



## AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO: NOVA PROPOSTA DE CÁLCULO DE PERFORMANCE

Rivana Mabel Lucena Oliveira Souto<sup>1</sup>  
Nayana Pereira Andrade<sup>2</sup>  
Victor Hugo Braz De Lima<sup>3</sup>  
Karoline Dantas Brito<sup>4</sup>  
Romildo Pereira Brito<sup>5</sup>

### RESUMO

**Objetivo:** O objetivo deste estudo é investigar termodinamicamente o processo de destilação, além de propor uma nova metodologia para representar a performance termodinâmica do processo de destilação.

**Referencial Teórico:** Neste tópico, são apresentados os principais conceitos e teorias que fundamentam a pesquisa. Destacam-se eficiência termodinâmica e eficiência exergética, fornecendo uma base sólida para a compreensão do contexto da investigação.

**Método:** A metodologia adotada para esta pesquisa compreende a simulação do processo de separação da mistura azeotrópica acetona/metanol, utilizando-se DMSO como solvente. A coleta de dados foi realizada por meio da otimização do processo, considerando o processo global e cada coluna em separado.

**Resultados e Discussão:** Os resultados obtidos revelaram que mesmo na destilação convencional, a eficiência termodinâmica é baixa e valores negativos podem ser obtidos. Na seção de discussão, esses resultados são contextualizados à luz do referencial teórico, destacando-se as implicações e relações identificadas. Possíveis discrepâncias e limitações do estudo também são consideradas nesta seção.

**Implicações da Pesquisa:** As implicações práticas e teóricas desta pesquisa são discutidas, fornecendo insights sobre como os resultados podem ser aplicados ou influenciar práticas no campo de processos de destilação. Essas implicações podem abranger a eficiência energética e a otimização do processo de destilação.

**Originalidade/Valor:** Este estudo contribui para a literatura ao abordar detalhadamente termos termodinâmicos, além de propor uma nova metodologia para avaliar a performance termodinâmica dos processos de destilação. A relevância e o valor desta pesquisa são evidenciados pelo detalhamento dos parâmetros termodinâmicos.

**Palavras-chave:** Eficiência Termodinâmica, Eficiência Exergética, Ineficiência Termodinâmica e Destilação.

### THERMODYNAMIC EVALUATION OF THE DISTILLATION PROCESS: NEW PROPOSAL FOR PERFORMANCE CALCULATION

### ABSTRACT

**Objective:** The objective of this study is to thermodynamically investigate the distillation process, in addition to proposing a new methodology to represent the thermodynamic performance of the distillation process.

<sup>1</sup> Universidade Federal De Campina Grande, Campina Grande, Paraíba, Brasil.  
E-mail: [mabel.lucena@eq.ufcg.edu.br](mailto:mabel.lucena@eq.ufcg.edu.br)

<sup>2</sup> Universidade Federal De Campina Grande, Campina Grande, Paraíba, Brasil.  
E-mail: [nayana\\_andrade@hotmail.com](mailto:nayana_andrade@hotmail.com)

<sup>3</sup> Universidade Federal De Campina Grande, Campina Grande, Paraíba, Brasil.  
E-mail: [victor.braz@estudante.ufcg.edu.br](mailto:victor.braz@estudante.ufcg.edu.br)

<sup>4</sup> Universidade Federal De Campina Grande, Campina Grande, Paraíba, Brasil.  
E-mail: [karoline.dantas@ufcg.edu.br](mailto:karoline.dantas@ufcg.edu.br)

<sup>5</sup> Universidade Federal De Campina Grande, Campina Grande, Paraíba, Brasil.  
E-mail: [romildo.brito@eq.ufcg.edu.br](mailto:romildo.brito@eq.ufcg.edu.br)



**Theoretical Framework:** This topic presents the main concepts and theories that support the research. Thermodynamic efficiency and exergy efficiency stand out, providing a solid basis for understanding the context of the investigation.

**Method:** The methodology adopted for this research involves the simulation of the separation process of the azeotropic mixture acetone/methanol, using DMSO as the solvent. Data collection was performed through process optimization, considering the overall process and each column separately.

**Results and Discussion:** The results obtained revealed that even in conventional distillation, thermodynamic efficiency is low and negative values can be obtained. In the discussion section, these results are contextualized considering the theoretical framework, highlighting the implications and relationships identified. Possible discrepancies and limitations of the study are also considered in this section.

**Research Implications:** The practical and theoretical implications of this research are discussed, providing insights into how the results can be applied or influence practices in the field of distillation processes. These implications may include energy efficiency and optimization of the distillation process.

**Originality/Value:** This study contributes to the literature by addressing thermodynamic terms in detail, in addition to proposing a new methodology to evaluate the thermodynamic performance of distillation processes. The relevance and value of this research are evidenced by the detailing of the thermodynamic parameters.

**Keywords:** Thermodynamic Efficiency, Exergetic Efficiency, Thermodynamic Inefficiency and Distillation.

## EVALUACIÓN TERMODINÁMICA DEL PROCESO DE DESTILACIÓN: NUEVA PROPUESTA DE CÁLCULO DE RENDIMIENTO

### RESUMEN

**Objetivo:** El objetivo de este estudio es investigar termodinámicamente el proceso de destilación, además de proponer una nueva metodología para representar el desempeño termodinámico del proceso de destilación.

**Marco Teórico:** En este tema se presentan los principales conceptos y teorías que sustentan la investigación. Destacan la eficiencia termodinámica y la eficiencia exergetica, proporcionando una base sólida para comprender el contexto de la investigación.

**Método:** La metodología adoptada para esta investigación comprende la simulación del proceso de separación de la mezcla azeotrópica acetona/metanol, utilizando DMSO como solvente. La recolección de datos se realizó mediante la optimización del proceso, considerando el proceso global y cada columna por separado.

**Resultados y Discusión:** Los resultados obtenidos revelaron que incluso en la destilación convencional, la eficiencia termodinámica es baja y se pueden obtener valores negativos. En la sección de discusión, estos resultados se contextualizan a la luz del marco teórico, destacando las implicaciones y relaciones identificadas. En este apartado también se consideran posibles discrepancias y limitaciones del estudio.

