ou encontrar valores de inicialização. O processo atual é um de tentativa e erro e, como alguns processos precisam de valores de inicialização exatos (em vez de funcionar com uma variedade de valores de inicialização), pode ser um processo longo e tedioso.
- Desenvolvimento de um algoritmo ou programa para melhorar ou ajudar a simulação em atingir convergência.

Referências

AFDC (ALTERNATIVE FUELS DATA CENTER). Ethanol Feedstocks. 2014. Disponível em: <www.afdc.energy.gov>. Acesso em: 29 abril 2015.

ANP (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS). Resolução ANP Nº 36, de 6.12.2005 - DOU 7.12.2005. 2005. Disponível em: <anp.gov.br> Acesso em: 11 dezembro 2015.

BAEYENS, J., KANG, Q., APPELS, L., DEWIL, R., LV, Y., TAN, T. Challenges and opportunities in improving the production of bio-ethanol. *Progress in Energy and Combustion Science*, 47, p.60-88, 2015.

BARROS, A.A.C. Desenvolvimento de modelos de estágios de não equilíbrio e proposição de correlações de eficiência para os processos de destilação convencional e extrativa. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 268 p. Tese (Doutorado)

BNDES (BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL); CGEE (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS). Bioetanol de Cana-de-Açúcar: Energia para o Desenvolvimento Sustentável. 1ª Edição, Rio de Janeiro, 2008.

BIEKER, T., SIMMROCK, K.H. Knowledge integrating system for the selection of solvents for extractive and azeotropic distillation. *Computers & Chemical Engineering*, 18, Supplement 1, p.S25-S29, 1994.

BLACK, C. Distillation modeling of ethanol recovery and dehydration processes for ethanol and gasohol. *Chemical Engineering Progress*, 76, p. 78–85, 1980.

BRITO, R. P. Processo de destilação extrativa: Modelagem dinâmica, simulação e avaliação de nova configuração. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 213p. Tese (Doutorado)

CARDONA, C.A., SÁNCHEZ, O.J. Energy consumption analysis of integrated flowsheets for production of fuel ethanol from lignocellulosic biomass. *Energy*, 31, Issue 13, p.2447–2459, 2006.

CHOE, Y.S., LUYBEN, W. Rigorous dynamic models of distillation columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 26, p.2158-2161, 1987.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Disponível em: <www.conab.gov.br>. Acesso em: 20 agosto 2015.

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

DIAS, M.O.S., JUNQUEIRA, T.L., MACIEL FILHO, R., WOLF MACIEL, M.R., ROSSELL, C.E.V. Anhydrous bioethanol production using bioglycerol - simulation and optimization of extractive distillation processes. *Computer Aided Chemical Engineering*, 26, p.519-524, 2009.

DUARTE, C.G., GAUDREAU, K., GIBSON, R.B., MALHEIROS, T.F. Sustainability assessment of sugarcane-ethanol production in Brazil: A case study of a sugarcane mill in São Paulo state. *Ecological Indicators*, 30, p.119–129, 2013.

ELLIOT, D.C., BILLER, P., ROSS, A.B., SCHMIDT, A.J., JONES, S.B. Hydrothermal liquefaction of biomass: Developments from batch and continuous process. *Bioresource Technology*, 178, p.147-156, 2015.

FIGUEIRÊDO, M.F. de, PONTUAL GUEDES, B., MONTEIRO de ARAÚJO, J.M., SALES VASCONCELOS, L.G., PEREIRA BRITO, R. Optimal design of extractive distillation columns-- A systematic procedure using a process simulator. *Chemical Engineering Research and Design*, 89, Issue 3, p.341-346, 2011.

FRAGA, M.F. Novo Método para a Estimação das Propriedades de Caracterização de Frações Leves de Petróleo. Porto Alegre: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010. 200p. Dissertação (Mestrado)

FRANCESCHIN, G., ZAMBONI, A., BEZZO, F., BERTUCCO, A. Ethanol from corn: a technical and economical assessment based on different scenarios. *Chemical Engineering Research and Design*, 86, Issue 5, p.488–498, 2008.

FURLAN, F.F., COSTA, C.B.B., CRUZ, A.J.G., SECCHI, A.R., SOARES, R.P., GIORDANO, R.C. Integrated tool for simulation and optimization of a first and second generation ethanol-from-sugarcane production plant. *Computer Aided Chemical Engineering*, 30, p.81-85, 2012.

GIL, I.D., UYAZÁN, A.M., AGUILAR, J.L., RODRÍGUEZ, G., CAICEDO, L.A. Separation of ethanol and water by extractive distillation with salt and solvent as entrainer: process simulation. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 25, No.01, p.207-215, 2008.

GIL, I.D., GÓMEZ, J.M., RODRÍGUEZ, G. Control of an extractive distillation process to dehydrate ethanol using glycerol as entrainer. *Computers and Chemical Engineering*, 39, p.129–142, 2012.

GMEHLING, J., ONKEN, U., ARLT, W. Vapor-liquid equilibrium data collection. Frankfurt: Dechema, 1981

GOLDEMBERG, J., COELHO, S.T., GUARDABASSI, P. The sustainability of ethanol production from sugarcane. *Energy Policy*, 36, Issue 6, p.2086-2097, 2008.

HOFFMAN, E.J. Azeotropic and extractive distillation. New York: R. E. Krieger Publishing Company, 1977, 378 p.

HORSLEY, L.H. Azeotropic Data III. Washington D.C.: American Chemical Society, 1973, 628 p.

HUANG, H., RAMASWAMY, S., TSCHRINER, U.W., RAMARAO, B.V. A review of separation technologies in current and future biorefineries. *Separation and Purification Technology*, 62, Issue 1, p.1-21, 2008.

JACÍMOVIĆ, B.M., GENIĆ, S.B., JACÍMOVIĆ, S.B. Reboiler Separation Efficiencies for Binary Systems. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51 (16), p.5793–5804, 2012.

JUNQUEIRA, T. L. Simulação de colunas de destilação convencional, extrativa, e azeotrópica no processo de bioetanol através da modelagem de não equilíbrio e da modelagem de estágios de equilíbrio como eficiência. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2010. 187 p. Dissertação (Mestrado)

KISTER, H.Z. Distillation Design. New York: McGraw-Hill, 1992, 710 p.

KISS, A.A., SUSZWALAK, D.J-P.C. Efficient bioethanol dehydration in azeotropic and extractive dividing-wall columns. *Procedia Engineering*, 42, p.566 – 572, 2012.

