

Otimização do processo de destilação por mudança de pressão com corrente intermediária para separação da mistura azeotrópica Éter Diisopropílico/Álcool Isopropílico

Optimization of the pressure swing distillation process with an intermediate stream for separation of a azeotropic mixture of Diisopropyl Ether/Isopropyl Alcohol

Optimización del proceso de destilación por cambio de presión con corriente intermedia para la separación de una mezcla azeotrópica de Éter Diisopropílico/Alcohol Isopropílico

Recebido: 16/03/2022 | Revisado: 25/03/2022 | Aceito: 17/05/2022 | Publicado: 21/05/2022

Lucas Medeiros da Silva

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9880-8785>
Universidade Federal de Campina Grande, Brasil
E-mail: lucamedesilva@gmail.com

Marcos Cesar Martins Júnior

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0498-912X>
Universidade Federal de Campina Grande, Brasil
E-mail: marcoscesarjunior@gmail.com

Wagner Brandão Ramos

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9375-6995>
Universidade Federal de Campina Grande, Brasil
E-mail: wagner.ramos@eq.ufcg.edu.br

Resumo

No que tangencia os processos industriais, a necessidade pela redução da alta demanda energética associada ao processo de destilação se torna progressivamente imprescindível. Além disso, é crescente a necessidade de trabalhar com plantas cada vez mais compactas, objetivando a diminuição dos custos de instalações. O éter diisopropílico (DIPE) é um subproduto gerado na produção de álcool isopropílico (IPA), ambos os componentes possuem alto valor agregado, principalmente na indústria de solventes, ou seja, a separação desse binário é economicamente atrativa. Essa separação necessita de um método não-convencional, pois apresenta formação de um ponto azeotrópico, sendo este com mínimo ponto de ebulição. O presente trabalho teve como objetivo otimizar o processo de separação desse binário homogêneo através da destilação *pressure-swing* com conexão intermediária (PSDIC). Para atingir o objetivo, o processo PSDIC foi simulado utilizando o software Aspen Plus® e a otimização foi realizada utilizando o método do Algoritmo de Recozimento Simulado (SAA), implementado em uma *toolbox* no Matlab®. Nove variáveis, divididas entre operacionais e de projeto, foram otimizadas simultaneamente, de modo a se obter um cenário otimizado para o processo PSDIC em termos do Custo Anual Total (TAC). A configuração com a melhor TAC apresentou uma economia de 4,47% ao ano e uma redução na carga térmica da coluna de alta pressão em 2,47%, em relação à configuração base. A inserção da corrente de conexão intermediária contribuiu para a redução da TAC para o processo avaliado.

Palavras-chave: Consumo energético; Recozimento simulado; Custo anual total.

Abstract

Regarding industrial processes, the need to reduce the high energy demand associated with the distillation process becomes progressively essential. In addition, there is a growing need to work with more compact plants, aiming to reduce installation costs. Diisopropyl ether (DIPE) is a by-product of the production of isopropyl alcohol (IPA) and both components have high added value, especially in the solvent industry, that is, the separation of this binary mixture is economically attractive. This separation requires an unconventional method since it presents the formation of an azeotrope, which has a minimum boiling point. Therefore, the present work aimed to optimize the separation process of this homogeneous binary mixture through pressure-swing distillation with an intermediate connection (PSDIC). In order to achieve our objective, the PSDIC process was simulated using the Aspen Plus® software and the optimization was performed using the Simulated Annealing Algorithm (SAA) method, implemented in a Matlab® toolbox. Nine variables, divided between operational and project ones, were optimized simultaneously in order to obtain an optimized scenario for the PSDIC process in terms of Total Annual Cost (TAC). The configuration with the best TAC showed savings of 4.47% per year and a reduction in the thermal load of the high pressure column by 2.47%, compared to the base configuration. The insertion of the intermediate connection current contributed to the reduction of the TAC for the evaluated process.

Keywords: Energy consumption; Simulated annealing; Total annual cost.

Resumen

Con respecto a los procesos industriales, la necesidad por la reducción de la alta demanda energética asociada al proceso de destilación se vuelve progresivamente imprescindible. Además, aumenta la necesidad de que se trabaje con plantas cada vez más compactas, buscando la disminución de los costos de instalación. El éter diisopropílico (DIPE) es un subproducto generado en la producción del alcohol isopropílico (IPA), ambos los componentes poseen alto valor agregado, principalmente en la industria de solventes; eso significa que la separación de ese binario es económicamente atractiva. Esa separación necesita un método no convencional porque presenta formación de un punto azeotrópico, con mínimo punto de ebullición. De esta forma, este trabajo tuvo el objetivo de optimizar el proceso de separación de ese binario homogéneo por medio de la destilación *pressure-swing* con conexión intermediaria (PSDIC). Para cumplir el objetivo, el proceso PSDIC fue simulado utilizando el software Aspen Plus®, y la optimización fue realizada utilizando el método del Algoritmo de Recocido Simulado (SAA), implementado en una toolbox en Matlab®. Nueve variables, divididas entre operacionales y de proyecto, fueron optimizadas simultáneamente, de modo que se obtuviera un escenario optimizado para el proceso PSDIC en términos del Costo Anual Total (TAC). La configuración con la mejor TAC presentó una economía de 4,47% cada año y una reducción en la carga térmica de la columna de alta presión en 2,47%, en relación con la configuración base. La inserción de la corriente de conexión intermediaria contribuyó para la reducción del TAC para el proceso evaluado.

Palabras clave: Consumo de energía; Recocido simulado; Costo total anual.

1. Introdução

De acordo com Biddulph (2002), a operação de colunas de destilação realiza aproximadamente 95% de todas as separações nas indústrias químicas. Contudo, apesar de amplamente empregada, possui o maior percentual no consumo global de energia de uma planta, apresentando assim uma possível desvantagem (por aumentar o custo dos processos produtivos) e, por consequência, tornando-se um dos mais importantes objetos de estudo em relação à otimização industrial. Luyben (2021) destaca que esse alto consumo energético vem da baixa eficiência termodinâmica nesse processo e que ao longo dos anos isso vem sendo motivo de estudos.

Para misturas que apresentam pontos azeotrópicos ou possuem pontos de ebulição próximos, como é o caso da mistura DIPE/IPA, faz-se necessário a utilização de destilações não convencionais para a realização da separação, a exemplo da destilação *pressure swing*, destilação azeotrópica e destilação extrativa.

Álcool isopropílico (IPA) é principalmente utilizado na indústria de eletrônicos e como solvente, já o éter diisopropílico (DIPE) é amplamente utilizado na química sintética como solvente removedor de compostos orgânicos polares. O éter diisopropílico surge como um subproduto proveniente da produção de álcool isopropílico, a mistura forma um azeótropo homogêneo com ponto de ebulição mínimo (Wang et al., 2008; Logsdon & Loke, 2000).

Wang et al. (2018) apresentaram em seu estudo a introdução de uma corrente de conexão intermediária entre as colunas, que anteriormente era utilizado de maneira abundante na destilação extrativa, para a destilação por *pressure swing*, chamado de conexão intermediária ou corrente lateral. Deste modo, foi obtido o processo de destilação *pressure swing* com corrente de conexão intermediária, ou *Pressure Swing Distillation with an Intermediate Connection* (PSDIC). Para a pesquisa foram utilizados três binários, que possuíam formação de azeótropo, e realizada uma análise comparativa entre a destilação convencional e a destilação *pressure swing* com e sem integração de calor. Os resultados mostraram que a destilação *pressure swing* teve uma melhor economia de energia para os binários acetato de etila/etanol e etilendiamina/água. A introdução da conexão intermediária surge na tentativa de que o transporte de calor e massa entre as colunas, aliados a um algoritmo de otimização, proporcione uma redução energética.

O Algoritmo do Recozimento Simulado foi proposto por Kirkpatrick et al. (1983) e Cerný (1985), paralelamente. Esse algoritmo procura encontrar uma solução ótima explorando novas áreas no espaço de soluções do problema, de maneira iterativa. Das vantagens de sua utilização podem ser citadas: a garantia de um ótimo global; a estratégia com base probabilística de aceitação de valores de maior energia para fuga de ótimos locais; o processamento de um único valor de função objetivo por iteração, o que evita a degradação do algoritmo.

A existência de softwares de engenharia torna possível a simulação de um processo real com extremo rigor, trazendo como benefício a possibilidade de antecipar modificações ou distúrbios que possam vir a ocorrer no cotidiano de uma planta industrial. Sendo assim, este trabalho busca estudar o processo de destilação *pressure swing* com a mistura binária éter diisopropílico/álcool isopropílico. Embora este processo já esteja presente na literatura, essa pesquisa, por sua vez, teve como proposta a adição de uma corrente lateral, interligando a coluna de alta pressão à coluna de baixa pressão, obtendo o processo PSDIC, visando proporcionar redução do consumo de energia e do Custo Anual Total (TAC).