**Implicaciones de la investigación:** Se discuten las implicaciones prácticas y teóricas de esta investigación, proporcionando información sobre cómo los resultados pueden aplicarse o influir en las prácticas en el campo de los procesos de destilación. Estas implicaciones podrían abarcar la eficiencia energética y la optimización del proceso de destilación.

**Originalidad/Valor:** Este estudio contribuye a la literatura al cubrir términos termodinámicos en detalle, además de proponer una nueva metodología para evaluar el desempeño termodinámico de los procesos de destilación. La relevancia y el valor de esta investigación se evidencian en el detalle de los parámetros termodinámicos.

**Palabras clave:** Eficiencia Termodinámica, Eficiencia Exergetica, Ineficiencia Termodinámica y Destilación.

RGSA adota a Licença de Atribuição CC BY do Creative Commons (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).





## 1 INTRODUÇÃO

A 1ª Lei da Termodinâmica é frequentemente apresentada em termos de consumo total de energia, e, apesar de muito difundida, a mesma não contabiliza a qualidade da energia utilizada e não identifica onde ocorrem as irreversibilidades dos processos. Por outro lado, a 2ª Lei da Termodinâmica apresenta como energia e entropia estão relacionadas em um sistema e como são transferidas, e ao combiná-la com a 1ª Lei, permite que sejam avaliadas as fontes de irreversibilidades de um processo.

A combinação da 1ª com a 2ª Lei da Termodinâmica determina a eficiência de um processo, permitindo conhecer o distanciamento da idealidade. Eficiência exergética e eficiência termodinâmica são utilizadas para avaliar, termodinamicamente, processos de destilação.

Nos processos de destilação extrativa, avaliações da eficiência termodinâmica tornam-se ainda mais críticas, como apresentado por Souto *et al.* (2018), no qual os autores afirmam a existência de valores negativos para eficiência.

Apesar de avaliações termodinâmicas de processos de destilação serem comumente encontradas na literatura (GRAY, 2019; QUERINO *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2016; SOUTO *et al.*, 2018), estes trabalhos não trazem uma abordagem do ponto de vista físico da eficiência termodinâmica e dos parâmetros intrínsecos ao cálculo desta.

Surge assim a necessidade de aprofundar, fisicamente, as equações para cálculo da eficiência dos processos de destilação convencional e extrativa, de modo que se possa afirmar se existem ou não relações entre as formas de cálculo descritas na literatura e afirmar qual processo/configuração é termodinamicamente mais eficiente, além da oportunidade de propor uma nova forma de cálculo de performance termodinâmica para o processo de destilação, o qual não resulte em valores negativos e seja bem fundamentada fisicamente.

## 2 EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO

A 1ª e a 2ª leis da termodinâmica são escritas nas equações (1) e (2), para o balanço de energia e entropia, respectivamente. Combinando a 1ª e a 2ª lei, resulta na equação (3), onde,  $B = H - T_0S$ .

$$\sum_{out} (nH + Q_i + W_s) - \sum_{in} (nH + Q_i + W_s) = 0 \quad (1)$$



$$\sum_{out} \left( nS + \frac{Q_i}{T_i} \right) - \sum_{in} \left( nS + \frac{Q_i}{T_i} \right) = \Delta S_{irr} \quad (2)$$

$$\sum_{in} \left[ nB + Q_i \left( 1 - \frac{T_0}{T_i} \right) + W_s \right] - \sum_{out} \left[ nB + Q_i \left( 1 - \frac{T_0}{T_i} \right) + W_s \right] = LW \quad (3)$$

A partir da equação (5), define-se a função de disponibilidade,  $B = H - T_0S$ .

Nas equações (1), (2) e (3) H e S, são entalpia e entropia, respectivamente. De acordo com a equação (1), energia é conservada, enquanto o lado direito da equação (2) é zero somente para um processo reversível; por outro lado, o lado esquerdo é sempre positivo devido as irreversibilidades do processo. O balanço de disponibilidade fornece o termo, LW, que é a medida da irreversibilidade; quando o trabalho perdido é zero (LW), o processo é reversível e a equação (3) pode ser usada para determinar o máximo ou o mínimo de energia requerida para promover a variação da disponibilidade.

Considerando-se, agora, a equação (3), pode-se observar que no último termo do lado esquerdo da equação,  $\Delta S_{irr}$  é multiplicado por  $T_0$  resultando em fluxo de energia, o qual é denominado trabalho perdido (LW).

Como o interesse deste trabalho é avaliar termodinamicamente o processo de destilação convencional e extrativa, o qual caracteriza-se pela obtenção de um produto de alto valor agregado, a função de disponibilidade será utilizada como parâmetro para definição do trabalho mínimo (ou máximo) necessário (ou obtido) para realização do processo de separação.

Eficiência é definida como a capacidade de produzir o efeito desejado sem desperdício, ou com uso mínimo de energia, tempo, recursos, entre outros, e é usado para explicar a eficácia com que algo é usado para produzir outra coisa, ou o grau em que o ideal é abordado na realização de uma tarefa (DINCER *et al.*, 2013).

As análises que envolvem a 2ª Lei da Termodinâmica são úteis para identificar as causas, locais e magnitudes das ineficiências dos processos, a qual associa a uma quantidade de energia, uma avaliação de sua qualidade (ou utilidade) para realização de tarefas e, portanto, vários autores, utilizam a 2ª Lei para medir a eficiência dos processos (SEIDER *et al.*, 2017; DEMIREL, 2013; GRAY, 2019).

No entanto, é importante discutir sobre a denominação de eficiências como fruto da 2ª Lei da Termodinâmica, quando, na verdade, a mesma aparece com a combinação da mesma com a 1ª Lei, visto que não se pode formular quaisquer afirmações significativas sobre a



produção ou dissipação de trabalho usando apenas a 2ª Lei, pois o termo trabalho não aparece nesta abordagem (NEVERS e SEADER, 1980).

