



Universidade Federal
de Campina Grande

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE – UFCG

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA – CCT

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA – DEQ

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO – TCC

OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS DE DESTILAÇÃO VIA ALGORITMOS GENÉTICOS

Lucas de Oliveira Carneiro

CAMPINA GRANDE

2020

LUCAS DE OLIVEIRA CARNEIRO

OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS DE DESTILAÇÃO VIA ALGORITMOS GENÉTICOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química, da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Área de concentração: Modelagem, simulação e otimização de processos químicos.

Orientador: Profa. Karoline Dantas Brito.

CAMPINA GRANDE

2020

C289o

Carneiro, Lucas de Oliveira.

Otimização de processos de destilação via algoritmos genéticos /
Lucas de Oliveira Carneiro. - Campina Grande, 2020.
45 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia
Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências
e Tecnologia, 2020.

"Orientação: Profa. Dra. Karoline Dantas Brito.
Referências.

1. Destilação. 2. Otimização Multiobjetivo. 3. Algoritmos Genéticos.
I. Brito, Karoline Dantas. II. Título.

CDU 66.03 (43)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe, minha maior incentivadora e maior exemplo de perseverança e dedicação. Sem ela, definitivamente, não seria capaz de chegar até onde cheguei.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por toda a graça concedida todas as manhãs e por ter me sustentado mesmo nos momentos mais difíceis.

À minha mãe, Ana Lúcia de Oliveira Carneiro, que desde o primeiro dia sempre fez de tudo para que o meu único foco estivesse em estudar. Sua dedicação e perseverança sempre me ensinaram mais do que qualquer disciplina estudada, e sempre me mostraram a pessoa que devo ser.

À minha família, que sempre me amou e nunca mediu esforços para me ajudar e me fazer perseverar ao longo de toda a graduação. Sem vocês, com toda a certeza, este caminho teria sido muito mais árduo.

À Hellen Emanuele Vasconcelos Albino, pelo amor, paciência, incentivo e encorajamento dedicados ao longo destes 5 anos. Obrigado por me ouvir falar de coisas que você nem entendia, mas, mesmo assim, me emprestava seus ouvidos e sua atenção pois sabia que aquilo era importante para mim. Obrigado por toda a compreensão nos finais de semana distantes devido às atividades do curso.

À minha amiga, Tamyres de Sousa Duarte, por me compreender em todos os meus dilemas e queixas ao decorrer de cada disciplina. Por ter paciência para trabalhar comigo em quase todos os trabalhos de disciplinas. Sua amizade foi uma grata surpresa.

A todos os integrantes do Laboratório de Referência em Controle e Automação (LARCA). Com vocês eu aprendi a ser um profissional e o que significa trabalho em equipe.

A Arthur Siqueira Damasceno por ser, desde o dia em que entrei no LARCA, como um irmão mais velho para mim. Obrigado por sempre estar disposto a me ajudar e por ter tido paciência para me ensinar muito do que aprendi. Além de um excelente companheiro de trabalho, você é um dos melhores amigos que fiz na UFCG.

A Ascendino Neto, Gilvan Wanderley e Gladson Euler por serem verdadeiros mestres para mim. Uma enorme fatia do que eu sei hoje é devido ao que vocês me ensinaram. Obrigado por se tornarem, além de mestres, verdadeiros amigos.

A todos os professores do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande por compartilharem de maneira tão rica o conhecimento de vocês. Obrigado por serem tão prestativos e didáticos.

Ao professor Romildo Pereira Brito por sempre transmitir paixão pela engenharia química em suas aulas. Agradeço, também, por toda confiança depositada em mim e por sempre acreditar no meu potencial.

À professora Karoline Dantas Brito por sempre ter sido mais do que orientadora ao longo destes anos. A senhora é como uma segunda mãe para mim. Não consigo mensurar a importância da senhora para minha formação pessoal e profissional.

“Pela graça de Deus sou o que sou. E a Sua graça, que me foi concedida, não se tornou vã. Pelo contrário, trabalhei muito; todavia, não eu, mas a graça de Deus comigo.”

Apóstolo Paulo

CARNEIRO, Lucas de Oliveira. **Otimização de Processos de Destilação via Algoritmos Genéticos**. 2020. 60p. Trabalho de Conclusão de Curso. Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, Paraíba. 2020.

RESUMO

Processos de destilação têm sido objeto de estudo de diversas áreas, sendo uma das principais a otimização. Todavia, devido à complexidade destes processos e as exigências econômicas e ambientais, a sua otimização envolve mais de uma função objetivo, o que torna necessária a utilização de técnicas avançadas de otimização tais como o método *Non-Dominated Sorting Genetic Algorithm II (NSGA-II)*. Diante disso, este trabalho teve como objetivo a determinação do projeto ótimo dos processos de destilação extrativa e destilação *pressure swing* aplicados a separação da mistura acetonitrila-água visando a minimização do *TAC*, *SEC* e das emissões de CO_2 . Embora este sistema já tenha sido estudado na literatura, algumas particularidades não foram abordadas, como o teor de solvente na destilação extrativa e as pressões na destilação *pressure swing*. Os resultados obtidos indicam que a destilação *pressure swing* é mais atrativa financeira e ambientalmente para as condições operacionais estudadas. A destilação *pressure swing* resulta em um *TAC* 23.5% menor que o processo de destilação extrativa, resultado do menor número de estágios necessários para realizar a separação desejada. Além disso, a destilação *pressure swing* consome 15.3% menos vapor que a destilação extrativa. Esta redução no consumo de vapor resulta em uma diminuição de 15.25% na taxa de emissão de CO_2 quando comparada ao processo de destilação extrativa.

Palavras-chave: Destilação, otimização multiobjetivo, algoritmos genéticos.

CARNEIRO, Lucas de Oliveira. **Distillation Processes Optimization via Genetic Algorithm**. 2020. 60p. Graduation. Final Paper. Chemical Engineering. Federal University of Campina Grande. Campina Grande, Paraíba, 2020.