Para a efetivação desta proposta, o processo PSDIC foi simulado no software comercial Aspen Plus®, que faz parte do pacote comercial Aspen® *Engineering Suit* da *Aspen Technology Inc.* Esse software detém pacotes termodinâmicos e rotinas que permitem simular o processo de forma rigorosa, sendo possível investigar cenários diferentes, verificar a demanda energética envolvida e determinar as condições operacionais, bem como configurações, que minimizariam essa demanda. A otimização foi realizada utilizando o método do Algoritmo de Recozimento Simulado (SAA), implementado em uma *toolbox* no Matlab®, avaliando simultaneamente 09 variáveis de operação e *design*.

DIPE/IPA possuem valor agregado, mas para isso, antes precisam ser separados por um processo de destilação não-convencional, pois formam uma mistura binária azeotrópica de mínimo ponto de ebulição. Os processos de destilação mais utilizados pela literatura para a separação desse binário são o extrativo e o *pressure-swing*, porém independentemente do tipo de destilação escolhida é importante conhecer previamente o equilíbrio líquido-vapor da mistura.

É imprescindível o conhecimento do equilíbrio líquido-vapor se quisermos prever com precisão dados de uma mistura binária, principalmente quando se está atrelado ao uso de um *software* de simulação numérica. O trabalho de Lladosa et al. (2007) forneceu parâmetros de interação binária da mistura éter diisopropílico/álcool isopropílico. O modelo termodinâmico utilizado foi o NRTL para descrever a não-idealidade da fase líquida, a fase vapor foi considerada ideal.

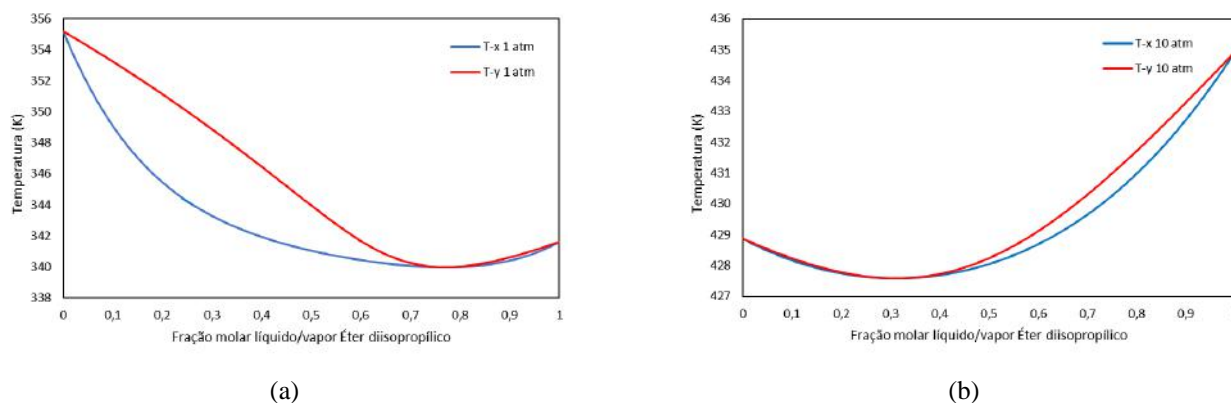
Segundo estudo realizado por Knapp (1991), antes de explorar qualquer efeito da pressão em misturas azeotrópicas homogêneas, existem informações imprescindíveis a se obter a respeito dos componentes dela, seriam elas: a quantidade de componentes, a temperatura de ebulição e a composição de todos os azeotrópos, a uma pressão nominal (usualmente atmosférica). Além disto, é importante também compreender qual o perfil de variação destes parâmetros em função da mudança de pressão.

Na literatura existem diversas evidências de que a alteração da pressão de um sistema pode alterar o equilíbrio líquido-vapor de uma mistura azeotrópica homogênea, e por consequência a sua composição (Muñoz et al., 2006). Roscoe e Dittmar (1860) foram os primeiros a chegarem à conclusão de que a composição de um azeótropo varia com a pressão. Já Lewis (1928) foi o primeiro a explorar esta descoberta para separação de misturas azeotrópicas através de processos de destilação. Visto que, a mudança de pressão altera as volatilidades dos componentes e favorece a separação (Frank, 1997). O quanto o efeito da pressão poderá influenciar na separação, vai depender bastante da mistura em estudo (Wasylikiewicz et al., 2003).

A partir disso foi possível produzir os diagramas T-xy conforme mostrado na Figura 1. Na Figura 1(a) o sistema a 1 atm apresenta uma composição azeotrópica para o éter diisopropílico de 77% em base molar e a temperatura de 339,97 K. Já na Figura 1(b), o sistema a 10 atm apresenta uma composição azeotrópica também em relação ao éter diisopropílico de 31,1% em base molar e a temperatura de 427,58 K.

Observa-se que o binário éter diisopropílico/álcool isopropílico possui sensibilidade à mudança de pressão e é possível deslocar o ponto azeotrópico utilizando destilação *pressure-swing*, a fim de obter os componentes puros.

Figura 1. Diagrama T-xy para a mistura DIPE/IPA para (a) 1 atm e (b) 10 atm.



Fonte: Autores.

A separação de misturas desempenha um papel fundamental nas indústrias químicas e farmacêuticas. O processo de separação de misturas químicas de forma a obter produtos puros, a exemplo da destilação, ocupa de 10 a 15% do consumo energético mundial. A demanda energética proveniente da destilação ocupa 49% do consumo de energia do processo de separação (Sholl & Lively, 2016). Embora algumas rotas de separação novas e em desenvolvimento venham surgindo, como a separação por membrana, a destilação ainda é o método mais importante e utilizado nas plantas industriais atuais (Sholl & Lively, 2016).

Algumas propostas surgiram ao longo dos últimos anos com a finalidade de minimizar o consumo energético dos processos de destilação, como é o caso do uso de colunas acopladas (Zhao et al., 2018) e da aplicação de integração térmica (Zhu et al., 2017). Entre as duas citadas, a alternativa de coluna termicamente acoplada é amplamente aplicada na separação azeotrópica e na destilação extrativa. Ela é o método mais eficaz para economizar energia, embora não se aplique a todos os processos de destilação.

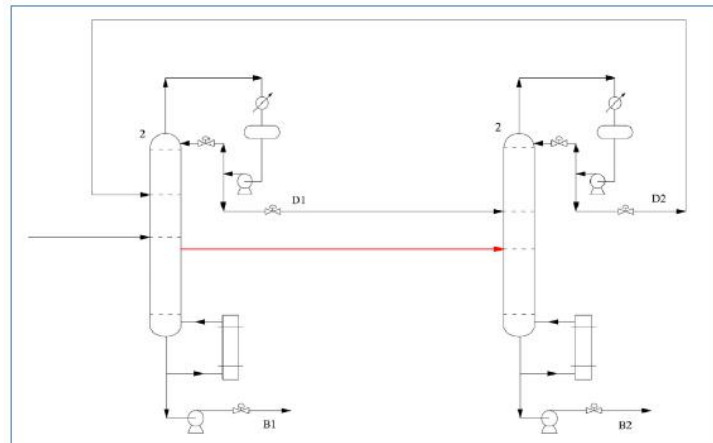
De acordo com Luyben (2021) é importante avaliar rigorosamente o efeito da pressão de operação em sistemas PSD. Os resultados do seu estudo, realizado com o azeótropo tetraidrofurano/água, mostraram que a coluna LPC operando a vácuo pode gerar uma economia energética de 27% e essa modificação aliada à integração de calor pode reduzir o custo de energia em 53%.

Já a combinação de um processo sequencial iterativo e um algoritmo de otimização para uma função multiobjetivo, associados ao processo de destilação por mudança de pressão na separação do ternário com duplo azeótropo acetato de etila/metanol/água, gerou no trabalho do Zhu et al. (2021) uma redução nos custos operacionais de 6,25% quando coligado com a integração térmica.

Tututi-Avila et al. (2017) apresentou um processo aprimorado com um sistema de destilação extrativa com conexão intermediária entre as colunas a fim de realizar economia energética, concluindo que o design alternativo proposto com a conexão intermediária apresentava um ganho econômico maior quando comparada à destilação extrativa convencional e à destilação termicamente acoplada.

De forma análoga, Wang et al. (2018) propôs a implementação da metodologia da conexão intermediária entre colunas no processo de destilação por *pressure-swing* para avaliar se a transferência de massa e calor poderia ser alterada de forma a provocar uma melhoria econômica. O possível problema de efeito *remixing* pode ser evitado com escolha adequada dos estágios de conexão da corrente lateral. A Figura 2 mostra o fluxograma do processo de destilação *pressure swing* com conexão intermediária entre as colunas estudado por Wang et al. (2018).