KNAPP, J.P., DOHERTY, M.F. Thermal integration of homogeneous azeotropic distillation sequences. *AIChE Journal*, 36, No. 7, p.969-984, 1990.

LEI, Z., CHEN, B., DING, Z. Special Distillation Processes. Beijing: Elsevier, 2005. Cap. II: Extractive distillation, p.59-144.

LIDE, D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition. Boca Raton: CRC Press. 2003, 2620 p.

LYNN, S., HANSON, D.N. Multieffect Extractive distillation for separating aqueous azeotropes. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*. 25, p.936-941, 1986.

MEIRELLES, A., WEISS, S., HERFURTH, H. Ethanol dehydration by extractive distillation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 53, p.181-188, 1992.

MELO, R.G., MARQUES, C.C.M., LUCENA, S., SILVA, L.M.X., ROSAL, A.G.C. Modelagem e simulação computacional de uma torre fracionadora de uma unidade de coqueamento retardado. 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 2009.

MITCHELL, D. A Note on Rising Food Prices. The World Bank Development Prospects Group. 2008. Disponível em: <www.worldbank.org/en/research>. Acesso em: 28 novembro 2014.

PEREIRA, C.L.F., ORTEGA, E. Sustainability assessment of large-scale ethanol production from sugarcane. *Journal of Cleaner Production*, 18, Issue 1, p.77–82, 2010.

PESCARINI, M.H. Desenvolvimento do modelo dinâmico de estágios de não equilíbrio e simulação de colunas de destilação convencional e extrativa. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999. 394 p. Tese (Doutorado)

PLA-FRANCO, K., LLADOSA, E., LORAS, S., MONTÓN, J.B. Phase equilibria for the ternary systems ethanol, water + ethylene glycol or + glycerol at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilibria*, 341, p.54–60, 2013.

RAVAGNANI, M.A.S.S., REIS, M.H.M., MACIEL FILHO, R., WOLF MACIEL, M.R. Anhydrous ethanol production by extractive distillation: A solvent case study. *Process Safety and Environmental Protection*, 88, Issue 1, p.67-73, 2010.

REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B.W. The Properties of Gases and Liquids, 4th Ed. New York: McGraw Hill, 1987, 741 p.

REIS, M.H.M., BARROS, A.A.C., MEIRELLES, A.J.A., FILHO, R.M., WOLF MACIEL, M.R. Application of Plate and Component Efficiency Correlations in Homogeneous Azeotropic Distillation Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, p.5755-5760, 2006.

RICHTER, A.F. Comparativo de Simulações Estacionárias de colunas de Destilação. Trabalho de Diplomação em Engenharia Química. Porto Alegre: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011. 36 p. Trabalho de diplomação em engenharia química

RODRIGUES CANABARRO, L. Inferência dinâmica em colunas de destilação para uma unidade de processamento de gás natural. Rio de Janeiro: Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011. 157 p. Dissertação (mestrado)

SEADER, J. D. The B.C. (Before Computers) and A.D. of Equilibrium-Stage Operations. *Chemical Engineering Education*, 19 (2), p. 88–103, 1985.

SIMS, R. E. H., MABEE, W., SADDLER, J. N., TAYLOR, M. An overview of second generation biofuel technologies. *Bioresource Technology*, 101, Issue 6, p.1570-1580, 2010.

SILVA, J.L. Modelagem e simulação de reatores autoclave para produção de PEBD. Porto Alegre: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012. 92 p. Dissertação (Mestrado)

SKOGESTAD, S. Dynamics and Control of Distillation Columns - A Critical Survey. *Modeling, Identification and Control*, 18, p.177-217, 1997. Disponível em: <<http://www.mic-journal.no>>. Acesso em: 01 outubro 2015.

SOARES, R. P. Manual EMSO. Projeto ALSOC, 2007. Disponível em: <www.enq.ufrgs.br/alsoc>. Acesso em: 05 outubro 2013.

SOARES, R.P., SECCHI, A.R. EMSO: A new environment for modelling, simulation and optimisation. *Computer Aided Chemical Engineering*, 14, p.947-952, 2003.

SOAVE, G., FELIU, J.A. Saving energy in distillation towers by feed splitting. *Applied Thermal Engineering*, 22, p.889-896, 2002.

SUSZWALAK, D.J-P.C., KISS, A.A. Enhanced bioethanol dehydration in extractive dividing-wall columns. *Computer Aided Chemical Engineering*, 30A, p.667-671, 2012.

TAYLOR, R., KOOIJMAN, H. A., HUNG, J.-S. A second generation nonequilibrium model for computer simulation of multicomponent separation processes. *Computers & Chemical Engineering*, 18 (3), p. 205-217, 1994.

TAYLOR, R., KRISHNA, R., KOOIJMAN, H. Real-world modeling of distillation. *Chemical Engineering Progress*, 99, p.28-39, 2003.

TAYLOR, R., KRISHNA, R. Multicomponent Mass Transfer. New York: John Wiley & Sons, 1993, 616 p.

TUTUTI-AVILA, S., JIMÉNEZ-GUTIÉRREZ, A., HAHN, J. Control analysis of an extractive dividing-wall column used for ethanol dehydration. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 82, p.88–100, 2014.

WANG, J.C., HENKE, G.E. Tridiagonal matrix for distillation. *Hydrocarbon Processing*, 45 (8), p.155-163, 1966.

ZARPELON, F. As especificações do álcool focadas para o mercado mundial. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. 2008. Disponível em:

<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Especificacoes_do-Alcool_Focado_para_Mercado_Mundial_000fxgfcrtu02wyiv80soht9hal6t8qx.pdf>.

Acesso em: 7 maio 2014.

Apêndices

Como foi mencionado através desta dissertação, todos os modelos são originalmente desenvolvidos por Rafael de Peligrini Soares (um dos desenvolvedores do EMSO), com adições e modificações feitas pelo autor desta dissertação. O código original, sem modificações ou adições, não está incluído nestes apêndices.

A1.1 Modelo com Correlações de Barros e Wolf

Este modelo tem 'xideal' como parte da simulação, mas pode ser modificada para gerar valores de eficiência de vapor (para 'yideal'), que pode ser útil dependendo da simulação, como descreve PESCARINI (1999), "as eficiências para a fase vapor e para a fase líquida conduzem geralmente a valores numéricos diferentes para o mesmo estágio real". Simplesmente é necessário substituir 'xideal' por 'yideal' e 'liquid' por 'vapour' nos cálculos de C_p , ρ , μ , e k_c .