ABSTRACT

Distillation processes have been the subject of study in several areas, with optimization one of the main. However, due to the complexity of these processes, and the economic and environmental requirements, their optimization includes more than one objective function, which makes necessary the use of advanced optimization techniques such as Non-Dominated Sorting Genetic Algorithm II (NSGA-II). Therefore, this work aimed to determine the optimal design of extractive and pressure swing distillation processes applied to the separation of acetonitrile-water mixture to minimize TAC, SEC and CO₂ emissions. Although this system has already been studied in literature, some particularities have not been addressed, such as solvent content in the extractive distillation and pressures in the pressure swing distillation. The obtained results indicate that pressure swing distillation is, financially and environmentally, more attractive than extractive distillation for the studied operational conditions. Pressure swing results in a 23.5% lower TAC than extractive distillation, resulted from the lower number of stages required to accomplish the desired separation. Furthermore, pressure swing requires 15.3% less steam than extractive distillation. This reduction in steam consumption results in a 15.25% diminution in CO₂ emission rate when compared to the extractive distillation process.

Keywords: Distillation, multiobjective optimization, genetic algorithms.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – ELV em base livre de solvente para o sistema ACN-H ₂ O-EG a 1 atm.	8
Figura 2 – Fluxograma do Processo de Destilação Extrativa para obtenção de Acetonitrila Grau Reagente.	9
Figura 3 - Relação entre o ponto de azeotropia do sistema acetonitrila-água e a pressão.	10
Figura 4 – Fluxograma do Processo de Destilação Pressure Swing para obtenção de Acetonitrila Grau Reagente.	11
Figura 5 – Fluxograma do algoritmo genético.	17
Figura 6 – Fluxograma do algoritmo NSGA-II.	19
Figura 7 – Distância de multidão no NSGA-II.	21
Figura 8 – Elitismo no método NSGA-II.	22
Figura 9 – Fluxograma de destilação extrativa implementado em Aspen Plus.	26
Figura 10 – Fluxograma de destilação pressure swing implementado em Aspen Plus.	28
Figura 11 – Comunicação entre o Aspen Plus TM e o MATLAB.	32
Figura 12 – Diagrama xy experimental vs calculado.	34
Figura 13 – Fronteira de Pareto para a destilação extrativa.	35
Figura 14 – Projeto ótimo do processo de destilação extrativa.	37
Figura 15 – Fronteira de Pareto para a destilação pressure swing.	38
Figura 16 – Projeto ótimo do processo de destilação pressure swing.	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições da corrente de alimentação do processo.....	25
Tabela 2 – Especificações da simulação da destilação extrativa.	27
Tabela 3 – Utilidades usadas na simulação do processo de destilação extrativa.....	27
Tabela 4 – Utilidades usadas na simulação do processo de destilação pressure swing.	29
Tabela 5 – Erros e parâmetros de interação binária dos modelos termodinâmicos avaliados.	34
Tabela 6 – Projeto ótimo para a destilação extrativa.	36
Tabela 7 – Projeto ótimo para a destilação pressure swing.....	38

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN	Acetonitrila
PPM	Partes por milhão
H ₂ O	Água
TAC	<i>Total Annual Cost</i>
SEC	<i>Specific Energy Consumption</i>
CO ₂	Dióxido de Carbono
GA	<i>Genetic Algorithm</i>
NSGA-II	<i>Non-Dominated Sorting Genetic Algorithm II</i>
DWC	<i>Divided Wall Column</i>
RNA	Redes Neurais Artificiais
SQP	<i>Sequential Quadratic Programming</i>
ELV	Equilíbrio líquido-vapor
EG	Etilenoglicol
x _{ACN}	Fração molar de acetonitrila na fase líquida
y _{ACN}	Fração molar de acetonitrila na fase vapor
w _{EG}	Teor de etilenoglicol no sistema
C1	Coluna extrativa
C2	Coluna de recuperação
LPC	<i>Low Pressure Column</i>
HPC	<i>High Pressure Column</i>
Q	Carga térmica
U	Coefficiente global de transferência de calor
ΔT _{LM}	Média logarítmica de diferença de temperatura
Q _{REB}	Carga térmica do <i>reboiler</i> da coluna
F _{ACN}	Vazão mássica de acetonitrila grau reagente obtida no processo
Q _{COMB}	Energia fornecida pelo combustível na geração de energia elétrica e/ou vapor
NHV	<i>Net Heating Value</i>
C%	Porcentagem de carbono no combustível
α	Razão entre a massa molar do C e do CO ₂
Q _{PROC}	Somatório da quantidade de energia na forma de vapor necessária ao processo

λ_{PROC}	Calor latente do vapor utilizado no processo
h_{PROC}	Entalpia do vapor utilizado no processo
$h_{\text{F}}^{\text{H}_2\text{O}}$	Entalpia da água alimentada na caldeira
T_{FTB}	Temperatura de chama na caldeira
T_0	Temperatura ambiente
T_{STACK}	Temperatura dos gases de combustão gerados na caldeira
Q_{ELEC}	Somatório da quantidade de energia elétrica necessária ao processo
η_{GT}	Eficiência da turbina a gás
η_{C}	Fator de Carnot para uma turbina a gás
NMP	N-Metil-2-Pirrolidona
F	Vazão de alimentação
D_{HPC}	Vazão de destilado da coluna de alta pressão
D_{LPC}	Vazão de destilado da coluna de baixa pressão
B_{LPC}	Vazão de fundo da coluna de baixa pressão
z_{F}	Composição de acetonitrila na alimentação do processo
$x_{\text{D}_{\text{HPC}}}$	Fração molar de acetonitrila no destilado da coluna de alta pressão
$x_{\text{D}_{\text{LPC}}}$	Fração molar de acetonitrila no destilado da coluna de baixa pressão
$x_{\text{B}_{\text{LPC}}}$	Fração molar de acetonitrila no fundo da coluna de baixa pressão
$x_{\text{B}_{\text{HPC}}}$	Fração molar de acetonitrila no fundo da coluna de alta pressão
F	Vazão de alimentação do processo
B_{HPC}	Vazão de fundo da coluna de alta pressão
n	Número de variáveis de decisão em um problema de otimização
p_i	Valores das variáveis de decisão em um problema de otimização
f_{obj}	Função objetivo
<i>NSGA-I</i>	<i>Non-Dominated Sorting Genetic Algorithm I</i>
S	Região viável de busca
k	Número de funções objetivo em um problema de otimização multiobjetivo
x^*	Ótimo de Pareto
P^*	Fronteira de Pareto
x	Solução viável em um problema de otimização multiobjetivo
d_i^k	Distância de multidão da solução i na função objetivo k