Figura 2. Fluxograma do processo de destilação *pressure-swing* com conexão intermediária.



Fonte: Wang et al., (2018).

2. Metodologia

2.1 Descrição do processo

O processo de separação de éter diisopropílico e álcool isopropílico por destilação *pressure swing* foi simulado utilizando duas colunas, uma de baixa e outra de alta pressão, com uma conexão intermediária entre elas. O software Aspen Plus® foi utilizado como ferramenta computacional na modelagem e simulação do processo proposto.

De acordo com Wang et al. (2020), esse processo envolve um equilíbrio líquido-vapor fortemente não-ideal. Dessa forma, o modelo indicado para previsão das particularidades do sistema químico foi o NRTL. Este modelo utiliza correlações termodinâmicas a fim de calcular os coeficientes de atividade, energia livre de Gibbs e entalpia. A fase vapor foi considerada ideal.

As colunas foram simuladas utilizando a rotina *RadFrac*, adequada quando a fase líquida apresenta uma forte não-idealidade. Este é um modelo rigoroso para simulações de equilíbrio vapor-líquido que resolve as equações *MESH* (balanços de massa, balanços de energia, relações de equilíbrio e somatório das composições) a partir da aplicação do algoritmo *Inside-out*. Este, por sua vez, é um método comumente utilizado por apresentar bons resultados em problemas de destilação, seja a mistura ideal ou não-ideal, e por não necessariamente exigir estimativas iniciais precisas.

O processo PSDIC consiste basicamente em duas colunas, no qual, a primeira coluna opera a uma pressão relativamente mais alta (*High Pressure Column – HPC*) e a outra a uma pressão mais baixa (*Low Pressure Column – LPC*), e há a inserção de uma corrente lateral saindo da coluna HPC e alimentando a coluna LPC.

As especificações a serem atingidas em pureza de DIPE na corrente de base da coluna de alta pressão (B1), pureza de IPA na corrente de base da coluna de baixa pressão (B2), ambas em base mássica, foram alcançadas utilizando a função *Design Spec/Vary* existente no Aspen Plus®, ajustando-se como variável manipulada as razões de refluxo das respectivas colunas. Utilizou-se a função *calculator*, também presente no software escolhido, para garantir a integração total de calor entre o condensador da coluna de alta pressão e o reboador da coluna de baixa pressão.

Tendo o processo em regime estacionário estabelecido, prosseguiu-se com a otimização das variáveis selecionadas, visando a minimização do custo total anual (TAC). Para isso, nove variáveis foram levadas em consideração, sendo elas dispostas no Quadro 1.

Quadro 1. Resumo das variáveis a serem otimizadas.

Variáveis
Número de pratos da coluna de alta pressão (NT_1)
Posição do prato de alimentação da coluna de alta pressão (NF_1)
Posição do prato de reciclo (NR)
Posição da corrente lateral na coluna de alta pressão (NCL_1)
Pressão da coluna de alta pressão (P_1)
Número de pratos da coluna de baixa pressão (NT_2)
Posição do prato de alimentação da coluna de baixa pressão (NF_2)
Posição da corrente lateral na coluna de baixa pressão (NCL_2)
Vazão molar da corrente lateral (F).

Fonte: Autores.

O intervalo de otimização destas variáveis foi estabelecido com base em testes preliminares de convergência no Aspen Plus® para possibilitar a obtenção de resultados compatíveis fisicamente. A otimização dentro da faixa de restrições das variáveis foi obtida com o uso do SAA disponível no software Matlab®, cuja função objetivo com base na análise econômica foi a minimização do custo total anual (TAC). A integração do processo modelado no Aspen Plus® com o algoritmo de otimização implementado no Matlab® foi realizada através de um código programado também em Matlab®. A configuração dos parâmetros de projeto do SAA foi estudada para determinar as condições particulares que produzem os resultados mais próximos ao ótimo global da função, em um tempo razoável de convergência do algoritmo.

2.2 Simulação do caso base

A primeira parte deste trabalho consistiu na simulação de um caso base, onde as características primordiais do processo de separação, bem como a qualidade do produto, estão sendo mantidas. Para tanto, utilizou-se as análises realizadas por Luo et al. (2014) em seu trabalho a respeito da simulação do processo de separação DIPE/IPA para definição dos dados de projeto e pontos operacionais das colunas, com exceção do que diz respeito à corrente lateral entre elas, que é o objeto de estudo da presente pesquisa.

O sistema de destilação conta com a mistura azeotrópica em 75/25% em base molar DIPE/IPA com vazão de 100 kmol/h. Os produtos na base de cada coluna possuem uma pureza de 99,5% em base mássica. A coluna de baixa pressão está definida em 1 atm e a coluna de alta pressão em 10 atm, a queda de pressão foi a mesma para ambas as colunas, no valor de 0,0068 atm por estágio. As demais especificações necessárias para a implementação no Aspen Plus® são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Especificações das colunas de destilação.

Variáveis	Coluna HP	Coluna LP
Número de estágios	38	18
Estágio de alimentação	6	13
Estágio da corrente lateral	19	9
Pressão (atm)	10	1
Vazão de alimentação (kmol/h)	100	-
Vazão da corrente lateral (kmol/h)	10	-
Composição de alimentação (% mol)	0,25 IPA 0,75 DIPE	-
Temperatura da alimentação (K)	328,15	-

Fonte: Adaptado de Luo et al. (2014).

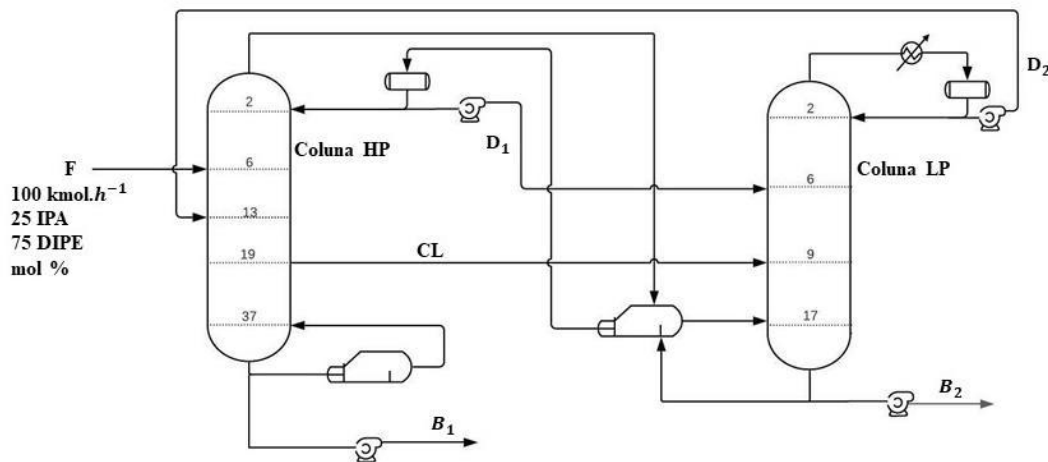
Com o objetivo de garantir as especificações de pureza do produto foram estabelecidos intervalos para as variáveis manipuladas, apresentadas na Tabela 2, esses foram os limites utilizados no *Design Spec/Vary*. O último grau de liberdade da Coluna LP foi preenchido através da imposição de que a carga térmica do refeedor fosse igual à carga térmica do condensador da coluna HP, de modo a se obter um modelo PSDIC com integração térmica total, esta consideração foi inserida através do equacionamento escrito no *Calculator*. O fluxograma do processo implementado é apresentado na Figura 3.

Tabela 2. Especificações do *Design Spec/Vary*.

Variáveis manipuladas	Intervalo	Objetivo
Carga do condensador (Coluna HP)	900-2500 kW	DIPE – 99,5 massa%
Razão de refluxo (Coluna HP)	1-10	DIPE – 57,5 mol%
Razão de refluxo (Coluna LP)	1-10	IPA – 99,5 massa%

Fonte: Adaptado de Luo (2014).

Figura 3. Fluxograma do Processo de destilação *pressure-swing* com corrente lateral.



Fonte: Autores.

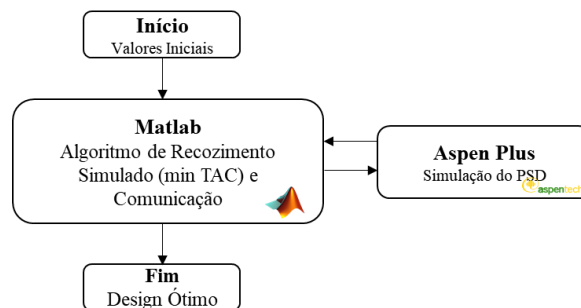
2.3 Interface Matlab-Aspen Plus

O uso simultâneo dos softwares Aspen Plus® e Matlab®, traz inúmeros benefícios, já que ambos são os melhores recursos disponíveis em termos de robustez nas suas respectivas aplicações. O Aspen Plus® tem uma grande biblioteca de modelos termodinâmicos, além de uma interface gráfica amigável. O Matlab®, por sua vez, permite o uso de uma linguagem vetorial, o que reduz o tempo de implementação do código e a quantidade de cálculos que precisam ser realizados na otimização de uma função complexa, como é o caso da TAC. Ele também possui uma biblioteca de *toolboxes*, que são um conjunto de funções já implementadas, como por exemplo a de otimização em que o SAA está inserido.