O EMSO tem particularidades que podem complicar a convergência da simulação, embora todos os dados e o modelo estejam certos. Por exemplo, durante o desenvolvimento deste trabalho, se encontrou um caso onde a especificação de '0.5 atm' impedia a convergência, mas '50,66 kPa' funcionava.

Model Distillation_Simple_Extractive

ATTRIBUTES

Brief = "Model for initialization of static distillation columns.";
Info = "Although this model is dynamic only the steady state results are reliable.

This is because the dynamic assumptions are very unrealistic. A constant molar holdup is assumed in each tray. For the steady state result first run this model in dynamic model, save the results, and then use the dynamic results as the GuessFile for the static simulation. ";

PARAMETERS

outer PP as Plugin (Brief = "External Physical Properties", Type="PP");
outer NComp as Integer (Brief = "Number of components", Lower = 1);

```

NS          as Integer          (Brief="Number of theoric stages", Default=10);
M           as kmol             (Brief="Moles of holdup", Default=100);
F(NS)       as flow_mol        (Brief="Feed flow");
z(NS,NComp) as fraction         (Brief="Feed composition");
Tf(NS)      as temperature      (Brief="Feed temperature");
Pf(NS)      as pressure         (Brief="Feed pressure");
dP          as pressure         (Brief="Pressure drop each tray", DisplayUnit='kPa');

```

VARIABLES

```

BW1(NS)     as Real            (Brief="Efficiency for Each Tray", Default=1);
BW2(NS)     as Real            (Brief="Efficiency for Each Tray, for next iteration", Default=1);
D           as flow_mol        (Lower=-1e5, Brief="Distillate flow");
B           as flow_mol        (Lower=-1e5, Brief="Bottom flow");
RR          as positive        (Brief="Reflux ratio", Lower = 1e-4);
L(NS)       as flow_mol        (Lower=-1e5, Brief="Liquid flow");
V(NS)       as flow_mol        (Lower=-1e5, Brief="Vapour flow");
Qtop        as power;
Qbot        as power;
h(NS)       as enth_mol        (Brief="Liquid enthalpy");
H(NS)       as enth_mol        (Brief="Vapour enthalpy");
x(NS,NComp) as fraction         (Brief="Liquid fase composition");
y(NS,NComp) as fraction         (Brief="Vapour fase composition");
xtop(NComp) as fraction         (Brief="Top product composition");
xbot(NComp) as fraction         (Brief="Bottom product composition");
K(NS,NComp) as positive;
Cp(NS)      as positive        (Unit='J/(kmol*K)');
kc(NS)      as conductivity; #(Unit='W/(m*K)');
mu(NS)      as positive        (Unit='Pa*s');
rho(NS)     as positive        (Unit='kg/(m^3)');
MW(NS,NComp) as positive;
Dif(NS)     as positive        (Unit = 'm^2/s');
#yideal(NS,NComp) as fraction   (Brief="Vapour fase composition");
xideal(NS,NComp) as fraction   (Brief="Liquid fase composition");
Hf(NS)      as enth_mol        (Brief="Vapour enthalpy");
hf(NS)      as enth_mol        (Brief="Liquid enthalpy");
xf(NS,NComp) as fraction       (Brief="Feed composition");
yf(NS,NComp) as fraction       (Brief="Vapour fase composition in feed");
vf(NS)      as fraction        (Brief="Vapour fraction in feed");
P(NS)       as pressure         (Brief="Pressure in each tray", DisplayUnit='bar');
T(NS)       as temperature      (Brief="Moles of holdup");

```

SET

EQUATIONS

"Refluxo"

$L(1) = RR \cdot D;$

"Queda de pressao"

$P(2:NS) = P(1:NS-1) + dP;$

for i in [2:NS] do

 "Eficiencia B&W"

$x(i,:) = BW1(i) * (xideal(i,:) - x(i-1,:)) + x(i-1,:);$

end

$x(1,:) = xideal(1,:);$

for i in [1:NS] do

 "Rigorous Partition coefficients"

```

K(i,:) = PP.LiquidFugacityCoefficient(T(i),P(i),xideal(i,:))/
PP.VapourFugacityCoefficient(T(i),P(i),y(i,:));
#"Ideal Partition coefficients"
#K(i,:) = P(i)/PP.VapourPressure(T(i));

h(i) = PP.LiquidEnthalpy(T(i),P(i),x(i,:));
H(i) = PP.VapourEnthalpy(T(i),P(i),y(i,:));

"Equilibrio"
y(i,:) = K(i,:)*xideal(i,:);
"Mol fraction normalisation"
#sum(x(i,:)) = sum(y(i,:));
1 = sum(y(i,:));
#x(i,:) = xs(i,:)/sum(xs(i,:));

#===== Entalpias Alimentacao =====#
[vf(i), xf(i,:), yf(i,:)] = PP.Flash(Tf(i),Pf(i),z(i,:));
hf(i) = PP.LiquidEnthalpy(Tf(i), Pf(i), xf(i,:));
Hf(i) = PP.VapourEnthalpy(Tf(i), Pf(i), yf(i,:));
end

#=====Condensador =====#
"Condensador Total"
M*diff(x(1,:)) = F(1)*z(1,:) + V(1+1)*y(1+1,:) - (L(1) + D)*x(1,:);
0 * 'mol/s' = F(1) + V(1+1) - (L(1) + D);
0 * 'J/s' = F(1)*(vf(1)*Hf(1) + (1-vf(1))*hf(1)) + V(1+1)*H(1+1) - (L(1) + D)*h(1) + Qtop;

#===== Pratos no interior da coluna =====#
for n in [1+1:NS-1] do
    M*diff(x(n,:)) = F(n)*z(n,:) + V(n+1)*y(n+1,:) - V(n)*y(n,:) + L(n-1)*x(n-1,:) - L(n)*x(n,:);
    0 * 'mol/s' = F(n) + V(n+1) - V(n) + L(n-1) - L(n);
    0 * 'J/s' = F(n)*(vf(n)*Hf(n) + (1-vf(n))*hf(n)) + V(n+1)*H(n+1) - V(n)*H(n) + L(n-1)*h(n-1) -
    L(n)*h(n);
end

"Refervedor"
M*diff(x(NS,:)) = F(NS)*z(NS,:) + L(NS-1)*x(NS-1,:) - V(NS)*y(NS,:) - B*x(NS,:);
0 * 'J/s' = F(NS)*(vf(NS)*Hf(NS) + (1-vf(NS))*hf(NS)) + L(NS-1)*h(NS-1) - V(NS)*H(NS) - B*h(NS) +
Qbot;

"Produto do fundo"
xbot = x(NS,:);
"Produto do topo"
xtop = x(1,:);

##dummy equation
V(1) = V(NS);

sum(F) = B + D;
##B = L(NS-1) - V(NS); Definicao de B (produto de fundo)
##D = V(top+1) - L(top); Definicao de D (produto destilado)
L(NS) = 0 * 'kmol/h'; ##Nada de saindo do refervedor

#===== Values for Barros & Wolf Correlations =====#
##This model has 'xideal' as part of the simulation, but it can be modified to generate
##values of vapor efficiency (that is, for 'yideal'), which can be useful depending on the
##specific simulation. Efficiencies for the vapor phase and the liquid phase
##generally lead to different numerical values for the same real stage (Pescarini,