f_k^i	Valor da função objetivo k na solução i
f_k^{\max}	Valor máximo da função objetivo k
f_k^{\min}	Valor mínimo da função objetivo k
<i>NRTL</i>	<i>Non-Random Two Liquid</i>
<i>UNIQUAC</i>	<i>Universal Quase-Chemical</i>
γ_i	Coefficiente de atividade do componente i
x_i	Fração molar do componente i na fase líquida
T	Temperatura
a_{ij}	Parâmetro de interação binária
b_{ij}	Parâmetro de interação binária
S_{FEED}	Corrente de alimentação de solvente
D_{C1}	Corrente de destilado da coluna extrativa
B_{C1}	Corrente de fundo da coluna extrativa
D_{C2}	Corrente de destilado da coluna de recuperação
B_{C2}	Corrente de fundo da coluna de recuperação
EG_{MKUP}	Corrente de make-up de solvente
DC_1^{EG}	Vazão de etilenoglicol na corrente de topo da coluna extrativa
DC_2^{EG}	Vazão de etilenoglicol na corrente de topo da coluna de recuperação
N_T^{C1}	Número de estágios na coluna extrativa
N_F^{AZ}	Estágio de alimentação da mistura azeotrópica
N_F^S	Estágio de alimentação do solvente
x_{EG}^{NFs}	Teor de solvente no estágio de alimentação de solvente
p^{C1}	Pressão de topo da coluna extrativa
N_T^{C2}	Número de estágios na coluna de recuperação
$N_F^{EG-H_2O}$	Estágio de alimentação da coluna de recuperação
p^{C2}	Pressão de topo da coluna de recuperação
$x_{ACN}^{ACNReagente}$	Composição de acetonitrila na corrente de produto
$REC_{ACN}^{ACNReagente}$	Fração recuperada de acetonitrila na corrente de produto
$x_{H_2O}^{Água}$	Composição de água na corrente de água do processo

x_{EG}^{EG}	Composição de etilenoglicol no solvente recuperado
N_T^{LPC}	Número de estágios na coluna de baixa pressão
N_F^{AZ-HPC}	Estágio de alimentação do reciclo da mistura azeotrópica
RR^{LPC}	Razão de refluxo da coluna de baixa pressão
p^{LPC}	Pressão de topo da coluna de baixa pressão
N_T^{HPC}	Número de estágios na coluna de alta pressão
N_F^{AZ-LPC}	Estágio de alimentação da mistura azeotrópica na coluna de baixa pressão
RR^{HPC}	Razão de refluxo da coluna de alta pressão
p^{HPC}	Pressão de topo da coluna de alta pressão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	6
2.1 Objetivo Geral	6
2.2 Objetivos Específicos	6
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 Destilação Extrativa	7
3.2 Destilação Pressure Swing	9
3.3 Otimização Multiobjetivo	11
<i>3.3.1 Funções Objetivo</i>	11
<i>3.3.2 Variáveis de Decisão</i>	14
<i>3.3.3 Algoritmos Genéticos</i>	16
<i>3.3.4 Non-Dominated Sorting Genetic Algorithm II</i>	18
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
4.1 Materiais	23
4.2 Métodos	23
<i>4.2.1 Modelo Termodinâmico</i>	23
<i>4.2.2 Simulação da Destilação Extrativa</i>	25
<i>4.2.3 Simulação da Destilação Pressure Swing</i>	28
<i>4.2.4 Otimização Multiobjetivo dos Processos de Destilação</i>	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
6. CONCLUSÕES	41
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	42

1. INTRODUÇÃO

A acetonitrila (ACN) é um intermediário orgânico muito utilizado como solvente nas indústrias químicas, especialmente no setor farmacêutico, cuja demanda é responsável por 70% do mercado mundial (McCONVEY *et al.*, 2012). Outras aplicações em que a acetonitrila é usada como solvente são: cromatografia de alta performance, produção de antibióticos, extração de ácidos graxos, óleos animais e vegetais, processos eletroquímicos, fiação de fibras sintéticas, fundição e modelagem de plásticos (RESHETENKO e St-PIERRE, 2015).

A acetonitrila é comercializada em dois níveis de pureza diferentes. A acetonitrila grau reagente, mais utilizada em aplicações industriais, cuja pureza mínima exigida é 99.9% em massa e cujo teor máximo de água permitido é 500 ppm. A acetonitrila de alta pureza, mais utilizada em aplicações laboratoriais, deve ter pureza mínima de 99.9% em massa e teor de água máximo de 50 ppm.

A maior parte da produção de acetonitrila se dá através do processo Sohio. O processo Sohio foi desenvolvido na década de 1960 pela *The Standard Oil Company of Ohio* e possui como produto principal a acrilonitrila, muito utilizada na produção de fibras acrílicas e resinas SAN/ABS (SILVA, 2014). A acrilonitrila é formada a partir da reação de amoxidação do propeno em reator catalítico de leito fluidizado. Como subprodutos da reação, além da acetonitrila, são gerados o ácido cianídrico, a acroleína e a piridina.

A acetonitrila produzida no processo Sohio contém uma quantidade significativa de água (H₂O), a qual precisa ser removida a fim de atender as especificações de mercado. Apesar do elevado consumo energético, a destilação é o método mais utilizado para a purificação da acetonitrila (McCONVEY *et al.*, 2012). Todavia, a formação de um azeótropo entre a acetonitrila e a água torna impossível a purificação a elevadas purezas, via destilação convencional. Neste caso, é necessária a utilização de processos de destilação não convencionais, tais como destilação extrativa ou destilação *pressure swing* (TRIPODI *et al.*, 2017).