A estrutura de otimização implementada é apresentada na Figura 4. O procedimento de otimização do processo consiste nas seguintes etapas: inicialmente, um conjunto de variáveis de *design* é selecionado e a estimativa inicial é escolhida dentro dos limites superiores e inferiores, em seguida essa estimativa é enviada para o Aspen Plus® como design e operação variáveis. Após a conclusão e convergência do modelo, os resultados das variáveis necessárias para calcular a função objetivo (TAC), a exemplo das cargas térmicas nos refeedores e condensadores, temperaturas e as dimensões das colunas, são enviadas de volta ao Matlab®, no qual o SAA é implementado. Assim, pode-se calcular a TAC e atualizar as variáveis do projeto de acordo aos parâmetros do algoritmo. As etapas são repetidas até que o estado de mínima energia seja atingido.

Como resultado, têm-se os valores das nove variáveis que fornecem o TAC mínimo. As soluções que não convergiram no Aspen Plus® foram descartadas por meio de uma declaração no Algoritmo Matlab® que atribua à TAC um valor infinito sempre que houvesse falha na convergência, servindo assim de forma punitiva e contribuindo para que o algoritmo se afastasse daquela região de busca.

Figura 4. Representação da comunicação entre os softwares.



Fonte: Autores.

2.4 Implementação do Algoritmo de Recozimento Simulado

Alguns fatores como temperatura inicial (T_0), parâmetro importante para determinar a probabilidade de aceitar uma solução da função objetivo pior que a anterior (Ben-Amaeur, 2004); temperatura final (T_f), critério de parada do SAA; e o fator de redução de temperatura (α), foram considerados como os mais relevantes na utilização do algoritmo. Conforme mencionado anteriormente, esses fatores afetam diretamente o tempo de execução necessário e a convergência do algoritmo. A Tabela 3 apresenta o planejamento experimental realizado para as execuções das simulações.

Battisti et al. (2019) apresenta as etapas, que foram utilizadas no presente trabalho, para utilização do SAA, elas são mostradas no fluxograma da Figura 5, e consistem em:

Etapa 1: Definir os parâmetros iniciais como temperatura inicial do sistema (T_0), temperatura final (T_f), fator de resfriamento (α), estimativa inicial do *design* (d_0), energia no ponto d_0 ($E(d_0)$).

Etapa 2: É gerado um *design* aleatório a partir do ponto d_0 (d_i).

Etapa 3: Calcular a energia no ponto d_i e em seguida calcular a variação de energia em relação ao design anterior d_0 (ΔE).

Etapa 4: Para que o ponto d_i seja aceito como um ponto melhor que o d_0 uma das condições precisa ser atendida: o ΔE seja negativo, indicando que o ponto novo possui uma energia inferior ao ponto anterior (busca pelo mínimo de energia) ou no caso da variação de energia ser positiva esta ser submetida a uma função de probabilidade para definir se o novo valor será aceito. Esse segundo critério é imposto a fim de que o método possa conseguir fugir dos mínimos locais que eventualmente a função objetivo possa ter. Caso nenhuma condição seja atendida há uma redução na temperatura e o método retorna para a etapa 2.

Etapa 5: Caso uma das condições da etapa 4 seja aceita há uma atualização da solução encontrada e uma substituição dos valores. Agora, d_0 passa a ser d_i e a energia do d_0 passa a ser a energia do ponto d_i .

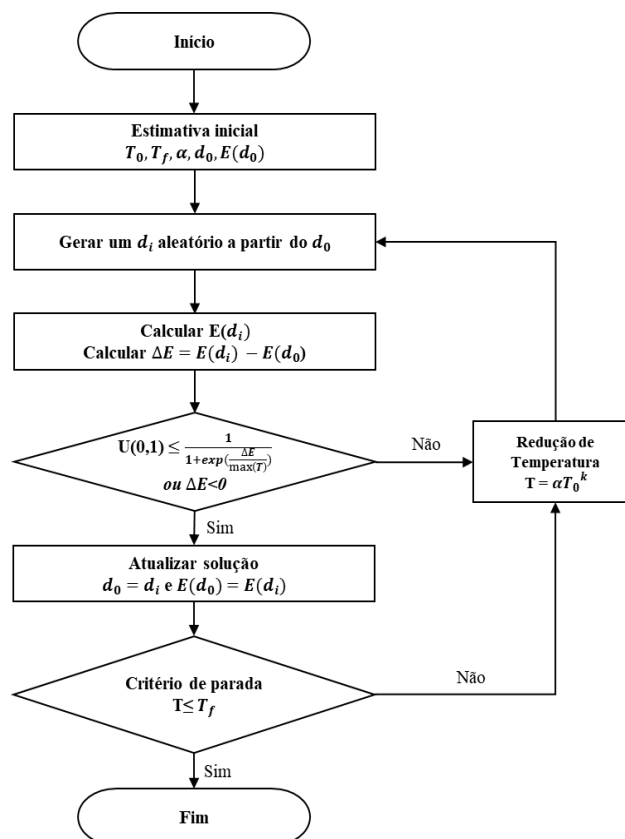
Etapa 6: O critério de parada do método verifica se a temperatura é inferior ou igual à temperatura final, se for positivo o método finaliza e obtêm-se o *design* otimizado, caso contrário há uma redução na temperatura e o método retorna para a etapa 2.

Tabela 3. Parâmetros para utilização do SAA.

P	β	α	T_0	T_f	Número de Iterações
0,1	0,455		90.000	0,000001	492
0,25	0,910	0,95	180.000	0,000001	506
0,4	2,466		500.000	0,000001	526
0,1	0,455		90.000	0,000001	829
0,25	0,910	0,97	180.000	0,000001	851
0,4	2,466		500.000	0,000001	885
0,1	0,455		90.000	0,000001	2510
0,25	0,910	0,99	180.000	0,000001	2579
0,4	2,466		500.000	0,000001	2681

Fonte: Autores.

Figura 5. Funcionamento do SAA.



Fonte: Autores.

2.5 Avaliação Econômica

A avaliação econômica do processo estudado nesse trabalho será feita a partir do cálculo do custo anual total (TAC). Ele é definido como o custo com capital dividido pelo tempo necessário para recuperar o investimento (*payback*), somado com os custos operacionais (custos com utilidades), conforme verifica-se na Equação 1.

$$TAC = \frac{\text{Custo Capital (TIC)}}{\text{payback}} + \text{Custo Operacional (TOC)} \quad (1)$$

O cálculo do TAC foi realizado conforme descrito em Luo et al. (2014), para um *payback* de 3 anos. As equações para cálculo do TAC foram implementadas usando a linguagem Matlab®.

2.5.1 Custo Capital (TIC)

Para projetos conceituais, o custo de capital é estimado, normalmente, utilizando correlações de custo de equipamentos, devido à necessidade de uma abordagem mais rápida e simplificada. Nestas correlações, o preço do equipamento está relacionado ao tipo de dispositivo, não sendo considerados grandes detalhes do equipamento.

Os principais equipamentos em um sistema de destilação são o casco e pratos das colunas, e os trocadores de calor, condensadores e refeedores.