Neste item, serão discutidos dois termos para eficiência como fruto da combinação da 1ª com a 2ª Lei da Termodinâmica comumente discutidos para processos de destilação: eficiência exergética (ZHANG *et al.*, 2019; QUERINO *et al.*, 2019) e eficiência termodinâmica (HARAGOVICS *et al.*, 2014; SUN *et al.*, 2011; SEADER *et al.*, 2006, SEIDER *et al.*, 2017).

Os cálculos de eficiência exergética são utilizados para comparar o quanto o potencial de trabalho é conservado, sendo a eficiência exergética dada pela equação (4a) (ZHANG *et al.*, 2019; QUERINO *et al.*, 2019; GRAY, 2019):

$$\varepsilon = \frac{Ex_{saindo}}{Ex_{entrando}} \quad (4a) \quad \text{ou} \quad \varepsilon = 1 - \left( \frac{Ex_{perdida_{total}}}{Ex_{entrando}} \right) \quad (4b)$$

Na qual,  $Ex_{entrando}$  representa a quantidade de energia disponível para realizar trabalho que entra no processo, e  $Ex_{saindo}$ , que deixa o processo.

Segundo Kotas (1980), exergia é uma medida da qualidade de energia e corresponde ao trabalho máximo disponível que pode ser obtido quando se toma um sistema através de um processo reversível com o meio ambiente. No entanto, devido às irreversibilidades dos processos, toda energia não pode ser transformada em trabalho, e portanto, uma parcela é perdida e é chamada de exergia perdida total.

A parcela de exergia perdida total ( $Ex_{perdida_{total}}$ ), é definida na literatura como a diferença entre a exergia que entra e a exergia que sai (TAMUZI *et al.*, 2020; QUERINO *et al.*, 2019; GRAY, 2019), conforme apresenta a equação (5). Dessa forma, a equação (4a) pode ser reescrita na forma da equação (4b).

$$Ex_{perdida_{total}} = Ex_{entrando} - Ex_{saindo} \quad (5)$$

Em 1985, Kotas apresentou o conceito de eficiência racional (equação (6)), no qual as transferências de exergia podem ser agrupadas naquelas que representam o objetivo do processo e aquelas que formam a exergia necessária para obter o objetivo do processo a fim de eliminar o efeito da exergia de mistura.

$$\varepsilon_R = \frac{\sum_p Ex_{produtos} - Ex_{mistura}}{Ex_{calor}} \quad (6)$$



Neste caso, em um processo de separação o objetivo do processo é a diferença entre as exergias das correntes de entrada e àquelas de produto, onde a exergia necessária é aquela transferida por calor ou trabalho.

A eficiência termodinâmica de uma operação ou um processo inteiro depende de seu principal objetivo e do trabalho perdido para alcançar esse objetivo (Seider *et al.*, 2017). Da equação (3) é importante destacar o termo do lado direito da equação, trabalho perdido (LW), o qual surge da multiplicação da produção de entropia pela temperatura do meio infinito, como já discutido.

Para Denbigh (1956), parece impossível apresentar uma definição para eficiência termodinâmica que seja igualmente satisfatória para função de disponibilidade positiva ou negativa. Entretanto, Seider *et al.* (2017), afirma que a eficiência termodinâmica de uma operação ou de um processo depende do objetivo principal e do trabalho perdido para alcançar tal objetivo. Logo, a eficiência termodinâmica para destilação de acordo Seider *et al.* (2017) é calculada a partir das equações (7) ou (8) dependendo do sinal do termo que representa o objetivo principal. Se o sinal for positivo, a eficiência é dada pela equação (7), e, caso o valor numérico do objetivo seja negativo, a eficiência é dada pela equação (8).

$$\eta_{(+)\text{objetivo}} = \frac{-\Delta B - LW}{-\Delta B} \quad (7)$$

$$\eta_{(-)\text{objetivo}} = \frac{-\Delta B}{-\Delta B - LW} \quad (8)$$

Os autores destacam que a aplicação da equação (8) resulta em uma eficiência positiva que é igual ou menor que a unidade, porque o objetivo principal tem um sinal negativo e o trabalho perdido é maior que ou igual a zero. No entanto, a aplicação da equação (7) pode resultar em valores negativos até a unidade. O valor atípico de eficiência negativa é obtido quando o trabalho perdido é maior que o valor absoluto do objetivo principal.

Resultados de eficiência termodinâmica negativa são encontrados no trabalho de Souto *et al.* (2018), no qual os autores apresentam uma avaliação rigorosa do processo de destilação extrativa utilizando-se a metodologia proposta por Seider *et al.* (2017) e concluem que é apropriado lidar com a variável trabalho perdido (LW) para comparações entre processos que resultem em eficiência negativa e positiva.



A eficiência termodinâmica aplicada a processos de destilação é encontrada, comumente na forma da equação (9) (QUERINO *et al.*, 2019; GUERRA *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2016; SEADER *et al.*, 2006):

$$\eta = \frac{W_{\min}}{W_{\min} + LW} = \frac{W_{\min}}{W_{eq}} \quad (9)$$

No qual, termo  $W_{\min}$  é dado pela variação da função de disponibilidade e é definido como o trabalho mínimo necessário para promover a separação tal como segue a equação:  $W_{\min} = \sum_{out} nB - \sum_{in} nB$ . Enquanto o trabalho perdido (LW), é dado pela equação (3).

O termo do denominador da equação (9), é também conhecido como trabalho equivalente ( $W_{eq}$ ) e refere-se ao trabalho total que é adicionado ao processo para promover a separação desejada, sendo referenciado ao quanto de calor (Q) é realmente transformado em trabalho para promover a separação quando considera-se uma máquina térmica ideal, como apresenta o trabalho de Souto *et al.* (2018), e, conforme apresenta a segunda igualdade da equação:  $W_{eq} = W_{\min} + LW = Q \left(1 - \frac{T_0}{T_s}\right)$ .