A destilação extrativa se baseia na adição de um solvente, responsável por modificar a volatilidade relativa dos componentes. Este solvente apresenta um ponto de ebulição elevado em relação ao dos componentes da mistura inicial. Além disso, garante que não haverá formação de um novo azeótropo (FIGUEIRÊDO *et al.*, 2015).

A destilação *pressure swing* consiste em utilizar duas colunas de destilação operando a diferentes pressões. Se o azeótropo em questão for sensível o suficiente a variações de pressão, a

sua composição irá mudar, possibilitando a obtenção dos produtos puros em cada coluna. A principal vantagem desta tecnologia é que não há a adição de um terceiro componente ao processo (LUYBEN, 2013).

A otimização de processos de destilação possui como função objetivo, na maioria das vezes, o custo anual total (*TAC*). Em alguns casos, porém, há mais de uma função objetivo a ser otimizada além do *TAC*, como por exemplo, o consumo específico de energia (*SEC*), as emissões de CO₂ ou a eficiência termodinâmica (GÓMEZ-CASTRO *et al.*, 2008; ORTIZ & OLIVEIRA, 2014; QI *et al.*, 2020). Em tais casos é empregada a otimização multiobjetivo.

Problemas de otimização multiobjetivo consistem em encontrar o vetor das variáveis de decisão que satisfaz as restrições e otimiza as funções objetivo. Estas funções, geralmente, estão em conflito entre si; são raros os casos em que um único ponto otimiza simultaneamente todas as funções. Portanto, ao trabalhar com problemas de otimização multiobjetivo normalmente procura-se por *trade-offs*, isto é, soluções que forneçam ao “tomador de decisão” valores aceitáveis para todas as funções (KONAK *et al.*, 2006).

Dentre os métodos de otimização multiobjetivo mais utilizados, está o algoritmo genético (*GA*) e suas variações. Este método está baseado nos princípios da genética e da seleção natural, permitindo que uma população de indivíduos evolua sob regras de seleção específicas para uma condição que maximiza o ajuste, isto é, minimiza a função objetivo (HAUPT & HAUPT, 2014).

O método dos *GA* foi desenvolvido por John Holland na Universidade de Michigan entre as décadas de 1960 e 1970. O objetivo inicial de Holland era determinar como exatamente a adaptação dos seres vivos ocorre na natureza e, então, desenvolver maneiras para que a adaptação natural pudesse ser uma parte dos sistemas computacionais (GOLDBERG, 1989). Todavia, o seu trabalho se tornou o ponto de referência para todo o desenvolvimento dos algoritmos genéticos desde então.

Os primeiros trabalhos a utilizar algoritmos genéticos para a otimização de colunas de destilação datam do ano de 2004. LEBOREIRO & ACEVEDO (2004) utilizaram *GA* para a minimização do *TAC* em cinco processos de destilação: ternária convencional, extrativa, multicomponente convencional, multicomponente com integração térmica e multicomponente com parede dividida (*DWC*). Os autores utilizaram como variáveis de decisão o número de estágios, o estágio de alimentação e a razão de refluxo. Especificamente no processo de destilação extrativa, a vazão de solvente também foi considerada como variável de decisão. Da mesma maneira, nos

casos de destilação multicomponente, a pressão de operação das colunas também foi otimizada. Os resultados alcançados mostraram uma redução maior que 31% para o *TAC* do processo de destilação extrativa.

GÓMEZ-CASTRO *et al.*, (2008) aplicaram o método *Non-Dominated Sorting Genetic Algorithm (NSGA-II)* para a otimização da carga térmica e do número total de estágios de três colunas com parede dividida. A configuração ótima foi simulada em regime transiente a fim de avaliar a estabilidade do processo ótimo. As variáveis de decisão escolhidas foram a razão de refluxo, o número de estágios em cada lado da parede, o estágio de conexão, o estágio de alimentação e a vazão da corrente de conexão. O processo foi otimizado para três misturas ternárias diferentes.

GUTIÉRREZ-ANTONIO & BRIONES-RAMIREZ (2010) também desenvolveram a otimização de uma *DWC*, tendo as mesmas funções objetivo e variáveis de decisão utilizadas por GÓMEZ-CASTRO *et al.*, (2008). Como alimentação, foram consideradas duas misturas ternárias de hidrocarbonetos. Os autores utilizaram o método *NSGA-II* e aplicaram redes neurais artificiais (RNA) para acelerar o tempo de execução. Os resultados obtidos apresentaram uma redução de 78% no número de avaliações da função objetivo, porém os autores comentam que a metodologia proposta reduz o número de soluções ótimas obtidas.

MODLA & LANG (2012) utilizaram *GA* para a otimização de nove cenários diferentes para o tratamento de águas residuais contendo a mistura acetona-metanol. Dentre estes cenários, foram avaliados os processos de destilação extrativa, usando água como solvente, e destilação *pressure swing*. A função objetivo utilizada foi o *TAC*, enquanto as variáveis de decisão consistiram no número de estágios, estágio de alimentação, razão de refluxo e carga térmica do *reboiler*. Os resultados indicaram que a destilação extrativa é mais econômica e rentável que a destilação *pressure swing*, fornecendo maiores recuperações de acetona e metanol, enquanto a destilação *pressure swing* foi responsável por apresentar os maiores custos de capital.

YOU *et al.*, (2015) desenvolveram a otimização multiobjetivo do processo de destilação extrativa da mistura acetona-metanol utilizando água como solvente. Os autores utilizaram um procedimento de duas etapas, as quais consistiram em determinar o projeto conceitual ótimo a partir do método *NSGA-II* e, após esta etapa, minimizar o custo energético do processo utilizando o método *Sequential Quadratic Programming (SQP)*. As funções objetivo utilizadas foram o custo energético, o *TAC* e dois indicadores de eficiência da coluna extrativa. As variáveis de decisão

consistiram na vazão de solvente, estágios de alimentação, número de estágios, razões de refluxo e vazões de destilado. A otimização do caso ótimo obtido pelo *NSGA-II*, realizada pelo método *SQP*, apresentou uma redução menor que 1% no *TAC* do processo. Este resultado indica a capacidade dos *GA* para a determinação do projeto conceitual ótimo de colunas de destilação.