No caso de uma coluna de destilação, o custo da sua carcaça é calculado a partir do seu diâmetro e altura. O diâmetro (D) foi determinado usando a ferramenta *Tray Sizing* do simulador Aspen Plus®. A altura (L) foi calculada a partir do número de estágios total (N_T), excluindo condensador e refeedor, e considerando um espaçamento típico de 0,40 m, sendo conveniente proporcionar um adicional de 20% referente ao espaço nos extremos da coluna, que não possui pratos (Luyben, 2013), conforme a Equação 2.

$$L = 1,2(0,40)(N_T - 2) \quad (2)$$

Com essas informações o custo da carcaça é calculado pela Equação 3.

$$\text{Custo da carcaça} = 17640D^{1.066}L^{0.802} \quad (3)$$

Para o cálculo dos trocadores de calor, condensador e refeedor, é necessário calcular a área de troca térmica destes dispositivos. A Equação 4 para obtenção desta área é apresentada a seguir:

$$A = \frac{Q}{U\Delta T_{LM}} \quad (4)$$

Onde:

Q é carga térmica do condensador (Q_C) ou do refeedor (Q_R), em kW;

U é o coeficiente global de transferência térmica, em kW/m²K. O valor utilizado para o coeficiente global de transferência térmica do condensador (UC) será 0,852, enquanto para o refeedor (UR) será 0,568;

ΔT_{LM} é a diferença de temperatura média logarítmica entre os fluidos. Para o refeedor este valor é dado pela diferença de temperatura entre o fluido do processo na base da coluna e o fluido de aquecimento. De forma geral, esta diferença é calculada pela Equação 5.

$$\Delta T_{LM} = \frac{(T_{in} - t_{out}) - (T_{out} - t_{in})}{\ln\left(\frac{(T_{in} - t_{out})}{(T_{out} - t_{in})}\right)} \quad (5)$$

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

Com as informações a respeito da área de troca térmica dos trocadores de calor (condensadores e refeedores), é possível calcular os seus custos através da correlação descrita na Equação 6.

$$\text{Custo dos trocadores} = 7296A^{0,65} \quad (6)$$

2.5.2 Custo Operacional (TOC)

Para o cálculo dos custos operacionais deste trabalho, apenas os custos com utilidades foram considerados. Especificamente, vapor e fluido de resfriamento serão contabilizados, devido ao fato de possuir um alto valor agregado quando comparado com outras utilidades como eletricidade, fluidos de resfriamento, água de alimentação e de processamento, etc. O custo de utilidades referentes às bombas e aos condensadores não foram considerados.

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

Diferente de capital, o preço do vapor não dependerá simplesmente de índices inflacionários, mas principalmente da localização da planta e da sua variação com o tempo. No entanto, o preço do vapor de alta pressão pode razoavelmente ser assumido como sendo sempre maior que o preço dos vapores de média e baixa pressão.

A Tabela 4 exhibe as especificações de temperatura e pressão das utilidades disponíveis pelo simulador Aspen Plus®, o preço das utilidades foram adotadas seguindo o trabalho de Luo et al. (2014).

Tabela 4. Especificações das Utilidades.

Utilidade	Especificação (P, T)	Preço (\$/GJ)
Vapor de alta pressão (HPS)	572psia; 523,15K	17,7
Vapor de média pressão (MPS)	127psia; 448,15K	14,19
Vapor de baixa pressão (LPS)	398,15K	13,28
Água de resfriamento	305,15K	0,354

Fonte: Autores.

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

3. Resultados e Discussão

3.1. Análise do Algoritmo de Recozimento Simulado

Uma vez que os parâmetros de convergência do SAA foram definidos, as simulações foram realizadas utilizando o caso base do processo PSDIC como ponto de partida para obtenção de um ponto operacional que minimizasse a função objetivo. A

Tabela 5 apresenta os resultados das amostras, referentes aos valores da TAC, a partir da modificação dos parâmetros do SAA. A Tabela está dividida em blocos importantes como: fator de resfriamento (α), probabilidade de aceitação (P), custo anual total (TAC), e o desvio relativo ao valor ótimo encontrado.

Como pode-se verificar, os experimentos foram realizados em triplicata como meio de fornecer maior confiabilidade nos resultados e garantir o não enviesamento do método.

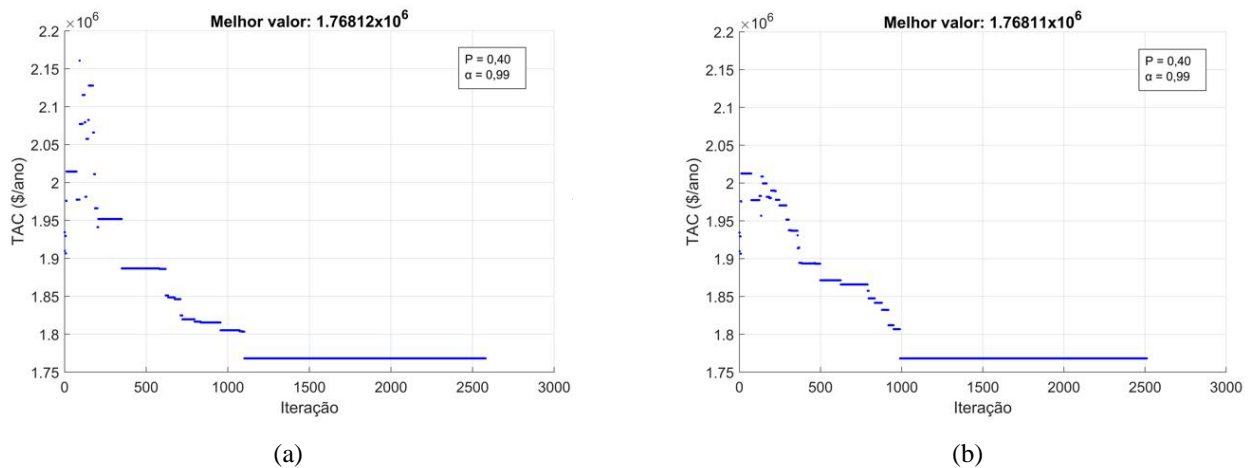
Com os resultados dispostos na Figura 6, observa-se que os parâmetros que apresentaram menor valor da TAC (1.768.110 \$/ano) foi a amostra com redução de temperatura mais lenta ($\alpha = 0,99$) e temperatura inicial mais alta, na ordem de 500.000 (P = 0,4). A partir disso, pode-se considerar que esse resultado encontrado é satisfatório e representativo, visto que o procedimento foi realizado em triplicata e os valores obtidos para as últimas amostras são bem próximos, representando um pequeno desvio.

Tabela 5. Resultados da otimização PSDIC para diferentes parâmetros do SAA.

$\alpha = 0,95$							
P	0,1		0,25		0,4		
	TAC(\$10 ⁶ /ano)	Desvio ^a	TAC(\$10 ⁶ /ano)	Desvio ^a	TAC(\$10 ⁶ /ano)	Desvio ^a	
Amostra	1	1,8496	4,61%	1,837	3,90%	1,8347	3,77%
	2	1,8393	4,03%	1,836	3,84%	1,8273	3,35%
	3	1,8379	3,95%	1,836	3,84%	1,8295	3,47%
$\alpha = 0,97$							
P	0,1		0,25		0,4		
	TAC(\$10 ⁶ /ano)	Desvio ^a	TAC(\$10 ⁶ /ano)	Desvio ^a	TAC(\$10 ⁶ /ano)	Desvio ^a	
Amostra	1	1,8196	2,91%	1,8184	2,84%	1,8145	2,62%
	2	1,8203	2,95%	1,8175	2,79%	1,8165	2,74%
	3	1,8207	2,97%	1,8175	2,79%	1,8108	2,42%
$\alpha = 0,99$							
P	0,1		0,25		0,4		
	TAC(\$10 ⁶ /ano)	Desvio ^a	TAC(\$10 ⁶ /ano)	Desvio ^a	TAC(\$10 ⁶ /ano)	Desvio ^a	
Amostra	1	1,8059	2,14%	1,7844	0,92%	1,7716	0,86%
	2	1,8032	1,99%	1,7833	0,86%	1,7681	0,00%
	3	1,7993	1,76%	1,7924	1,37%	1,7681	0,00%

^a O desvio foi calculado tomando como base o melhor valor da TAC obtido (TAC = 1,7681x10⁶ \$/ano).
 Fonte: Autores.

Figura 6. Resultados da otimização do sistema DIPE-IPA pelo SAA para $P = 0,4$ e $\alpha = 0,99$.



Fonte: Autores.

Para a configuração do PSDIC proposta nesse trabalho, nota-se que quanto maior a temperatura inicial e mais lento o resfriamento ocorrer, melhores são os valores encontrados. Isso porque em altas temperaturas o SAA possui uma maior probabilidade de aceitação de valores ruins nas iterações iniciais da sua execução, o que proporciona maior probabilidade de escapar de mínimos locais. Além disso, o resfriamento de forma lenta favorece a execução de uma maior varredura no espaço de busca, o que favorece a determinação das melhores variáveis para minimização da função objetivo.