```

##“Desenvolvimento do modelo dinâmico de estágios de não equilíbrio e simulação
 ##de colunas de destilação convencional e extrativa”, Doctoral Thesis, 1999). It is
 ##then necessary to substitute 'xideal' with 'yideal' and 'Liquid' with 'Vapour' in the
 ##calculations of Cp, rho, mu, and kc below (eg: LiquidDensity -> VapourDensity).
 ##These changes must then be done throughout the ENTIRE model and flowsheet, since efficiency
 will be
 ##for vapour OR liquid, as in Murphree efficiency. For example, 'LiquidFugacityCoefficient' in the
 model has
 ##'xideal', which then becomes simply 'x', while 'VapourFugacityCoefficient' has 'y', which becomes
 'yideal'.
 ##'x(1,:) = xideal(1,:);' becomes 'y(1,:) = yideal(1,:);', the Efficiency equation no longer
 ##is composed of 'x' and 'xideal' variables, but of 'y' and 'yideal', and the Equilibrium equation no
 longer ##has an 'xideal' but a 'yideal'.
 ##The Barros & Wolf correlations can also be changed between simple/conventional distillation
 ##and extractive distillation simply by replacing the equation 'BW2(i)' below with the
 ##appropriate equation for the Barros & Wolf efficiency correlations of extractive or simple columns.
 ##Appropriate changes must then also be made to the flowsheet, since, for instance, a conventional
 distillation
 ##column does not have a solvent feed.
 ##If simulating the distillation of a binary mixture (as opposed to a ternary mixture, as in
 ##extractive distillation), appropriate changes must be made in both the model and the flowsheet.
 ##For instance, the flowsheet would need to be changed to specify two components instead of the
 ##three that are there by default (ethanol, water, ethylene glycol), as well as adjusting the INITIAL
 ##and GUESS sections to accommodate this change. The equation below, 'BW2(i)', would also need to
 to
 ##be changed since it is set up for three components (using xideal and MW for components 1, 2, and
 3
 ##individually in the default version of this program. It would be changed to only use components 1
 and 2).

```
for i in [1:NS] do
  Cp(i) = PP.LiquidCp(T(i),P(i),xideal(i,:));
  kc(i) = PP.LiquidThermalConductivity(T(i),P(i),xideal(i,:));
  mu(i) = PP.LiquidViscosity(T(i),P(i),xideal(i,:));
  rho(i) = PP.LiquidDensity(T(i),P(i),xideal(i,:));
  MW(i,:) = PP.MolecularWeight;

  BW2(i) =
  0.1937272*(((kc(i,:)*rho(i,:)*Dif(i)*(MW(i,1)*xideal(i,1)+MW(i,2)*xideal(i,2)+MW(i,3)*xideal(i,3)))
  /((Cp(i,:)*mu(i,:)*mu(i,:))))^(-0.109588));
end

end
```

A1.2 Flowsheet para Modelo com Correlações de Barros e Wolf

using "types";

FlowSheet Distillation

DEVICES

Column as Distillation_Simple_Extractive;

PARAMETERS

```
PP as Plugin(Brief="Physical Properties",
Type="PP",
Components = ["ETHANOL","WATER", "ETHYLENE GLYCOL"],
LiquidModel = "UNIFAC", VapourModel = "RK"
);
```

NComp as Integer;

SET

NComp = PP.NumberOfComponents;

```
Column.NS = 32;          ##Numero de estagios na coluna, incluindo condensador e refeedor
Column.F = 0* 'mol/h';   ##Vazao de alimentacao 'default', ou seja padrao, para todos os
estagios para satisfazer equacoes
Column.M = 100* 'kmol';  ##Holdup na coluna. default = 100. Coluna precisa de holdup para
rodar em dinamico.
Column.Tf= 351 * 'K';    ##Temperatura Alimentacao 'default', ou seja padrao, para todos os
estagios para satisfazer termodinamica
Column.Pf= 101.3 * 'kPa'; ##Pressao Alimentacao 'default', ou seja padrao, para satisfacer
equacoes
```

##Solvente (Etilenoglicol puro. Estagio de alimentacao entre parenteses)

```
Column.F(3) = 240 * 'kmol/h';    ##Vazao de alimentacao do solvente
Column.z(3) = [0.0, 0.0, 1.0];   ##Fracao de componentes do solvente, na mesma ordem de
'Components' (por isso etilenoglicol,o terceiro, = 1)
Column.Tf(3) = 351* 'K';         ##Temperatura Alimentacao do solvente
```

##Mistura azeotropica (Agua+Etanol. Estagio de alimentacao entre parenteses)

```
Column.F(24) = 387.02 * 'kmol/h'; ##Vazao de alimentacao do da mistura azeotropica
Column.z(24) = [0.8,0.2,0.0];    ##Fracao de componentes na alimentacao, na mesma ordem de
'Components'
Column.Tf(24) = 350 * 'K';        ##Temperatura Alimentacao da mistura azeotrópica
Column.dP = 0.1 * 'kPa';         ##Queda de pressao por estagio dentro da coluna
```

SPECIFY

```
Column.D = 309.6 * 'kmol/h';     ##Variavel especificada: vazão do destilado
Column.RR = 2;                   ##Variavel especificada: razão de refluxo
Column.P(1) = 1* 'atm';          ##Variavel especificada: pressão no primeiro estagio (topo da coluna)
```