YOU et al., (2018) desenvolveram a determinação do projeto ótimo do processo de destilação extrativa para o sistema acetonitrila-água utilizando etileno glicol (EG) como solvente. O método de otimização utilizado foi o *NSGA-II*, implementado em linguagem MATLAB®. Os autores utilizaram como função objetivo o custo anual total (*TAC*), o consumo específico de energia (*SEC*) e um dos indicadores de eficiência desenvolvidos no trabalho de *YOU et al.*, (2015). As variáveis de decisão utilizadas foram o número total de estágios, os estágios de alimentação, a razão de refluxo, a pressão de operação, a vazão de destilado e a vazão de solvente. Os resultados obtidos indicam que a operação a baixas pressões é melhor para o desempenho do processo, além de mostrar uma redução de aproximadamente 20% em comparação ao caso base considerado. Porém, alguns dos resultados ótimos obtidos pelos autores não satisfazem as especificações de mercado.

GU et al., (2019) utilizaram o método *NSGA-II* para a otimização multiobjetivo do processo de destilação extrativa do sistema tetraidrofurano-metanol-água usando dimetil-sulfóxido como solvente. Os autores avaliaram quatro configurações possíveis para o processo de destilação extrativa: convencional, integração térmica de duplo efeito, *reboiler* intermediário e recompressão mecânica de vapor. As funções objetivo utilizadas foram o *TAC* e as emissões de CO₂. As variáveis de decisão foram o número total de estágios, estágio de alimentação, razão de refluxo, vazão de destilado, vazão de solvente e pressão de operação. Os resultados obtidos mostram que as intensificações avaliadas reduzem significativamente o custo do processo. Os melhores resultados, porém, foram obtidos com a integração térmica de duplo efeito, responsável por ter os menores valores para o *TAC*, consumo de energia e emissões de CO₂.

Na literatura consultada não foram encontrados trabalhos que considerem o *TAC*, o *SEC* e as emissões de CO₂ simultaneamente no processo de otimização multiobjetivo dos processos de destilação extrativa e destilação *pressure swing*. Além disso, especificamente no processo de destilação extrativa, não foram encontrados trabalhos que considerem o teor de solvente no estágio de alimentação como uma variável de decisão. Por fim, para o sistema proposto, não foram encontrados trabalhos que realizam a otimização das pressões no processo de destilação *pressure swing*.

Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo principal determinar o projeto ótimo dos processos de destilação extrativa, usando etileno glicol como solvente, e destilação *pressure swing* para o sistema acetonitrila-água. Após esta determinação, será realizada uma comparação para a determinação da melhor configuração para o caso estudado. Os dados de alimentação utilizados no trabalho são de uma unidade industrial brasileira produtora de acrilonitrila. O problema de otimização multiobjetivo proposto terá como funções objetivo o custo anual total (*TAC*) do processo, o consumo específico de energia (*SEC*) e a taxa de emissões de CO₂. O método de otimização utilizado será o *NSGA-II*, implementado através da função *gamultiobj*, embutida no *software* MATLAB. As variáveis de decisão escolhidas serão o número total de estágios, os estágios de alimentação e a pressão de operação das colunas. No processo de destilação extrativa o teor de solvente também será uma variável de decisão. Já no processo de destilação *pressure swing*, as razões de refluxo também serão variáveis de decisão.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar, dentre a destilação extrativa e a destilação *pressure swing*, qual o processo mais econômico e sustentável para a obtenção de acetonitrila grau reagente.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar o melhor modelo termodinâmico para representação do sistema acetonitrila-água;
- Modelar o processo de destilação extrativa utilizando etileno glicol como solvente em regime estacionário no *software* Aspen PlusTM;
- Modelar o processo de destilação *pressure swing* em regime estacionário no Aspen PlusTM;
- Implementar a rotina de cálculo dos algoritmos genéticos em Matlab® com o problema de otimização do processo;
- Realizar a comunicação entre os softwares Aspen PlusTM e Matlab® para a implementação da otimização;
- Comparar os fluxogramas ótimos obtidos em cada processo do ponto de vista econômico e ambiental.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A destilação é vastamente utilizada como o principal processo de separação física e é responsável por 95% das separações de fluidos na indústria química (HUMPHREY & SIEBERT, 1992; ENGELIEN & SKOGESTAD, 2004). Todavia, se a mistura a ser separada forma um azeótropo, o processo de destilação convencional não pode ser utilizado.

A palavra azeótropo vem do grego e significa “*ferver sem mudar*”. Este entendimento faz menção ao fato de que uma mistura azeotrópica não muda de composição ao ter sua temperatura ou pressão variadas. Isto ocorre porque quando o ponto de azeotropia é alcançado a composição da fase líquida é igual a composição da fase vapor, o que faz com que não exista mais gradiente de potencial químico entre as fases, impossibilitando a separação dos componentes presentes na mistura.

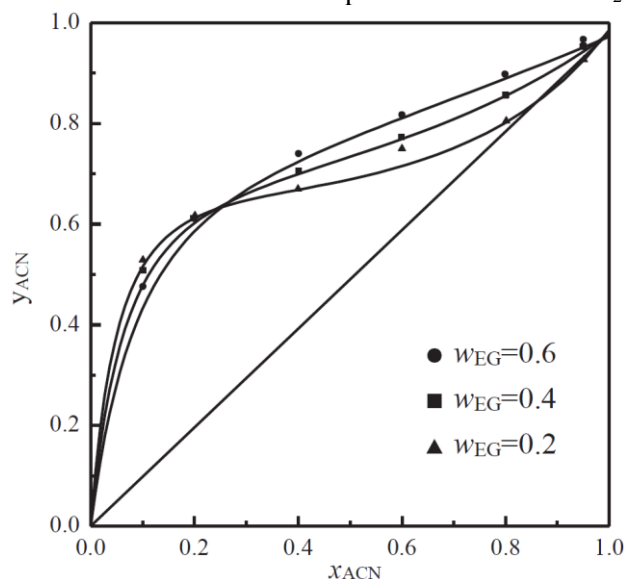
3.1 Destilação Extrativa

A destilação extrativa é uma alternativa ao processo de destilação convencional. A principal diferença entre estes dois processos é a adição de um terceiro componente, o solvente. O solvente é um composto que possui alto ponto de ebulição e é responsável por modificar a volatilidade relativa dos componentes da mistura inicial, tornando possível a separação devido ao desaparecimento do azeótropo (FIGUEIRÊDO *et al.*, 2015). A modificação da volatilidade relativa acontece porque a presença do solvente no meio altera a interação entre as moléculas dos componentes, modificando os coeficientes de atividade dos mesmos (SEADER *et al.*, 2016).