Além dessas formas supracitadas de cálculo de eficiência termodinâmica, Nguyen e Demirel (2011) apresentaram uma nova definição de quantificá-la para um processo de destilação reativa. Os autores definem eficiência termodinâmica como a razão entre a saída de trabalho útil e a entrada de exergia total, e afirmam que quando o trabalho mínimo para realizar a ( $Ex_{\min}$ ) é maior que zero, deve-se utilizar a equação (10) para o cálculo de eficiência, e em casos de  $Ex_{\min}$  negativo, deve-se utilizar a equação (11). Os autores afirmam, ainda, que a eficiência de processos irreversíveis está sempre entre 0 e 1, no entanto, este trabalho não apresenta um detalhamento sobre o equacionamento proposto, de modo que não é possível explicar fisicamente o sinal negativo no denominador da equação (10), para  $Ex_{\min} > 0$  e equação (11), para  $Ex_{\min} < 0$ .

$$\eta = \frac{Ex_{\min}}{Ex_{\min} + LW} \quad (10)$$

$$\eta = \frac{Ex_{\min}}{Ex_{\min} - LW} \quad (11)$$





No item a seguir é apresentada uma avaliação termodinâmica do processo de destilação convencional para separação do sistema metanol/DMSO, incluindo as propostas discutidas acima para o cálculo de eficiência exergética e eficiência termodinâmica.

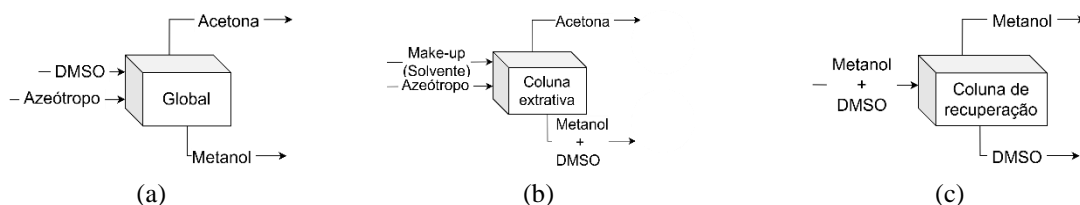
### 3 MODELAGEM E SIMULAÇÃO

Com a finalidade de avaliar rigorosamente o processo de destilação do ponto de vista termodinâmico, este trabalho aborda um processo de destilação extrativa para separação da mistura acetona/metanol. O processo de destilação extrativa envolve a utilização de duas colunas de destilação: extrativa, na qual ocorre a quebra do azeótropo e a obtenção da mistura do componente menos volátil e o solvente, e a coluna de recuperação, que recebe essa mistura e funciona como um processo de destilação convencional, conforme apresenta a Figura 1.

Para modelagem e simulação do fluxograma de destilação, o software comercial Aspen Plus<sup>TM</sup> foi utilizado, o qual é capaz de simular, de forma rigorosa, os mais diversos processos no regime estacionário.

**Figura 1**

*Diagrama de blocos para (a) processo global, (b) coluna extrativa e (c) coluna de recuperação.*



O modelo termodinâmico escolhido para representar a não idealidade da fase líquida no equilíbrio líquido-vapor (ELV) da mistura acetona/metanol foi UNIQUAC (GUERRA et al., 2009; LUYBEN, 2008), o qual utiliza o modelo do coeficiente de atividade UNIQUAC para a fase líquida e a equação de estado do gás ideal para a fase vapor. Para simular a coluna de destilação, a rotina RadFrac foi escolhida.

O projeto e os parâmetros operacionais desta configuração são baseados no trabalho de Luyben (2008). Para obter-se a pureza de produto desejada, é utilizada a ferramenta Design Spec/Vary do Aspen Plus<sup>TM</sup>, que manipula numericamente os valores de variáveis selecionadas para atingir o objetivo ótimo para uma ou mais variáveis desejadas.

O critério de otimização termodinâmica utilizado foi a maximização de  $\eta$ . Para isto, as equações para eficiência termodinâmica definidas por Seider *et al.* (2017) foram incluídas no

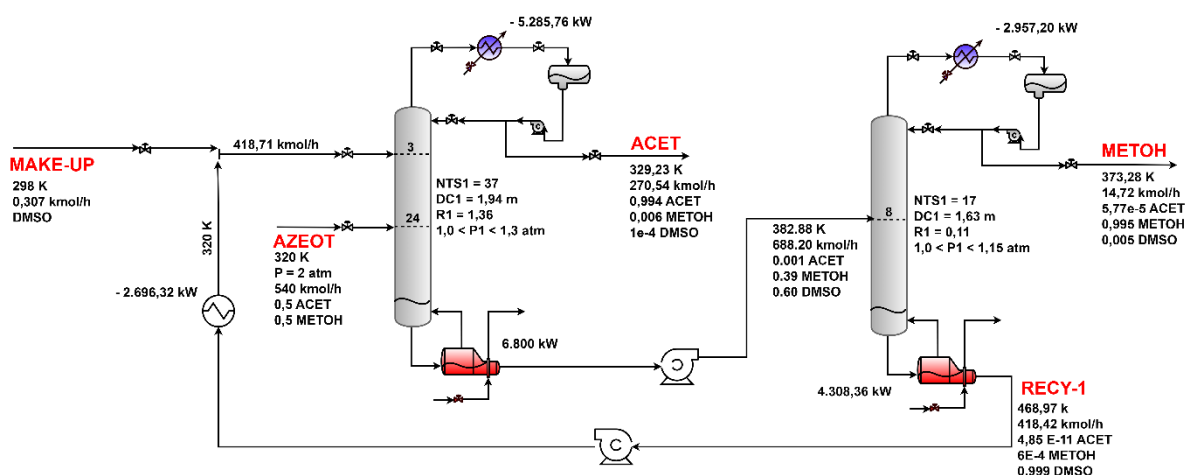




procedimento de Figueirêdo *et al.* (2015a; 2015b), com a implementação das equações para cálculo das seguintes variáveis resposta: eficiência termodinâmica ( $\eta$ ), trabalho perdido (LW), trabalho equivalente ( $W_{eq}$ ) e variação da função de disponibilidade ( $\Delta B$ ).