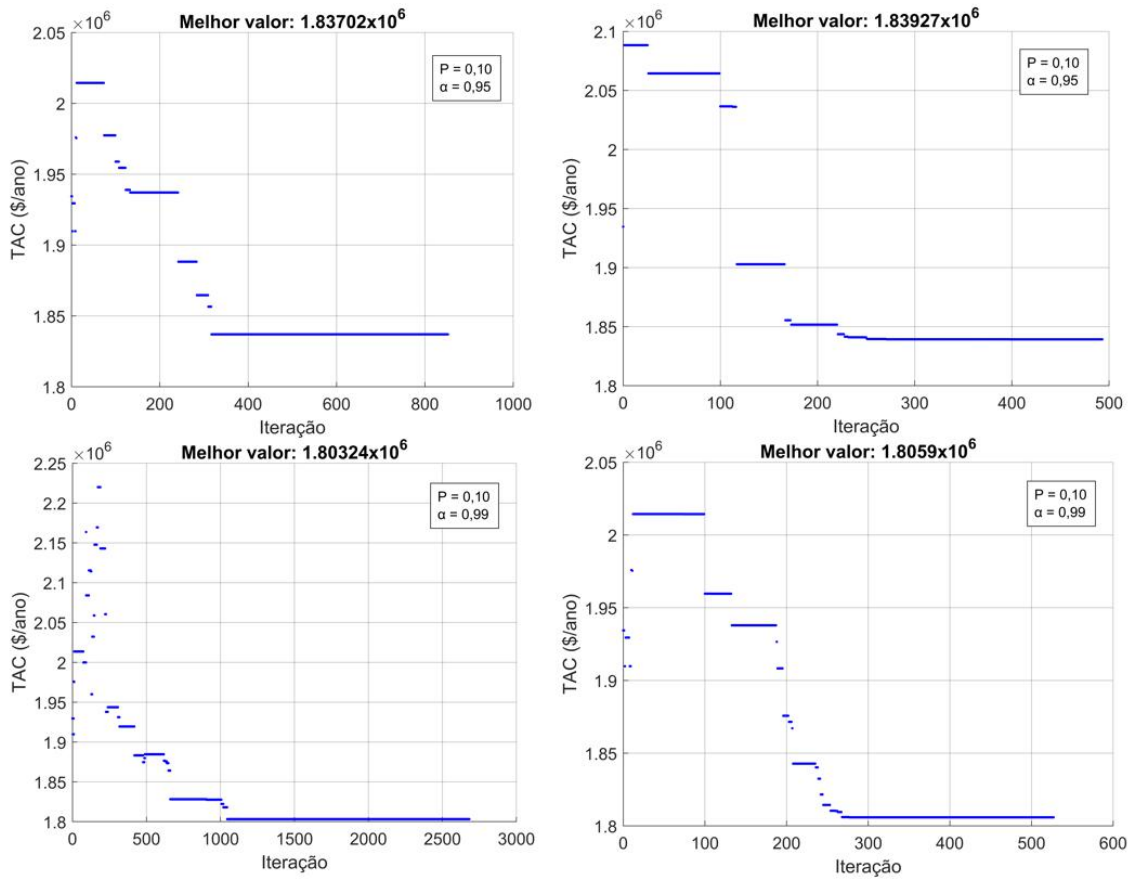
De um modo mais claro, e a fim de promover uma comparação justa entre os parâmetros do SAA, os gráficos mostrados nas Figuras 7 e 8 apresentam o comportamento da função objetivo iteração-a-iteração ao longo da execução da simulação.

A Figura 7 mostra que ao fixar a probabilidade de aceitação em $P = 0,1$, observa-se que com o aumento do fator de resfriamento obtêm-se resultados da TAC menores, o que, conseqüentemente, geram desvios menores. De maneira análoga, na Figura 8, ao fixar o valor do fator de resfriamento em $\alpha = 0,97$ e variar a probabilidade de aceitação, observa-se que com o aumento desse parâmetro o valor da função objetivo reduz. Essa análise também pode ser vista de forma numérica com o auxílio da Tabela 5.

Outra análise relevante e que pode ser compreendida visualmente através da Figura 8, é que permanecer com a temperatura elevada nos pontos iniciais é interessante para fugir de zonas de congelamento, onde o comportamento da função é contínuo e horizontal. Para a busca de um ótimo global não é interessante que isso ocorra, pois há um alto consumo do número de iterações o que pode ocasionar no fim da execução do código a obtenção de valores sub-ótimos ou mínimos locais.

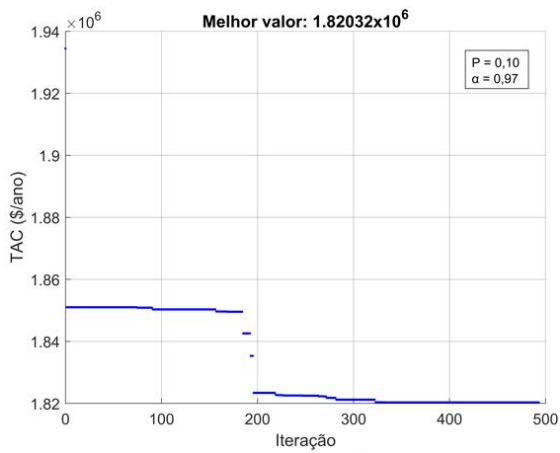
O design da configuração PSDIC otimizado pode ser visto na Figura 9, especificando-se os valores das correntes principais e informações mais relevantes referentes às colunas LPC e HPC. Algumas informações pertinentes podem ser observadas, a exemplo das composições de base de ambas as colunas que se mantiveram dentro da especificação proposta, o que permite uma comparação justa entre o processo PSD e o PSDIC.

Figura 7. Resultados da otimização do sistema DIPE-IPA pelo SAA para $P = 0,1$.

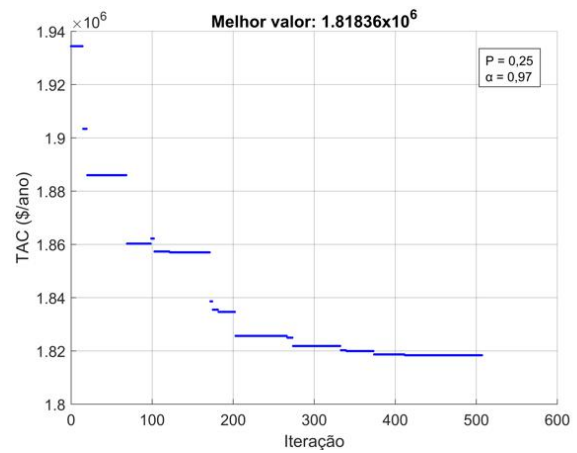


Fonte: Autores.

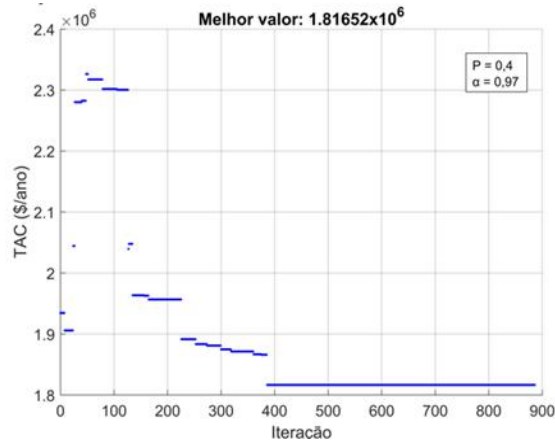
Figura 8. Resultados da otimização do sistema DIPE-IPA pelo SAA para $\alpha = 0,97$.



(a)



(b)

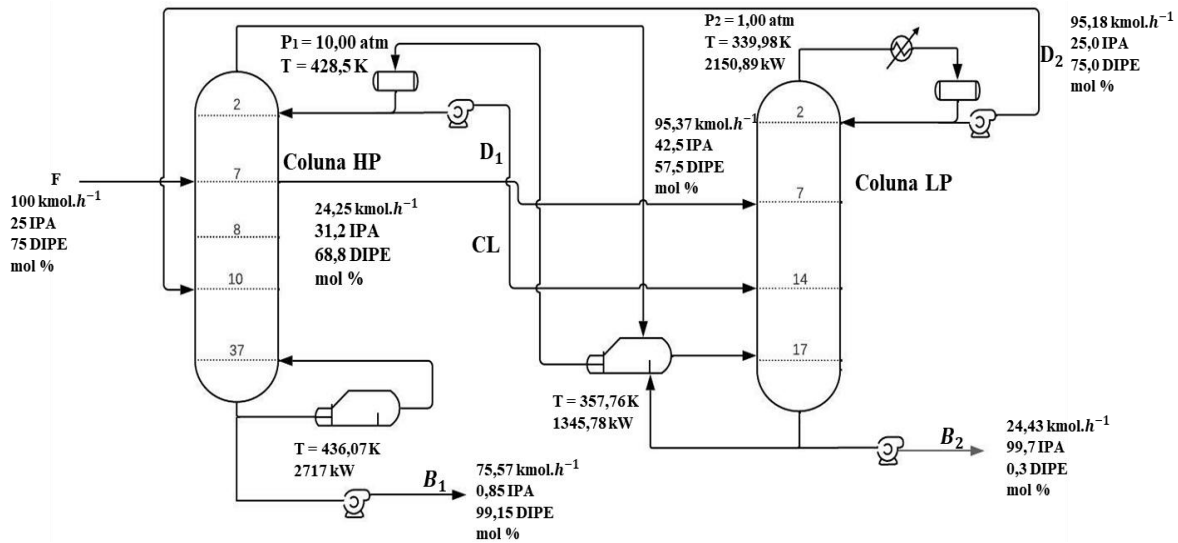


(c)

Fonte: Autores.