Cada solvente modifica o equilíbrio líquido-vapor (ELV) da mistura de maneira única. SAZONOVA & RAEVA (2015) investigaram diferentes solventes para a separação da mistura acetonitrila-água através do processo de destilação extrativa. Dentre os solventes analisados, os que obtiveram melhor desempenho foram glicerol, dimetil-sulfóxido e etilenoglicol (EG). Desde então, muitos trabalhos têm usado o etilenoglicol (EG) como solvente (LIANG *et al.*, 2014; YOU *et al.*, 2018; QI *et al.*, 2020).

A quantidade de solvente é uma variável importantíssima em processos de destilação extrativa. Isto se dá porque o modo como o solvente altera a volatilidade relativa da mistura muda de acordo com a quantidade de solvente no meio. A Figura 1 apresenta como o comportamento do ELV do sistema acetonitrila-água varia de acordo com a quantidade de EG no meio.

Figura 1 – ELV em base livre de solvente para o sistema ACN-H₂O-EG a 1 atm.



Fonte: QI et al., 2020.

Observa-se que, para teores de solvente menores que 20%, o sistema ainda apresenta um ponto azeotrópico, impossibilitando a separação da acetonitrila e da água. Porém, para um teor de solvente acima de 40% não há mais a formação de um ponto de azeotropia, sendo possível a obtenção dos produtos puros. Quando este teor aumenta para 60%, a mistura aproxima-se de um binário ideal.

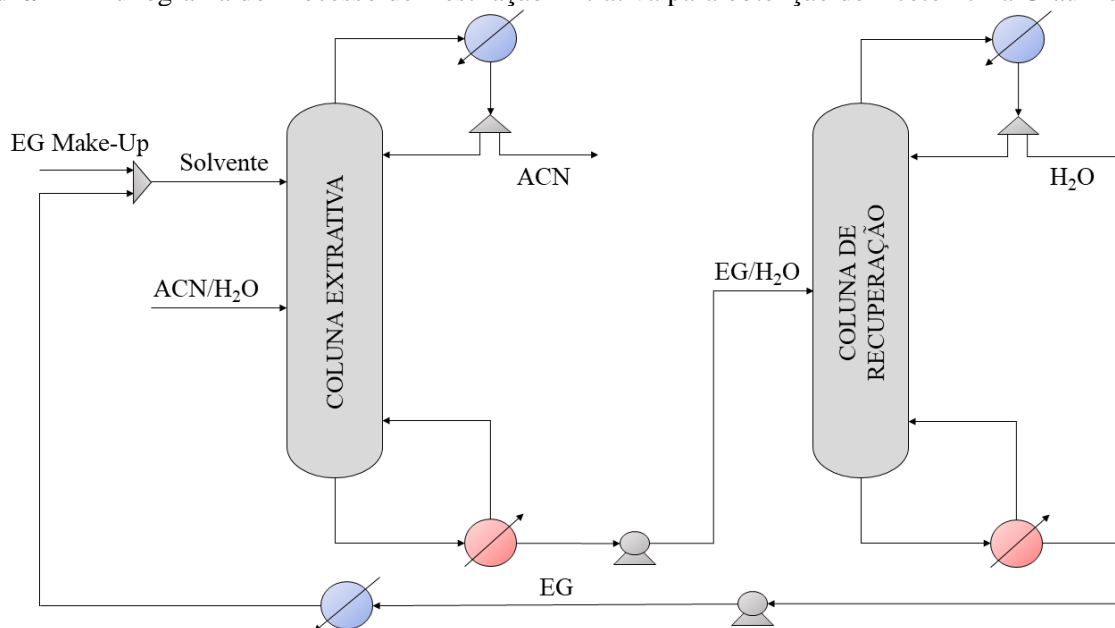
Ao analisar a Figura 1, observa-se que quanto maior teor de solvente, mais fácil será separar a acetonitrila da água. Porém, como destacado no trabalho de FIGUEIRÊDO *et al.*, (2015), existe um teor de solvente ótimo que garante a separação desejada e minimiza os custos do processo.

O processo de destilação extrativa para a obtenção de acetonitrila grau reagente pode ser observado na Figura 2. Existem duas colunas no processo, a extrativa (C1) e a de recuperação (C2). O solvente é alimentado na C1 próximo do topo, na seção de retificação, a fim de que esteja presente ao longo de toda a coluna, promovendo a “quebra” do azeótropo. Na C1 também é adicionado a mistura azeotrópica de acetonitrila e água. A acetonitrila grau reagente é obtida no topo da C1 com traços de água e etilenoglicol.

A base da C1 é rica de uma mistura entre água e etilenoglicol, os quais seguem para a C2, onde é realizada a separação entre eles. A base da C2 é rica em etilenoglicol, o qual é recirculado para a C1. Uma corrente de *make-up* é adicionada para compensar possíveis perdas do solvente nas correntes de topo das colunas. O topo da C2 é uma corrente com composição de água próxima a 100%.

O processo de destilação extrativa, cujo sistema é composto por acetonitrila, água e etilenoglicol, será utilizado como estudo de caso, da maneira esquematizada na Figura 2.

Figura 2 – Fluxograma do Processo de Destilação Extrativa para obtenção de Acetonitrila Grau Reagente.