#Se todos os estágios tem eficiência de 1, é suficiente colocar "1" uma vez.

```
Column.BW1(1:32)=[1];
```

#Difusividades obtidas do Aspen Plus.

```
Column.Dif(1:32) = [
3.62883E-09,3.62883E-09, 2.93867E-09,2.94167E-09,2.94127E-09,2.94073E-09, 2.9403E-09,2.94E-
09,2.93993E-09,2.94007E-09,2.9405E-09, 2.9413E-09,2.9425E-09,2.94417E-09,2.9464E-
09,2.9492E-09, 2.95263E-09,2.95683E-09,2.96183E-09,2.96777E-09, 2.97473E-09,2.98287E-
09,2.99247E-09,3.13373E-09, 3.1472E-09,3.16683E-09,3.19357E-09,3.23E-09, 3.2802E-09,3.2802E-
09,3.2802E-09,3.2802E-09]*['m^2/s'];
```

GUESS

```
#=====Column1 Guesses =====#
```

```
Column.T = 350 * 'K';
```

```
Column.P = 1 * 'atm';
```

```
Column.x(2,1) = 0.9;
```

```
Column.x(31,2) = 0.3;
```

```
Column.x(31,3) = 0.7;
```

```
Column.y(2,1) = 0.9;
```

```
Column.y(31,2) = 0.3;
```

```
Column.y(31,3) = 0.7;
```

```
Column.xideal(2,1) = 0.9;
```

```
Column.xideal(31,2) = 0.3;
```

```
Column.xideal(31,3) = 0.7;
```

INITIAL

```
Column.x(:,1) = 0.5;      ##Valor de inicializacao do primeiro componente (dos 3 de  
'Components') para toda a coluna
```

```
Column.x(:,2) = 0.4;      ##Valor de inicializacao do segundo componente (dos 3 de  
'Components') para toda a coluna
```

```
Column.x(:,3) = 0.1;      ##Valor de inicializacao do terceiro componente para toda a coluna
```

OPTIONS

```
TimeStep = 1;
```

```
##Um TimeStep menor e um TimeEnd maior podem fornecer melhores resultados dinamicos, mas  
ate agora nunca foi necessario mudar estes valores.
```

```
TimeEnd = 900;
```

```
TimeUnit = 's';
```

```
#NLASolver (File = "nlasolver",
```

```
#MaxIterations = 10000,
```

```
#    RelativeAccuracy=0.01,
```

```
#    AbsoluteAccuracy=0.01
```

```
#);
```

```
# Para resultados no estado estacionario, desfazer o estado de 'comentario' nas proximas linhas,  
Dynamic e GuessFile
```

```
#Dynamic = false;
```

```
#GuessFile = "c1.rlt";
```

```
end
```

A2.1 Modelo para processo completo, com coluna extrativa e coluna de recuperação conectadas

O processo completo precisa de 2 modelos, um para cada coluna. Os modelos são maiormente iguais, mas as diferenças estão nos parâmetros e variáveis. Ambos os modelos são necessários para rodar a simulação do flowsheet no Apêndice 'A2.2'. O seguinte código é igual para ambos os modelos começando com [SET](#).

```
using "types";
```

```
Model Extractive
```

PARAMETERS

```
outer PP      as Plugin      (Brief = "External Physical Properties", Type="PP");
outer NComp   as Integer     (Brief = "Number of components", Lower = 1);

NS            as Integer     (Brief="Number of theoric stages", Default=10);
Eff(NS)       as Real        (Brief="Murphree efficiency for All Trays", Default=1);

M             as kmol        (Brief="Moles of holdup", Default=100);
z(NS,NComp)  as fraction     (Brief="Feed composition");
Tf(NS)        as temperature (Brief="Feed temperature");
Pf(NS)        as pressure    (Brief="Feed pressure");
dP            as pressure    (Brief="Pressure drop each tray", DisplayUnit='kPa');
```

VARIABLES

```
F(NS)         as flow_mol    (Brief="Feed flow");
#FMAKEUP HAS A LOWER LIMIT OF 0, but can be replaced with, for instance -1e5 if it gives
problems.
Fmakeup       as flow_mol    (Brief="Distillate flow", Default = 0);
D             as flow_mol    (Lower=-1e5,Brief="Distillate flow");
B             as flow_mol    (Lower=-1e5,Brief="Bottom flow");
RR            as positive    (Brief="Reflux ratio", Lower = 1e-4);
L(NS)         as flow_mol    (Lower=-1e5,Brief="Liquid flow");
V(NS)         as flow_mol    (Lower=-1e5,Brief="Vapour flow");
Qtop          as power;
Qbot          as power;
h(NS)         as enth_mol    (Brief="Liquid enthalpy");
H(NS)         as enth_mol    (Brief = "Vapour enthalpy");
x(NS,NComp)   as fraction     (Brief = "Liquid fase composition");
y(NS,NComp)   as fraction     (Brief = "Vapour fase composition");
xtop(NComp)   as fraction     (Brief = "Top product composition");
xbot(NComp)   as fraction     (Brief = "Bottom product composition");
K(NS,NComp)   as positive;
#xideal(NS,NComp) as fraction (Brief = "Liquid fase composition");
yideal(NS,NComp) as fraction (Brief = "Vapour fase composition");
Hf(NS)        as enth_mol    (Brief = "Vapour enthalpy");
hf(NS)        as enth_mol    (Brief = "Liquid enthalpy");
xf(NS,NComp)  as fraction     (Brief = "Feed composition");
yf(NS,NComp)  as fraction     (Brief = "Vapour fase composition in feed");
```



```

vf(NS)      as fraction      (Brief ="Vapour fraction in feed");
P(NS)       as pressure      (Brief ="Pressure in each tray", DisplayUnit='bar');
T(NS)       as temperature   (Brief ="Moles of holdup");

```

E para a coluna convencional:

Model Recovery

PARAMETERS

```

outer PP     as Plugin       (Brief = "External Physical Properties", Type="PP");
outer NComp  as Integer      (Brief = "Number of components", Lower = 1);

NS           as Integer      (Brief="Number of theoric stages", Default=10);
Eff(NS)      as Real         (Brief="Murphree efficiency for All Trays", Default=1);

M            as kmol         (Brief="Moles of holdup", Default=100);
dP           as pressure     (Brief="Pressure drop each tray", DisplayUnit='kPa');