Os valores das variáveis operacionais e de projeto para a configuração que minimiza a TAC, representando o mínimo global estão apresentados na Tabela 6, principalmente valores influentes no cálculo da função objetivo, como é o caso do número de estágio total e das cargas térmicas dos refeedores e condensadores.

Figura 9. Fluxograma do PSDIC otimizado para separação DIPE/IPA.



Fonte: Autores.

O paralelo estabelecido entre o PSD, estudado pelo Luo et al., (2014) e o PSDIC, objeto deste estudo, mostra que, para ambas as colunas, o número de estágio total não foi alterado, logo a parcela que contribui de maneira majoritária para a redução da função objetivo são as cargas térmicas das mesmas. As cargas térmicas dos revedores na HPC e LPC, tiveram diminuição no seu valor em 2,47%, e aumento de 3,57%, respectivamente, porém o aumento do calor na coluna LPC não é contabilizado e não influencia no valor da TAC de forma significativa, visto que há integração total de calor com o condensador HPC.

Do ponto de vista termodinâmico essa redução na carga térmica da HPC está principalmente associado à diminuição da razão de refluxo de 1,3 para 1,25. Com essa redução, menos líquido condensado volta para a coluna o que reduz o esforço do revedor.

Tabela 6. Resultados da otimização PSDIC para diferentes parâmetros do SAA.

Variável	PSD ^a	PSDIC	Variável	PSD ^a	PSDIC
Coluna de alta pressão (HPC)			Coluna de baixa pressão (LPC)		
Vazão da alimentação (kmol/h)	100	100	Vazão da alimentação (kmol/h)	102,10	95,37
Composição da alimentação (DIPE/IPA)	0,75/0,25	0,75/0,25	Composição da alimentação (DIPE/IPA)	0,575/0,425	0,575/0,425
Composição de topo (DIPE/IPA)	0,575/0,425	0,575/0,425	Composição de topo (DIPE/IPA)	0,755/0,245	0,75/0,25
Composição da base (DIPE/IPA)	0,9915/0,0085	0,9915/0,0085	Composição da base (DIPE/IPA)	0,003/0,997	0,003/0,997
Vazão de destilado (kmol/h)	102,10	95,37	Vazão de destilado (kmol/h)	77,68	95,18
Vazão da base (kmol/h)	75,57	75,57	Vazão da base (kmol/h)	24,43	24,43
Número total de estágios	38	38	Número total de estágios	18	18
Razão de refluxo	1,30 ^b	1,25	Razão de refluxo	2	1,63
Estágio da alimentação	6	8	Estágio da alimentação	13	14
Estágio de reciclo	13	10	Estágio da conexão intermediária	-	7
Estágio da conexão intermediária	-	7	Vazão da conexão intermediária (kmol/h)	-	24,25
Vazão da conexão intermediária (kmol/h)	-	24,25	Carga do condensador (kW)	1980,9	2150,9
Carga do condensador (kW)	1299,4	1345,8	Carga do revedor (kW)	1299,4	1345,8
Carga do revedor (kW)	2785,8	2717,0	TAC (\$10 ⁶ /ano)	1,85091 ^a	1,76812

^a Luo et al., (2014). ^b Razão de refluxo encontrada pelo autor. Fonte: Autores.

Finalmente, de posse dos resultados expostos, foi possível calcular e realizar a comparação entre os custos e o ganho associado ao processo por efeito da adição da corrente intermediária, utilizando a TAC como critério principal. A redução no

custo anual total foi de aproximadamente 4,47%, evidenciando que a inserção de uma conexão intermediária, aliada à um algoritmo de otimização pode, de fato, gerar bons resultados.

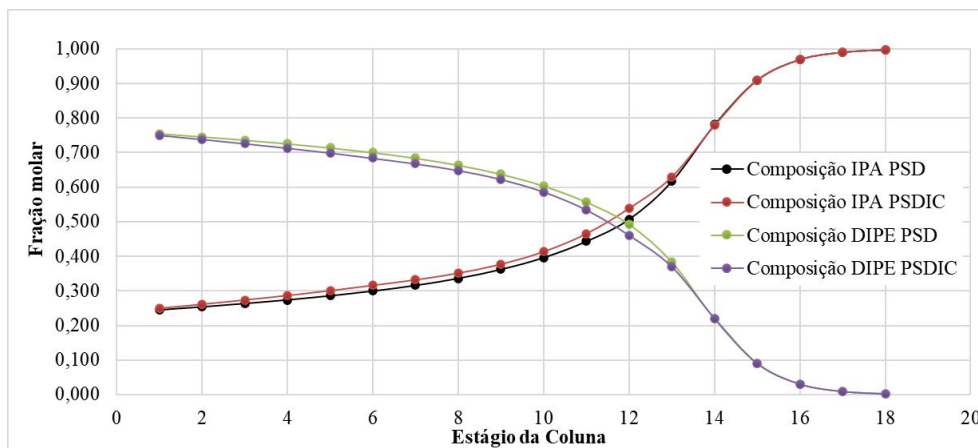
4.1 Análise dos Perfis nas Colunas

A adição da corrente lateral, por envolver transferência de massa e de calor entre as colunas, pode eventualmente provocar alguma alteração nos perfis de composição e temperatura das colunas de destilação, a otimização implementada também pode contribuir para isso. Para essa verificação foram construídos gráficos comparativos entre o PSD e o PSDIC.

As Figuras 10 e 11 apresentam os perfis de composição da fase líquida nas colunas de baixa e alta pressão, respectivamente.

Na Figura 10, a tendência dos perfis se mantém de maneira monotônica, não havendo modificações significativas, apesar da diminuição da composição de DIPE entre os pratos 3 e 12, se compararmos o caso não otimizado e sem corrente lateral ao caso otimizado e com presença de corrente lateral. De maneira análoga, como o somatório das composições é constante e igual a 1, há um aumento nos mesmos estágios para a composição de IPA.

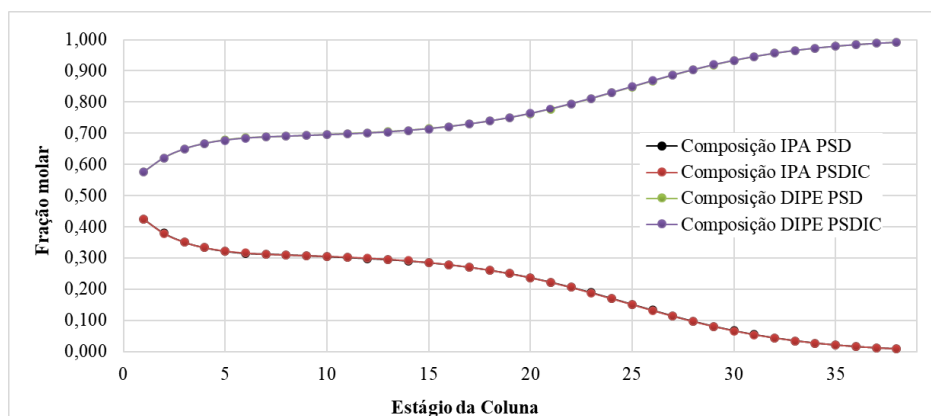
Figura 10. Perfis de composição da fase líquida para DIPE/IPA na LPC.



Fonte: Autores.

Na Figura 11, percebe-se que não há alteração no comportamento do perfil ao longo da coluna, bem como não há alterações nos valores das composições de IPA e DIPE. O fato se torna evidente, visto que as curvas otimizadas e não otimizadas se sobrepõem ao longo de todo o perfil.

Figura 11. Perfis de composição da fase líquida para DIPE/IPA na HPC.

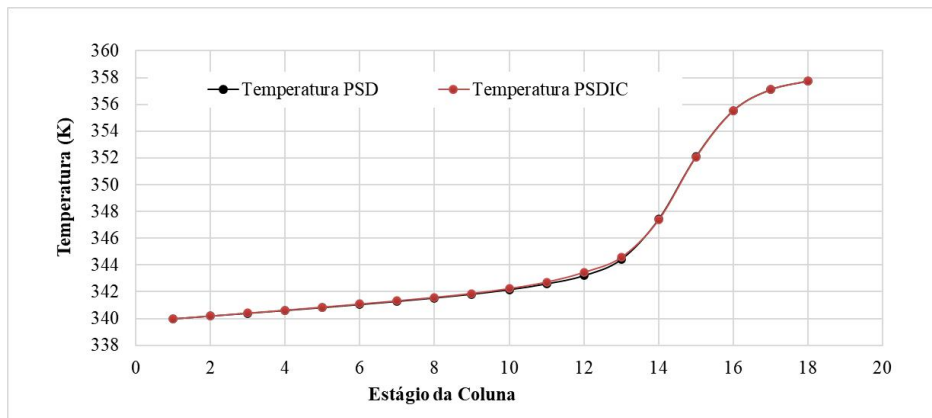


Fonte: Autores.