**Figura 2**

*Fluxograma para o processo de destilação extrativa convencional.*



## 4 AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA

### 4.1 EFICIÊNCIA EXERGÉTICA *VERSUS* EFICIÊNCIA TERMODINÂMICA

Como discutido no item 2, são encontradas na literatura diversas equações e definições termodinâmicas para avaliar o desempenho de processos. De modo a realizar uma explanação do equacionamento de eficiência exergética e eficiência termodinâmica para avaliação da separação da mistura metanol/DMSO (coluna de recuperação da Figura 2) nas mesmas condições operacionais com variação da temperatura de alimentação da mistura entre 390 e 450 K, a escolha da mistura deve-se ao emprego de uma destilação convencional para obter os componentes puros.

As eficiências EI (Eq. 4a), EII (Eq. 4b) EIII (Eq. 6) são obtidas na literatura a partir do conceito de exergia, ou seja, trata-se de eficiência exergética, enquanto EIV (Eq. 7 ou Eq. 8), EV (Eq. 9) e EVI (Eq. 10 ou 11) são calculadas a partir do conceito de função de disponibilidade e dadas como eficiência termodinâmica.

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos no Aspen Plus<sup>TM</sup> para cada uma das eficiências acima. É importante mencionar que a variação de temperatura proposta resulta na variação da fração de vapor da corrente de alimentação da mistura na coluna.



Como pode ser observado, na Tabela 1, a utilização das eficiências EI e EII, e, EIII e EV resultam nos mesmos valores. Os resultados iguais para EI e EII são esperados, visto que, trata-se de equações com a mesma definição inicial, sendo aplicado o conceito de exergia perdida na EII. Porém, EIII e EV são abordados segundo conceitos de exergia e função de disponibilidade, com a ressalva de que a aplicação do conceito de eficiência racional definida por Kotas (1985) é considerada na EIII.

**Tabela 1**

*Resultados do equacionamento de eficiência exergética e eficiência termodinâmica para o sistema methanol/DMSO.*

T	FV	EI	EII	EIII	EIV	EV	EVI
(K)	(-)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
390	0,00	39,8969	39,8969	23,2934	51,4240	51,4240	51,4240
400	0,03	40,6042	40,6042	16,8072	48,1165	48,1165	48,1165
410	0,15	41,5085	41,5085	-3,3183	36,6890	36,6890	36,6890
420	0,24	41,1589	41,1589	-31,6013	18,1815	18,1815	18,1815
430	0,32	39,7925	39,7925	-71,7554	-912,3379	-10,9609	8,9901
440	0,40	37,5501	37,5501	-130,6847	-174,6615	-57,2536	26,6908
450	0,49	34,4525	34,4525	-223,0467	-74,3468	-134,5048	36,4502

Além disso, observando-se a Tabela 1, é notório que as eficiências EI e EII apresentam altos valores para eficiência, diferente do que é difundido na literatura sobre a baixa eficiência de processos de destilação. Isto acontece pois, nesses casos (EI e EII) o trabalho equivalente do condensador é considerado como entrada de exergia disponível para promover a separação.

Para EVI, foram encontrados valores dentro do esperado para eficiência, no entanto, as equações utilizadas nessa definição não apresentam fundamentação física bem definida.

Ao observar-se as eficiências EIV, EV e EVI é possível verificar que, enquanto a temperatura varia entre 390 e 425 K, os valores obtidos são iguais, isto porque corresponde ao ponto no qual a variação da função de disponibilidade passa a ser negativa.

Diante do exposto, destacam-se como formas de cálculo de eficiência as equações EIII e EIV, com a primeira abordada segundo os conceitos de exergia (eficiência exergética) e a segunda a partir da função de disponibilidade (eficiência termodinâmica), as quais apresentam valores negativos de eficiência. Dos resultados obtidos na Tabela 1, pode-se verificar que as eficiências EIII e EIV divergem a partir do momento em que o sinal da eficiência se torna negativo.

Avaliando-se as eficiências EIII e EIV, aquela definida a partir do conceito de exergia e esta, função de disponibilidade, uma abordagem da literatura será considerada a seguir com a



finalidade de escolher aquela que será utilizada para avaliação rigorosa do processo de destilação da coluna extrativa e da coluna de recuperação.

O trabalho de Nevers e Seader (1980) afirma que, se o processo considerado tiver como objetivo produzir energia sem nenhuma mercadoria vendável diferente da energia sendo produzida, então o uso dos termos disponibilidade (considerando o estado morto) ou exergia (considerando o estado ambiente) é relevante. Por outro lado, se o objetivo do processo é produzir uma mercadoria valiosa, então o fluxo de saída não é descartado para o meio ambiente, e sim, o resultado desejado do processo, a função de disponibilidade deve ser utilizada.

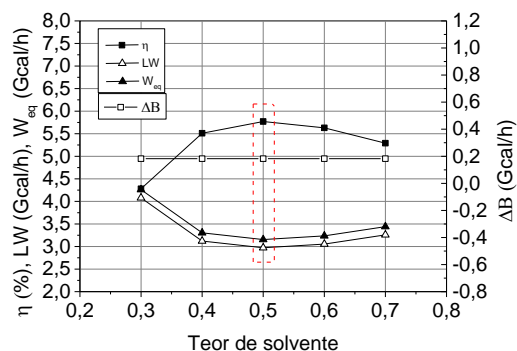
Dessa forma, fica claro que o uso da eficiência exergética deve ser quando o objetivo do processo for produção de energia conforme a utilização das definições de exergia e disponibilidade termodinâmica citadas por Nevers e Seader (1980), e ainda, o uso de eficiência termodinâmica é importante na avaliação da obtenção de um determinado produto, como o caso da destilação.