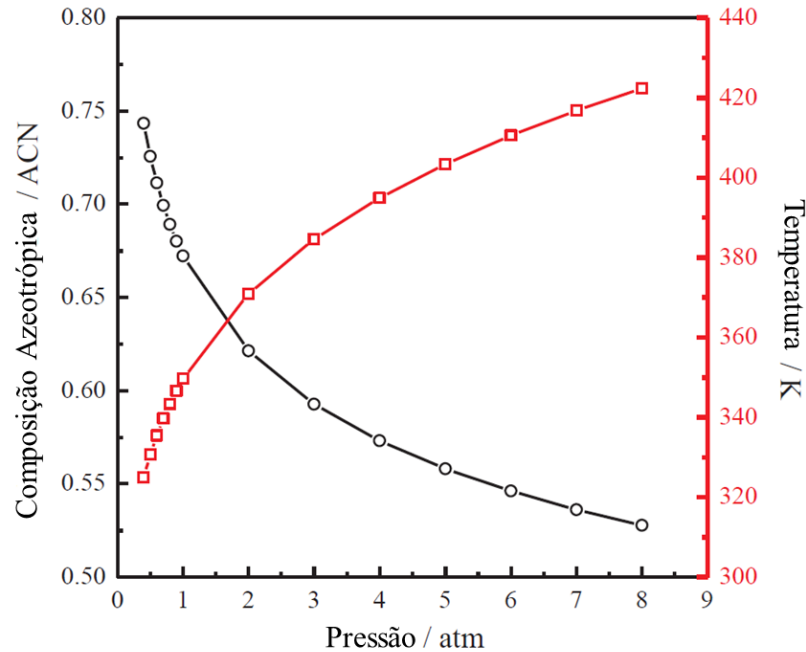
Fonte: AUTOR, 2020.

3.2 Destilação Pressure Swing

Outra alternativa ao processo de destilação convencional é a destilação *pressure swing*. Esta técnica de separação está baseada na mudança da composição azeotrópica a partir de uma mudança na pressão do sistema. A principal diferença desta tecnologia para a destilação extrativa é que não há a adição de um terceiro componente ao sistema (LUYBEN, 2013).

SEADER *et al.*, (2016) comentam que se a composição azeotrópica muda ao menos 5% com uma variação moderada de pressão, a destilação *pressure swing* pode ser uma alternativa viável. A Figura 3 apresenta como o ponto de azeotropia do sistema acetonitrila-água muda com a pressão.

Figura 3 - Relação entre o ponto de azeotropia do sistema acetonitrila-água e a pressão.



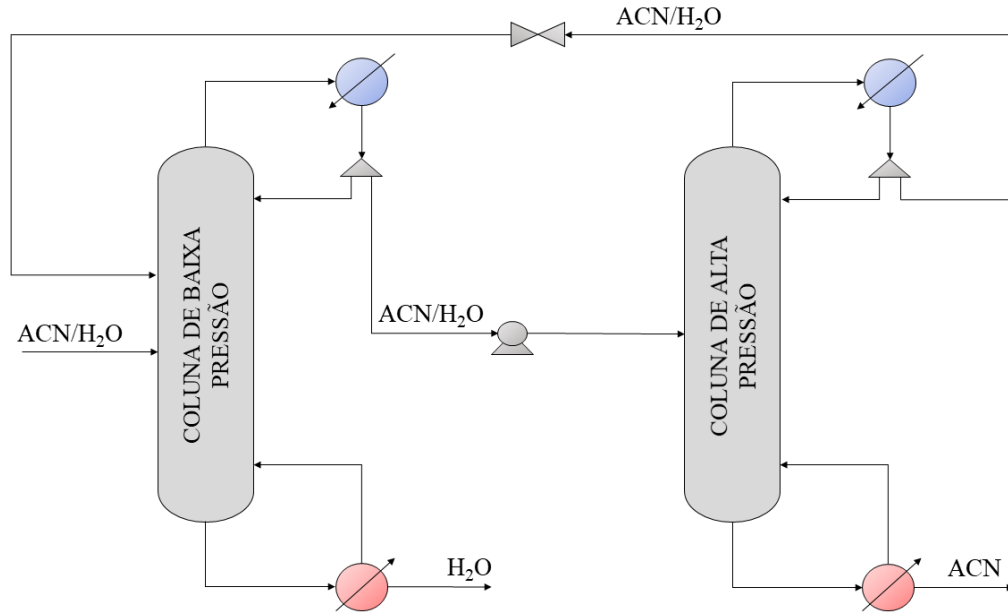
Fonte: Adaptado de QI et al., 2020.

Observa-se que a 1 atm a composição azeotrópica do sistema é 0.6971 de ACN e 0.3029 de H₂O. Porém, a 5 atm a composição azeotrópica muda para 0.5707 de ACN e 0.4293 de H₂O. Esta variação de pressão representa uma mudança maior que 18% na composição azeotrópica, o que faz da *pressure swing* uma tecnologia aplicável ao processo de separação do sistema acetonitrila-água.

O processo de destilação *pressure swing* para a obtenção de acetonitrila grau reagente pode ser observado na Figura 4. Existem duas colunas no processo, a de baixa pressão (*LPC*) e a de alta pressão (*HPC*). A mistura é alimentada na *LPC* e a água é obtida na base com composição próxima a 100%. O produto de topo possui a composição do ponto de azeotropia da mistura na pressão de operação da *LPC*.

O topo da *LPC* é bombeado para a *HPC*. Nesta segunda coluna, a acetonitrila grau reagente é obtida como produto de base, enquanto o produto de topo possui a composição do ponto de azeotropia da mistura na pressão de operação da *HPC*. Esta mistura azeotrópica é recirculada de volta para a *LPC*. O processo de destilação *pressure swing*, cujo sistema é composto por acetonitrila e água, será utilizado como estudo de caso, da maneira esquematizada na Figura 4.

Figura 4 – Fluxograma do Processo de Destilação Pressure Swing para obtenção de Acetonitrila Grau Reagente.



Fonte: AUTOR, 2020.

3.3 Otimização Multiobjetivo

Um problema de otimização consiste em determinar o vetor ótimo das variáveis de decisão (x^*) que otimiza a função objetivo desejada atendendo as restrições impostas ao problema. Quando há mais de uma função objetivo, normalmente, busca-se determinar vetores ótimos das variáveis de decisão que forneçam *trade-offs* entre cada uma das funções objetivo.