As Figuras 12 e 13 demonstram os perfis de temperatura nas colunas de baixa e alta pressão, respectivamente. Estes são compostos pelas temperaturas da fase líquida estágio-a-estágio ao longo das colunas.

Na Figura 12, nos estágios de 1 a 10 e do 14 ao 18 há uma sobreposição das curvas, não apresentando alterações significativas, porém nos estágios 11-13 o comportamento do perfil otimizado se assemelha à uma reta e o estágio 12 é o que possui um maior distanciamento entre o caso otimizado e o não otimizado.

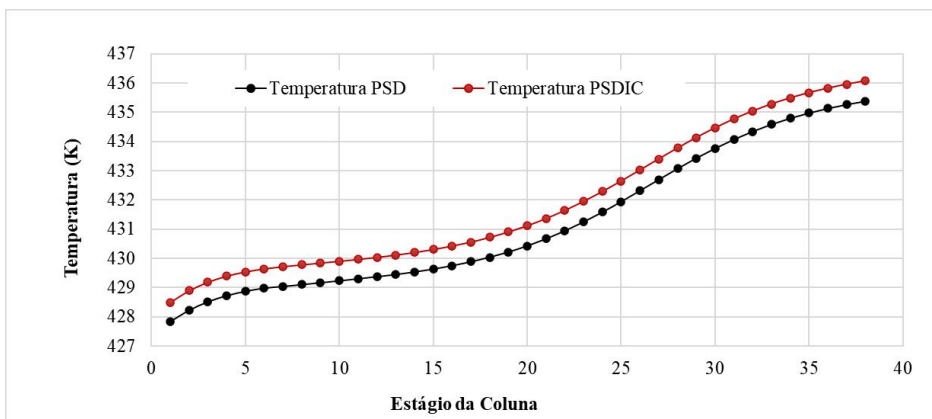
Figura 12. Perfis de temperatura da fase líquida para DIPE/IPA na LPC.



Fonte: Autores.

Já na Figura 13 não há alteração na tendência do perfil, ele possui o mesmo comportamento para ambos os casos ao longo da coluna, mas há alterações nos valores das Temperaturas de aproximadamente 0,7 K em todos os estágios. Isso é evidenciado, pelo fato de curva vermelha (otimizada) estar acima da curva preta (não otimizada).

Figura 13. Perfis de temperatura da fase líquida para DIPE/IPA na HPC.



Fonte: Autores.

4. Considerações Finais

O processo de separação do binário azeotrópico DIPE/IPA por meio do PSDIC foi simulado e otimizado por meio do uso do SAA. Uma ênfase desse trabalho é a utilização de apenas dois softwares para a execução da comunicação, a fim de obter uma otimização nas variáveis de projeto que resultassem em uma minimização da TAC. Embora o SAA não possa garantir um design otimizado globalmente em todas as execuções, esse demonstrou ser capaz de encontrar um ótimo global para um resfriamento lento e a altas temperaturas.

O PSDIC para o binário DIPE/IPA não foi explorado anteriormente na literatura e apresenta-se como uma alternativa

viável. Além disso, a conclusão mais pertinente deste trabalho está no fato que houveram reduções no valor da TAC em 4,47% ao ano e na carga térmica da coluna de alta pressão em 2,47%. Essas reduções foram possíveis principalmente pela redução na razão de refluxo da coluna de alta pressão. Por fim, o PSDIC se mostrou como uma boa alternativa quando aliada ao SAA. Os perfis de temperatura e composição das colunas HPC e LPC não tiveram modificações significativas, apresentando somente pequenas variações em casas decimais.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico (CNPq) pelo apoio financeiro para este trabalho.

Referências

- Battisti, R., Claumann, C. A., Marangoni, C., & Machado, R. A. (2019). Optimization of pressure-swing distillation for anhydrous ethanol purification by the simulated annealing algorithm. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 36, 453-469.
- Ben-Ameur, W. (2004). Computing the initial temperature of simulated annealing. *Computational optimization and applications*, 29(3), 369-385.
- Biddulph, M.W. (2002). Distillation In Practice - From Design To Trouble-Shooting. International Conference On Distillation And Absorption, Baden-Baden, Germany.
- Cerny, V. (1985) A thermodynamical approach to the traveling salesman problem: An efficient simulated algorithm. *Journal of Optimization Theory and Applications*, 45, 41-51.
- Frank, T. C. (1997). Break azeotropes with pressure-sensitive distillation. *Chemical engineering progress*, 93(4), 52-63.
- Kirkpatrick, S., Gelatt, C.D., Vecchi, M.P. (1983) Optimization by simulated annealing. *Science*, 220, 671-680.
- Knapp, J. P. (1991). Exploiting Pressure Effects In The Distillation Of Homogeneous Azeotropic Mixtures. 285 F. Tese (Doutorado Em Filosofia), University Of Massachusetts, Ann Arbor.
- Lewis, W. K. (1928) Dehydration Alcohol And The Like. 1,676,700, 10/Julho.
- Lladosa, E., Montón, J. B., Burguet, M., & Muñoz, R. (2007). Effect of pressure and the capability of 2-methoxyethanol as a solvent in the behaviour of a diisopropyl ether-isopropyl alcohol azeotropic mixture. *Fluid phase equilibria*, 262(1-2), 271-279.
- Logsdon, J. E.; Loke, R. A. (2000). Isopropyl Alcohol. Kirk-Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology; Wiley: New York.
- Luo, H., Liang, K., Li, W., Li, Y., Xia, M., & Xu, C. (2014). Comparison of pressure-swing distillation and extractive distillation methods for isopropyl alcohol/diisopropyl ether separation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(39), 15167-15182.
- Luyben, W. L. (2013). Distillation Design and Control Using Aspen Simulation. Wiley.
- Luyben, W. L. (2021). Importance of pressure-selection in pressure-swing distillation. *Computers & Chemical Engineering*, 149, 107279.
- Muñoz, R., Montón, J. B., Burguet, M. C., & De la Torre, J. (2006). Separation of isobutyl alcohol and isobutyl acetate by extractive distillation and pressure-swing distillation: Simulation and optimization. *Separation and purification technology*, 50(2), 175-183.
- Roscoe, H. E., & Dittmar, W. (1860). XV.—On the absorption of hydrochloric acid and ammonia in water. *Quarterly Journal of the Chemical Society of London*, 12(1), 128-151.
- Sholl, D. S., & Lively, R. P. (2016). Seven chemical separations to change the world. *Nature*, 532(7600), 435-437.
- Tututi-Avila, S., Medina-Herrera, N., Hahn, J., & Jiménez-Gutiérrez, A. (2017). Design of an energy-efficient side-stream extractive distillation system. *Computers & Chemical Engineering*, 102, 17-25.
- Wang, C., Jia, M., Bai, Z., Shi, M., Chen, X., Fan, J., & Dai, F. (2020). The separation of isopropyl alcohol from diisopropyl ether system using glycols: phase equilibrium and rigorous correlation. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 150, 106230.
- Wang, S. J., Wong, D. S., & Yu, S. W. (2008). Effect of entrainer loss on plant-wide design and control of an isopropanol dehydration process. *Industrial & engineering chemistry research*, 47(17), 6672-6684.
- Wang, Y., Ma, K., Yu, M., Dai, Y., Yuan, R., Zhu, Z., & Gao, J. (2018). An improvement scheme for pressure-swing distillation with and without heat integration through an intermediate connection to achieve energy savings. *Computers & Chemical Engineering*, 119, 439-449.
- Wasykiewicz, S. K., Kobyłka, L. C., & Castillo, F. J. (2003). Pressure sensitivity analysis of azeotropes. *Industrial & engineering chemistry research*, 42(1), 207-213.

Zhao, Y., Ma, K., Bai, W., Du, D., Zhu, Z., Wang, Y., & Gao, J. (2018). Energy-saving thermally coupled ternary extractive distillation process by combining with mixed entrainer for separating ternary mixture containing bioethanol. *Energy*, *148*, 296-308.

Zhu, X., Zhao, X., Zhang, Z., Ma, Z., Gao, J. (2021) Optimal Design And Control Of And Energy-Efficient Triple-Side-Stream Quaternary Extractive Distillation Process. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*.

Zhu, Z., Xu, D., Jia, H., Zhao, Y., & Wang, Y. (2017). Heat integration and control of a triple-column pressure-swing distillation process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *56*(8), 2150-2167.