Diante do exposto, a avaliação rigorosa do processo de destilação extrativa será dada, a partir daqui, utilizando-se o equacionamento proposto por Seider *et al.* (2017), mesmo resultando em valores negativos para eficiência em algumas situações e apresentando lacunas do ponto de vista físico.

## 4.2 AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA: GLOBAL, COLUNA EXTRATIVA E COLUNA DE RECUPERAÇÃO

Este item considera-se uma avaliação termodinâmica do processo de destilação extrativa, considerando-se o diagrama de blocos proposto na Figura 1, onde é possível observar que em uma única caixa preta, definida por Souto *et al.* (2018) como black-box, é possível avaliar o processo de destilação extrativa, na qual o azeótropo é separado nos componentes mais volátil e menos volátil sem a necessidade do solvente, visto que a vazão da corrente de make-up é desprezível em relação às outras.

A Figura 3 os resultados obtidos para o processo de destilação extrativa considerando-se a variação do teor de solvente, na qual é possível constatar que o mesmo ponto operacional de maior eficiência termodinâmica ( $\eta$ ), refere-se também ao menor trabalho perdido (LW), e ao menor trabalho equivalente ( $W_{eq}$ ). O termo referente à função de disponibilidade não apresenta, com a eficiência termodinâmica, a mesma relação que os termos supracitados, visto que trata-se de uma função de estado.

**Figura 3***Otimização das variáveis termodinâmicas.*

A análise individual das colunas extrativa (C1) e de recuperação (C2) explica, em boa parte, porque do valor tão baixo da eficiência termodinâmica do processo de destilação extrativa. Entretanto, não é suficiente para explicar o LW do processo global, pois de outra forma, a soma  $LWC1 + LWC2$  é menor do que o LW calculado no item anterior, visto que conforme o trabalho de Souto *et al.* (2018) existe uma parcela de trabalho perdido associada ao trocador de calor que resfria a corrente de solvente antes da mesma retornar ao processo como alimentação da coluna extrativa. Apesar disto, este não será abordado neste trabalho, pois o foco trata-se da avaliação de colunas de destilação.

Ao avaliar apenas a coluna extrativa pelo cálculo do valor de LWC1, é necessário observar o que a adição do solvente causará, em termos de eficiência termodinâmica, sendo mais específico notar que, dependendo da condição operacional, a irreversibilidade causada pela presença do solvente pode resultar na redução da função de disponibilidade, e a eficiência termodinâmica deverá ser calculada pela equação (7).

Analisando a coluna de recuperação, o que significa calcular LWC2, sempre será observado o aumento da função de disponibilidade. Deste modo, o valor numérico do objetivo principal é sempre positivo, visto que a função de disponibilidade sempre terá seu valor aumentado e a eficiência termodinâmica deverá ser calculada pela equação (8).

A Tabela 2 apresenta os valores para ineficiência termodinâmica ( $\iota$ ), eficiência termodinâmica ( $\eta$ ), variação da função de disponibilidade ( $\Delta B$ ), trabalho perdido (LW) e trabalho equivalente ( $W_{eq}$ ) para as colunas extrativa e de recuperação, para o ponto operacional de maior eficiência termodinâmica global, na qual pode-se observar que para a coluna extrativa o valor da eficiência termodinâmica é atípico, o que é explicado pelo sinal da função de disponibilidade (negativo). Do ponto de vista físico, o sinal negativo da eficiência termodinâmica para a coluna extrativa significa que é possível realizar mais trabalho com as



correntes que estão entrando nessa coluna que com as correntes que estão saindo, ao se considerar essa coluna como uma máquina térmica perfeita.

**Tabela 2**

*Avaliação termodinâmica rigorosa para o processo de destilação extrativa.*

Parâmetros	C1	C2	Global
$\eta$ (%)	-50839,83	48,47	5,77
$\Delta B$ (Gcal/h)	- 0,003234	0,7323	0,1822
$LW$ (Gcal/h)	1,6476	0,7784	2,9728
$W_{eq}$ (Gcal/h)	1,6443	1,5107	3,1550

Enquanto isto, a coluna de recuperação apresenta um valor de eficiência maior que o processo global (Tabela 2). Comparando-se as duas colunas, observa-se que a de recuperação apresenta eficiência termodinâmica quatro vezes maior do que a extrativa, um resultado explicado pela facilidade da separação na coluna de recuperação e pela adição de solvente na coluna extrativa. A presença do solvente altera a volatilidade relativa das espécies que compõem o azeótropo, mas aumenta a irreversibilidade da coluna extrativa.

## 5 INEFICIÊNCIA TERMODINÂMICA

Como discutido anteriormente, a eficiência termodinâmica ainda se trata de uma variável de difícil entendimento do ponto de vista físico, se considerarmos a existência do sinal negativo como resultado da mesma (HENLEY E SEADER, 1981; SEIDER *et al.*, 2017; SOUTO *et al.*, 2018).

Neste item é apresentada uma nova proposta de cálculo de performance de processos de destilação: ineficiência termodinâmica ( $\iota$ ), com a qual é possível obter uma relação entre o trabalho perdido e o trabalho realizado sobre o sistema a partir da carga térmica do refeedor ( $W_{eq}$ ), ou seja, uma relação de quanto se perde a partir do que é necessário no processo para promover a separação. A equação de ineficiência termodinâmica é dada pela equação (12):

$$\iota = \frac{LW}{W_{eq}} \quad (12)$$

Na equação (12),  $LW$  é o trabalho perdido devido às irreversibilidades do processo, e pode ser calculado pela equação (3), enquanto,  $W_{eq}$  representa o trabalho real realizado sobre o sistema, o qual pode ser calculado considerando-se o trabalho equivalente. Neste caso, a forma

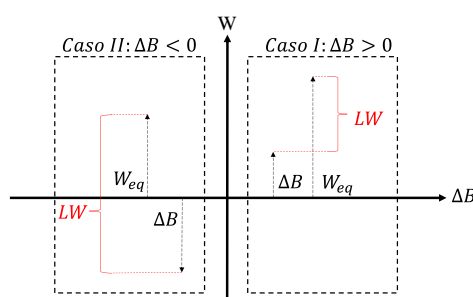


de calcular a ineficiência será sempre a mesma dada na equação (12), porém a influência da variação da função de disponibilidade, seja positiva ou negativa, aparece no cálculo do trabalho perdido.