```

VARIABLES

```

F(NS)        as flow_mol     (Brief="Feed flow");
z(NS,NComp)  as fraction      (Brief="Feed composition");
Tf(NS)       as temperature   (Brief="Feed temperature");
Pf(NS)       as pressure      (Brief="Feed pressure");
D            as flow_mol     (Lower=-1e5,Brief="Distillate flow");
B            as flow_mol     (Lower=-1e5,Brief="Bottom flow");
RR           as positive      (Brief="Reflux ratio", Lower = 1e-4);
L(NS)        as flow_mol     (Lower=-1e5,Brief="Liquid flow");
V(NS)        as flow_mol     (Lower=-1e5,Brief="Vapour flow");
Qtop         as power;
Qbot         as power;
h(NS)        as enth_mol     (Brief="Liquid enthalpy");
H(NS)        as enth_mol     (Brief="Vapour enthalpy");
x(NS,NComp)  as fraction      (Brief="Liquid fase composition");
y(NS,NComp)  as fraction      (Brief="Vapour fase composition");
xtop(NComp)  as fraction      (Brief="Top product composition");
xbot(NComp)  as fraction      (Brief="Bottom product composition");
K(NS,NComp)  as positive;
#xideal(NS,NComp) as fraction (Brief="Liquid fase composition");
yideal(NS,NComp) as fraction (Brief="Vapour fase composition");
Hf(NS)       as enth_mol     (Brief="Vapour enthalpy");
hf(NS)       as enth_mol     (Brief="Liquid enthalpy");
xf(NS,NComp) as fraction      (Brief="Feed composition");
yf(NS,NComp) as fraction      (Brief="Vapour fase composition in feed");
vf(NS)       as fraction      (Brief="Vapour fraction in feed");
P(NS)        as pressure      (Brief="Pressure in each tray", DisplayUnit='bar');
T(NS)        as temperature   (Brief="Moles of holdup");

```

SET

EQUATIONS

"Refluxo"

$L(1) = RR \cdot D;$

"Queda de pressao"

$P(2:NS) = P(1:NS-1) + dP;$

```

for i in [2:NS] do
    "Eficiencia"

```

```

        y(i,:) = Eff(i) * (yideal(i,:) - y(i-1,:)) + y(i-1,:);
end

y(1,:) = yideal(1,:);

for i in [1:NS] do
    "Rigorous Partition coefficients"
    K(i,:) = PP.LiquidFugacityCoefficient(T(i),P(i),x(i,:))/
    PP.VapourFugacityCoefficient(T(i),P(i),yideal(i,:));
    #"Ideal Partition coefficients"
    #K(i,:) = P(i)/PP.VapourPressure(T(i));

    h(i) = PP.LiquidEnthalpy(T(i),P(i),x(i,:));
    H(i) = PP.VapourEnthalpy(T(i),P(i),y(i,:));

    "Equilibrio"
    yideal(i,:) = K(i,:)*x(i,:);
    "Mol fraction normalisation"
    #sum(x(i,:)) = sum(y(i,:));
    1 = sum(y(i,:));
    #x(i,:) = xs(i,+)/sum(xs(i,:));

    #===== Entalpias Alimentacao =====#
    [vf(i), xf(i,:), yf(i,:)] = PP.Flash(Tf(i),Pf(i),z(i,:));
    hf(i) = PP.LiquidEnthalpy(Tf(i), Pf(i), xf(i,:));
    Hf(i) = PP.VapourEnthalpy(Tf(i), Pf(i), yf(i,:));
end

#=====Condensador =====#
"Condensador Total"
M*diff(x(1,:)) = F(1)*z(1,:) + V(1+1)*y(1+1,:) - (L(1) + D)*x(1,:);
0 * 'mol/s' = F(1) + V(1+1) - (L(1) + D);
0 * 'J/s' = F(1)*(vf(1)*Hf(1) + (1-vf(1))*hf(1)) + V(1+1)*H(1+1) - (L(1) + D)*h(1) + Qtop;

#===== Pratos no interior da coluna =====#
for n in [1+1:NS-1] do
    M*diff(x(n,:)) = F(n)*z(n,:) + V(n+1)*y(n+1,:) - V(n)*y(n,:) + L(n-1)*x(n-1,:) - L(n)*x(n,:);
    0 * 'mol/s' = F(n) + V(n+1) - V(n) + L(n-1) - L(n);
    0 * 'J/s' = F(n)*(vf(n)*Hf(n) + (1-vf(n))*hf(n)) + V(n+1)*H(n+1) - V(n)*H(n) + L(n-1)*h(n-1) -
    L(n)*h(n);
end

"Refervedor"
M*diff(x(NS,:)) = F(NS)*z(NS,:) + L(NS-1)*x(NS-1,:) - V(NS)*y(NS,:) - B*x(NS,:);
0 * 'J/s' = F(NS)*(vf(NS)*Hf(NS) + (1-vf(NS))*hf(NS)) + L(NS-1)*h(NS-1) - V(NS)*H(NS) - B*h(NS) +
Qbot;

"Produto do fundo"
xbot = x(NS,:);
"Produto do topo"
xtop = x(1,:);

##dummy equation
V(1) = V(NS);

sum(F) = B + D;
    ##B = L(NS-1) - V(NS); Definicao de B (produto de fundo)
    ##D = V(top+1) - L(top); Definicao de D (produto destilado)
L(NS) = 0 * 'kmol/h'; ##Nada de liquido saindo do refervedor
end

```

A2.2 Flowsheet para processo completo, com coluna extrativa e coluna de recuperação conectadas

O modelo nesta seção contém uma grande quantidade de texto verde, comentários no código, que não afetam a simulação mas explica, em detalhe, os procedimentos e utilidade das linhas de código. Se concisão e clareza são necessárias, todos os comentários verdes com # e ## podem ser excluídos no EMSO.

```
using "types";
```

```
FlowSheet Distillation
```

PARAMETERS

```
PP as Plugin(Brief="Physical Properties",
Type="PP",
Components = ["ETHANOL", "WATER", "ETHYLENE GLYCOL"], #Components for the
complete process
LiquidModel = "UNIFAC", VapourModel = "RK"
#Process thermodynamic. User choice, but must be compatible with VRTherm.

#Use LiquidModel = "UNIFAC", VapourModel = "RK" for distillation.
);
```

```
NComp as Integer;
```

DEVICES

```
Column1 as Extractive;
Column2 as Recovery;
```

SET

```
##The nomenclature Column1 precedes any parameter or variable belonging to column 1,
##the extractive column. Likewise, Column2 precedes those belonging to column 2, the
##conventional column. The number in parentheses after any parameter or variable indicates
##what stage of the column that parameter or variable is for. If no parentheses with a ##number
between them are shown, then it applies for the parameter or variable for ALL
##stages in the column. For example:
## ## Column1.Tf(3) = 351* 'K' means feed temperature, Tf, is 351 Kelvin for stage 3 in column 1.
## ## Column1.Tf = 351* 'K' means feed temperature, Tf, is 351 Kelvin for ALL stages in column 1.
##
##If a user wants to change the stage for which a parameter or variable is specified,
##the user need only change the number between parentheses.

#===== Number of Stages in the Column =====#
NComp = PP.NumberOfComponents;
Column1.NS = 30; #Number of stages in Column 1, including condenser (stage 1) and reboiler
(stage NS).
Column2.NS = 20; #Number of stages in Column 2, including condenser (stage 1) and reboiler
(stage NS).

#===== Values only needed for model convergence, user changes NOT generally needed
=====#
##The following values can, but do NOT need to, be changed by the user.
##If the holdup, M, limits or stops the dynamic simulation's convergence,
```

```

##one can, experiment with other values of M. The other values are arbitrary.
##For Tf and Pf, every stage needs those arbitrary feed temperatures and pressures
##in order to satisfy the model equations. Non-arbitrary Tf and Pf are specified in
##later sections by the user, for feeds that have flowrates greater than 0.
##Those later values replace the ones defined here.

```

```

Column1.M = 100 * 'kmol';      #Holdup in Column1. Default = 100, but can be changed with need.
Column needs a constant holdup to be defined in order for the program to run in the dynamic
simulation.

```

```

Column2.M = 100 * 'kmol';      #Holdup in Column2. Default = 100, but can be changed with need.
Column needs a constant holdup to be defined in order for the program to run in the dynamic
simulation.

```

```

Column1.Tf= 351 * 'K';          #Column 1 default feed temperature.

```

```

Column1.Pf= 101.32 * 'kPa';     #Column 1 default feed pressure.

```

```

#===== Column 1 Feed Parameters =====#

```

```

Column1.z(3) = [0.0, 0.0, 1.0];      #SOLVENT feed component fractions. [ethanol, water,
ethylene glycol] User-defined feed stage.

```

```

Column1.Tf(3) = 351 * 'K';           #Feed temperature of solvent feed.

```

```

Column1.z(22) = [0.84, 0.16, 0.0];   #AZEOTROPIC MIXTURE feed component fractions.
[ethanol, water, ethylene glycol] User-defined feed stage.

```

```

Column1.Tf(22) = 350 * 'K';          #Feed TEMPERATURE of azeotropic mixture feed.

```

```

#===== User-Defined Per-Stage Pressure Drop Throughout the Column =====#

```

```

Column1.dP = 0 * 'kPa';

```

```

Column2.dP = 0 * 'kPa';

```

SPECIFY

```

##Note: In column 1, user must specify Column1.D, since pure distillate product is the aim.

```

```

##      In column 2, the user can specify Column2.D or Column2.B, depending on the need.

```

```

##

```

```

##Purity for both bottoms and distillate products are desired, but purity of bottoms

```

```

##product, the solvent for recycling, is necessary, since recycling impure solvent is bad for

```

```

##the process in reality. Specifying Column2.D might lead to impure bottoms solvent, which is

```

```

##undesired and would mean that either the column needs to be changed or specifying Column2.B
instead

```

```

##is necessary, or it could lead to a slightly impure distillate product, which would

```

```

##mean that the bottoms product solvent flowrate is less than the fed solvent, in which case

```

```

##the makeup stream, Column1.Fmakeup, resupplies the solvent lost in Column2.D.

```

```

##On the other hand, specifying Column2.B usually leads to pure (or near-pure) bottoms product,

```

```

##but the flowrate is consistent and the makeup stream is never activated, since the makeup stream

```

```

##checks for flowrate of the incoming recycle stream, not for its composition.

```

```

#===== Column 1 Specified Variables =====#

```

```

##Column1.D should be the total amount of ethanol fed into the system.

```

```

Column1.D = 606.48 * 'kmol/h'; #User-specified variable: D (distillate flow rate) in order to obtain as
pure a distillate product as possible

```

```

Column1.RR = 1.0;               #User-specified variable: Reflux ratio

```

```

Column1.P(1) = 101.32 * 'kPa'; #User-specified variable: Pressure at stage 1 of column (at the top of
the column)

```

```

#===== Column 2 Specified Variables =====#

```

```

##Column2.D should be the total amount of water fed into column 1, and Column2.B the total amount
of ethylene glycol fed into column 1.

```

```

Column2.D = 115.52 * 'kmol/h';    #User-specified variable: D (distillate flow rate) or B (bottoms
flow rate)

```

```

Column2.RR = 2.0;                 #User-specified variable: Reflux ratio

```

Column2.P(1) = 50 * 'kPa'; #User-specified variable: Pressure at stage 1 of column (at the top of the column)

##The models used for both columns require that ALL stages have
##feed flows specified. Therefore, every stage is given a feed of 0
##except for the real solvent and azeotropic mixture feeds. This gives
##both columns a structure, like, for example, in Column 1:

```
##
## F(1:3)      Top of column, stages 1 to 3 above solvent feed. 'Stage' 1 is condenser.
## F(4)        Solvent feed stage, defined as being on stage 4
## F(5:21)     Middle of column, stages 5 to 21, which are between the feed stages
## F(22)       Azeotropic mixture feed stage, defined as being on stage 22
## F(23:30)    Bottom of column, stages 23 to 30 below azeotropic mixture feed. 'Stage' 30 is
reboiler.
```

##

##Similarly, Column 2 has only one feed, and follows exactly the same conventions.

===== Column 1 Feed Structure- Extractive Distillation =====

##User defines feed stages and feed flowrate of the azeotropic mixture. Solvent feed flowrate defined in section 'Column1/Column2 Links'.

#Solvent feed is defined by the recycled stream + makeup stream. This solvent flowrate is user-specified in the section 'Column1/Column2 Links'.

```
Column1.F(1:2) = 0 * 'kmol/h';
Column1.F(3) = Column2.B + Column1.Fmakeup; #Solvent feed. User-defined stage.
Column1.F(4:21) = 0 * 'kmol/h';
Column1.F(22) = 722 * 'kmol/h'; #Azeotrope feed. User-specified stage and molar flowrate.
Column1.F(23:30) = 0 * 'kmol/h';
```

===== Column 2 Feed Structure - Conventional Distillation =====

##User defines feed stage.'Column1.B' is the bottoms flowrate of column 1.