A Figura 4 apresenta, a variação da função de disponibilidade ( $\Delta B$ ), trabalho equivalente ( $W_{eq}$ ) e trabalho perdido (LW) para o cálculo de ineficiência conforme a variação do sinal da variação da função de disponibilidade.

**Figura 4**

*Ineficiência termodinâmica conforme o sinal da variação da função de disponibilidade.*



No Caso I, apresenta-se um processo no qual a função de disponibilidade das correntes de saída do processo é maior que aquelas que entram no processo, ou seja, existe um valor mínimo de trabalho necessário para promover a separação ( $\Delta B$ ), no entanto o mesmo não é suficiente para promover a separação, fazendo com que seja necessária a adição de calor ao refeedor para promover trabalho sobre o sistema ( $W_{eq}$ ). Calculando-se a ineficiência termodinâmica para o Caso I, tem-se que a mesma terá sempre um valor menor que 100%, visto que, nessa condição, o trabalho equivalente será maior que o trabalho perdido.

O Caso II representa um processo no qual, considerando-se uma abordagem ideal, seria possível extrair trabalho útil do processo, visto que é possível realizar mais trabalho com as correntes que entram no processo do que com aquelas de produto. Porém, considerando-se uma abordagem real, no qual há a necessidade de inserir trabalho na forma de calor no refeedor, tem-se que o trabalho perdido será a soma da variação da função de disponibilidade com a adição de trabalho do refeedor. Na condição exposta no Caso II, o cálculo da ineficiência termodinâmica resulta em um valor maior que 100%, visto que, o trabalho perdido será maior que o trabalho equivalente. Ou seja, processos nos quais a variação da função de disponibilidade é menor que zero serão intrinsecamente ineficientes, visto que, além de perder o trabalho útil da variação de função de disponibilidade das correntes, o trabalho realizado sobre o sistema a partir do calor adicionado ao refeedor, é, também, perdido.

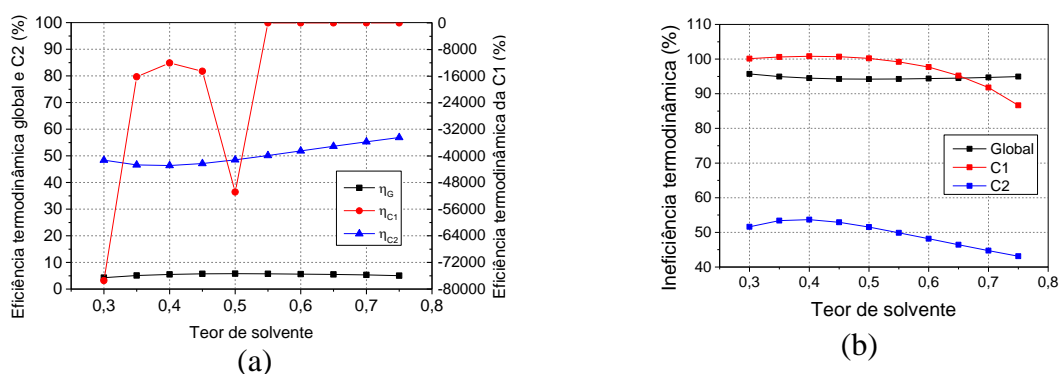


## 5.1 ESTUDO DE CASO

O novo parâmetro de performance termodinâmica proposto foi aplicado para o processo de destilação extrativa. Conforme apresenta a Figura 5b, a ineficiência termodinâmica alcança o ponto operacional de menor ineficiência termodinâmica no teor de solvente igual a 0,5, o qual trata-se do mesmo ponto encontrado para maior eficiência termodinâmica. Além disso, nota-se que, a ineficiência termodinâmica varia entre 94 e 96% quando se considera o processo global, sendo 100,20% para coluna extrativa, 51,53% para coluna de recuperação e, 94,23% para o processo global.

**Figura 5**

(a) Eficiência termodinâmica e (b) ineficiência termodinâmica para processo global, coluna extrativa e coluna de recuperação.



Para coluna extrativa, conforme a Figura 5b, a ineficiência termodinâmica diminui com o aumento do teor de solvente, visto que, com o aumento do teor de solvente há uma alteração na volatilidade relativa da mistura de alimentação que resulta em uma maior facilidade em separar a mistura. Em outras palavras, o aumento do teor de solvente, reduz o trabalho perdido nesta coluna e reduz, também, o trabalho adicionado na forma de calor no refeedor da coluna.

Para a coluna de recuperação, o aumento da eficiência termodinâmica (Figura 5a) desta coluna com o aumento do teor de solvente, deve-se ao trabalho perdido permanecer praticamente constante e há uma redução no trabalho equivalente. Além disso, o comportamento da ineficiência termodinâmica (ver Figura 5b) é o inverso do comportamento obtido para eficiência termodinâmica (ver Figura 5a), visto que além de tratar-se de um processo de separação convencional, dentro das condições avaliadas para a variação do teor de solvente, o processo não alcança valores negativos para a variação da função de disponibilidade.





Em outras palavras, os valores da função de disponibilidade das correntes que deixam o processo são maiores que aquelas que entram no processo.

Realizando uma comparação entre o processo global, a coluna extrativa e a coluna de recuperação (ver Figura 5), é possível notar que apenas a coluna extrativa trata-se de um processo no qual não ocorre a separação de uma mistura em dois produtos puros, diferentemente do processo global e do processo que ocorre na coluna de recuperação, o que justifica o fato de que somente a coluna extrativa apresenta resultados de variação de função de disponibilidade menor que zero, e, ineficiência termodinâmica maior que 100%.