##If there is too much ethanol entering column 2, better separation in
##column 1 and thus less ethanol in the bottoms product stream can be achieved,
##among other ways, by increasing the flowrate of solvent fed into column 1.

```
Column2.F(1:8) = 0 * 'kmol/h';
Column2.F(9) = Column1.B; #Column2 feed. User specified stage, flowrate determined by Column1.
Column2.F(10:20) = 0 * 'kmol/h';
```

===== Column1/Column2 Links =====

##In order to avoid further complexity in this spreadsheet for the user,
##only the flowrate of Fmakeup is taken from Column 2, not the temperature
##or the composition. The composition is automatically assumed to be 1
##because impure solvent should not be recycled back to column 1, and in
##order to achieve convergence, since further complexity of the recycle stream
##difficults convergence, or sometimes it makes convergence not possible for
##steady state. Temperature is automatically assumed to be the temperature
##the user specified for the solvent feed, rather than further difficulting
##convergence with the simulation of a heat exchanger that would cool the
##recycle stream back to that same temperature.

```
Column1.Fmakeup = (700 * 'kmol/h') - Column2.B;
```

##User input above is the SOLVENT fed into the complete system. User must ONLY alter the number
##and, if needed, the units. Going back to the header "Column 2 Specified Variables",

##if the bottoms product, B, of Column2 is specified as the exact amount of fed solvent, Fmakeup will
##be 0 since the flow leaving Column2 will be the same as the solvent flow entering Column1.

##Fmakeup takes effect when the distillate product, D, of Column2 is the variable that is specified.

##Makeup flow is not necessary for convergence. In case one does not want to have a makeup feed,
##the code above, 'Column1/Column2 Links', can be deleted or made into comment, and the code

##for the stage with the solvent feed under the header 'Column 1 Feed Structure – Extractive Distillation' above can be modified by deleting 'Column2.B + Column1.Fmakeup' and replacing that with the desired feed flowrate of solvent, including units (eg: Column1.F(3)= 700 * 'kmol/h;').
 ##If this is done, in order to have 0 degrees of freedom, the variable Fmakeup must be deleted
 ##or made into a comment in the extractive distillation model.

Column1.xbot = Column2.z;

#Should NOT be changed. xbot needs to be the same as z for the feed stage of column 2. Here, it is for ALL stages of column 2, but only one stage has a feed flow.

Column1.T(30) = Column2.Tf;

#The user input here is the number of the FINAL stage (NS) of Column 1, which leads to Column 2.

Column1.P(30) = Column2.Pf;

#The user input here is the number of the FINAL stage (NS) of Column 1, which leads to Column 2.

GUESS

##'GUESS' are initial guesses whose values are necessary for the simulations to run.

##The values themselves, depending on the process, can be arbitrary, but, as a convention,

##'guesses' of component fractions for stage 2 and stage (NS+1)— the second to last stage—

##as well as Temperature and Pressure are needed for the simulation to run. Also as a convention,

##the user can fill these 'guesses' with desired values, or near desired values. For example,

##

##Column1.x(2,1) = 0.9

##

##This means that, for column 1, we'd like the fraction of component 1, ethanol, at stage 2, to be around 0.9.

##This isn't strictly necessary, as the simulation would likely run just as well if we put 0.3, 0.8, or some other

##arbitrary but reasonable value instead of 0.9, but it is a good rule of thumb for organizing the flowsheet.

##The 'guesses' for T and P likewise, as a rule of thumb, can be desired averages or feed temperatures or

##some other value, though they aren't defined under 'GUESS' as per-stage, but rather for the entire system,

##as can be seen below. As a rule of thumb, reasonable guesses or estimates for all these should be used.

#===== Column1 Guesses =====#

Column1.T = 351 * 'K';

Column1.P = 1 * 'atm';

Column1.x(2,1) = 0.9;

Column1.x(29,3) = 0.5;

Column1.x(29,2) = 0.5;

Column1.y(2,1) = 0.9;

Column1.y(29,3) = 0.85;

Column1.y(29,2) = 0.15;

Column1.yideal(2,1) = 0.9;

Column1.yideal(29,3) = 0.85;

Column1.yideal(29,2) = 0.15;

#===== Column 2 Guesses =====#

Column2.T = 412 * 'K';

Column2.P = 0.5 * 'atm';

Column2.x(2,2) = 0.9;

Column2.x(19,3) = 0.9;

```
Column2.y(2,2) = 0.9;
Column2.y(19,3) = 0.9;
```

```
Column2.yideal(2,2) = 0.9;
Column2.yideal(19,3) = 0.9;
```

INITIAL

```
##'INITIAL' are initialization values. The dynamic simulation needs initialization
##values in order to run. The values are the component fractions across the column.
##These values are NOT automatically the same as feed values or desired values, and
##they can be obtained through trial and error. That is, putting arbitrary but reasonable
##values, then attempting to run the simulation. Sometimes, multiple initialization
##values work for the dynamic simulation, but only on group or a few groups of values
##work for both dynamic and steady-state simulations. Once the simulation runs in the
##dynamic regime and, through the GuessFile, in steady-state, the initialization values
##have been obtained and they should work for a large range of values (RR, D, B, etc.) in
##steady-state simulations.
```

```
##
```

```
##Any time the simulation is shown to have 0 degrees of freedom, but does not run in the dynamics
##regime, the first thing that should be changed are the initialization values (remembering that,
##being composition fractions, their sum should = 1, though occasionally sums above 1 do work)
##until the dynamic simulation runs.
```

```
#===== Column 1 Initialization =====#
```

```
Column1.x(:,1) = 0.5;
Column1.x(:,2) = 0.1;
Column1.x(:,3) = 0.4;
```

```
#===== Column 2 Initialization =====#
```

```
Column2.x(:,1) = 0.0;
Column2.x(:,2) = 0.5;
Column2.x(:,3) = 0.5;
```

OPTIONS

```
TimeStep = 1;
TimeEnd = 300;
TimeUnit = 's';
NLASolver (File = "nlasolver",
MaxIterations = 10000);
#For steady-state results, undo the 'comment' state of the following two lines
#Dynamic = false;
#GuessFile = "CompleteDistillation_01.rlt";
end
```