## 6 CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou uma avaliação crítica da performance termodinâmica para colunas de destilação na forma de eficiência exergética e eficiência termodinâmica.

A aplicação de uma avaliação termodinâmica para o processo de destilação convencional permite averiguar a existência de valores atípicos para eficiência termodinâmica para um sistema de separação simples, os quais não devem ser atribuídos à presença do solvente, para o caso da destilação extrativa.

O cálculo individual das fontes de irreversibilidade para o caso da destilação extrativa faz com que sejam identificadas as contribuições de cada equipamento na parcela de trabalho perdido, no entanto, com os valores somente de eficiência termodinâmica não é possível obter uma comparação de desempenho, visto que valores negativos são obtidos devido a maior capacidade de realizar trabalho útil a partir da corrente de alimentação, se comparada a capacidade dos produtos, considerando-se uma máquina térmica ideal.

Além disso, é proposto um novo cálculo de performance para avaliação termodinâmica de processos de destilação: a ineficiência termodinâmica, com a qual é possível avaliar processos de destilação sem que os mesmos apresentem valores negativos. A ineficiência termodinâmica aborda o quanto de trabalho é perdido a partir da energia que é inserida para realização de trabalho no processo.

Tanto para destilação convencional quanto para destilação extrativa, seja considerando-se o processo global ou cada coluna em separado, os resultados são fisicamente coerentes, apresentando comportamento bem definido quando considera-se a variação da temperatura de alimentação daquela e, a variação do teor de solvente para esta.

Para o processo global e para coluna de recuperação do processo de destilação extrativa, os resultados de ineficiência variam entre 0 e 100%. No entanto, para a coluna extrativa, existe



uma variação de ineficiência maior que 100% devido às irreversibilidades associadas a esse processo, incluindo a quebra do azeótropo, a inserção do solvente que resulta maior efeito de mistura e, a separação obtida caracterizada por um produto puro (acetona) e uma mistura (metanol + DMSO).

O novo parâmetro de performance termodinâmica, a ineficiência termodinâmica, a qual pode ser utilizada para avaliação de processos de destilação do ponto de vista termodinâmico, apresentou resultados mais “confortáveis” do ponto de vista físico, visto que além de variar sempre positivamente, consiste em uma variável de fácil entendimento.

## REFERÊNCIAS

- Demirel, Y. (2013). Thermodynamic Analysis. *Arab J Sci Eng.*, v. 38.
- Denbigh, K.G. (1956). The second-law efficiency of chemical processes. *Chemical Engineering Science*. v.6, n.1.
- Figueirêdo, M. F.; Brito, K.D.; Ramos, W.B.; Vasconcelos, L. G. S.; Brito, R. P. (2015b) Optimization of the Design and Operation of Extractive Distillation Process. *Separation Science and Technology*, v.50, pp. 2238-224.
- Figueirêdo, M.F.; Brito, K.D.; Wagner, B.R.; Vasconcelos, L.G.S.; Brito, R.P. (2015a) Effect of Solvent Content on the Separation and Energy Consumption of Extractive Distillation Columns. *Chemical Engineering Communications*, v. 202.
- Gray, T. D. (2019). *An Introduction to Exergy and its Evaluation Using Aspen Plus*, A report submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree master of science. Department of Chemical Engineering College of Engineering, Kansas State University, Kansas.
- Guerra, R.G.; Hernández, J.G.S.; Hernández, S. (2009). Reducing Energy Consumption and CO<sub>2</sub> Emissions in Extractive Distillation. *Chemical Engineering Research and Design*, v.87, p. 145-152.
- Henley E.J.; Seader, J.D. (1981). *Equilibrium-stage Separation Operations in Chemical Engineering*. New York: Wiley.
- Kotas, T. J. (1985). *The Exergy Method of Thermal Plant Analysis*. Krieger, 2ed.
- Li, L.; Tu, Y.; Sun, L.; Hou, Y.; Zhu, M.; Gou, L.; Li, Q. e Tian, Y. (2016). Enhanced Efficient Extractive Distillation by Combining Heat-Integrated Technology and Intermediate Heating. *Ind. Eng. Chem. Res.*
- Luyben, W. L. (2008). Effect of Solvent on Controllability in Extractive Distillation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47.
- Nevers, N. de. Seader, J. D. (1980). Lost Work: A Measure of Thermodynamic Efficiency. *Energy*, v. 5.



- Nguyen, N.; Demirel, Y. (2011). Using Thermally Coupled Reactive Distillation Columns in Biodiesel Production. *Energy*, v. 36.
- Querino, M. V.; Machado, R.A.F.; Marangoni, C. (2019). Energy and Exergetic Evaluation of The Multicomponent Separation of Petrochemical Naphtha in Falling Film Distillation Columns. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 36, n. 3.
- Seader, J.D.; Henley, E.J.; Roper, D.K. (2011). *Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations*. 3ed, Wiley.
- Seider, W. D.; Lewin, D. R.; Seader, J. D.; Widagdo, S.; Gani, R. Ng, K. M. (2017). *Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Design*, Wiley, 4ed.
- Souto, R. M. L. O.; Farias Neto, G. W.; Araújo, F. S.; Figueirêdo, M. F.; Ramos, W. B.; Brito, K. D.; Brito, R. P. (2018). Rigorous Thermodynamic Evaluation of the Extractive Distillation Process, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 133, p. 195 – 203.
- Sun, L.; Chang, X.; Zhang, Y.; Li, J. Li, Q. (2011). Reducing Energy Consumption and CO<sub>2</sub> Emissions in Thermally Coupled Azeotropic Distillation. *Chemical Engineering Technology*, v. 33, n. 3.
- Tamuzi, A.; Kasiri, N.; Khalili-Garakani, A. (2020). Design and Optimization of Distillation Column Sequencing For NG Fractionation Processes. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 76.
- Zhang, X.; Cai, L.; Chen, T. (2019). Energetic and Exergetic Investigations of Hybrid Configurations in an Absorption Refrigeration Chiller by Aspen Plus. *Process*, v. 7, n. 609.