As próximas sessões se dedicam a detalhar o procedimento da otimização multiobjetivo aplicada a colunas de destilação.

3.3.1 Funções Objetivo

Processos de destilação são conhecidos por exigirem um elevado consumo energético, o que os torna um dos temas mais abordados em problemas de otimização (HUANG *et al.*, 2008; KIM *et al.*, 2013; FIGUEIRÊDO *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2019).

De maneira geral, estes problemas possuem como função objetivo o custo anual total do processo (*TAC*). Todavia, nos últimos anos, tem se aumentado o número de funções objetivo utilizadas devido a necessidade de redução de custos operacionais e adequação a políticas ambientais mais rigorosas. Diante disso, duas funções objetivo foram incorporadas à otimização de colunas de destilação, o consumo específico de energia (*SEC*) e a taxa de emissões de CO_2 .

A Equação (1) é utilizada para o cálculo do *TAC* com base nas equações desenvolvidas por DOUGLAS (1988) e TURTON *et al.*, (2012).

$$TAC = \frac{Custo_{Capital}}{Payback} + Custo_{Energético} \quad (1)$$

O custo de capital envolve os investimentos necessários para a construção da planta, isto é, o custo total dos equipamentos utilizados no processo. Em processos de destilação, estes valores envolvem os custos para a construção das colunas de destilação e dos trocadores de calor utilizados.

O *payback* representa o tempo, em anos, no qual se espera obter o retorno do investimento realizado para a construção da planta.

O custo energético representa o custo da energia necessária para a operação do processo. Em processos de destilação, este valor representa o custo do vapor utilizado no *reboiler* das colunas, da água de resfriamento utilizada no condensador das colunas e nos trocadores de calor do processo e a eletricidade utilizada nas bombas.

O custo de construção de colunas de destilação é dado pela Equação (2).

$$Custo_{Colunas} = 17640 * (Diâmetro)^{1.066} * (Altura)^{0.802} \quad (2)$$

A altura da coluna de destilação é calculada com base no número de estágios necessários para a separação dos componentes presentes na alimentação, conforme mostra a Equação (3). Esta equação foi desenvolvida considerando uma distância de 0.6096 metros entre os estágios e uma altura extra de 20%.

$$Altura_{Colunas} = Número_{Estágios} * 1.2 \quad (3)$$

O custo de construção e a área de troca térmica dos trocadores de calor são calculados, respectivamente, pelas Equações (4) e (5).

$$Custo_{Trocadores} = 7296 * (Área)^{0.65} \quad (4)$$

$$\text{Área} = \frac{Q}{U * \Delta T_{LM}} \quad (5)$$

O consumo específico de energia (SEC) é calculado a partir da razão entre o consumo de energia nas colunas de destilação e a vazão de produto obtida. Ele é dado pela Equação (6).

$$SEC = \frac{\sum Q_{Reboiler}}{F_{ACN}} \quad (6)$$

O cálculo da taxa de emissões de CO_2 é feito a partir do balanço de energia do processo de geração de energia elétrica e/ou vapor e é dado pela Equação (7).

$$Emissões_{CO_2} = \left(\frac{Q_{COMB}}{NHV} \right) * \left(\frac{C_{\%}}{100} \right) * \alpha \quad (7)$$

O cálculo da energia fornecida pelo combustível (Q_{COMB}) muda de acordo com o processo utilizado para a geração desta. GADALLA *et al.*, (2006) desenvolveram o equacionamento matemático necessário para o cálculo das emissões de CO_2 para cada área forma de energia utilizada no processo.

O vapor utilizado no *reboiler* das colunas de destilação é produzido em caldeiras que, geralmente, fazem uso de gás natural para a vaporização da água. Neste caso, o Q_{COMB} é calculado utilizando a Equação (8).

$$Q_{COMB} = \left(\frac{Q_{PROC}}{\lambda_{PROC}} \right) * (h_{PROC} - h_F^{H_2O}) * \left(\frac{T_{FTB} - T_0}{T_{FTB} - T_{STACK}} \right) \quad (8)$$

A energia elétrica utilizada nas bombas pode ter duas origens, a rede elétrica local ou turbinas a gás. Estas turbinas podem operar de maneira independente ou serem integradas ao processo. A energia produzida pode ser tanto consumida no processo como vendida para outros consumidores, inclusive à rede elétrica local. A integração de turbinas a gás pode, então, implicar em redução dos custos operacionais ou em aumento das receitas (GADALLA *et al.*, 2006). Neste caso, o cálculo do Q_{COMB} é dado pela Equação (9).

$$Q_{COMB} = \left(\frac{Q_{ELEC}}{\eta_{GT}} \right) * \left(\frac{1}{1 - \eta_C} \right) \quad (9)$$

3.3.2 Variáveis de Decisão

Na determinação do projeto conceitual ótimo de colunas de destilação, geralmente utilizam-se como variáveis de decisão o número de estágios, o estágio de alimentação e a razão de refluxo.

LUYBEN (2016) comenta que a definição da pressão de operação é, provavelmente, a decisão mais importante a ser tomada no projeto de colunas de destilação. O autor, então, realizou a otimização da pressão de operação das colunas em um processo de destilação extrativa para a separação do sistema heptano-isobutanol usando N-Metil-2-Pirrolidona (NMP) como solvente. Os resultados alcançados pelo autor mostraram que a pressão possui um efeito significativo no *TAC* e no custo de operação do processo. A otimização da pressão resultou em uma diminuição de aproximadamente 27% do *TAC* e 37% do custo energético.

Com base no trabalho de LUYBEN (2016), YOU *et al.*, (2018) utilizaram a pressão como uma variável de decisão na otimização multiobjetivo do processo de destilação extrativa do sistema acetonitrila-água usando etilenoglicol como solvente. Ao comparar os resultados alcançados com um caso base onde não houve otimização da pressão, os autores observaram uma redução de mais de 20% no *TAC*.

Os resultados acima indicam a importância de se considerar a pressão como variável de decisão na otimização do processo de destilação extrativa.

Outra variável a ser considerada na otimização de processos de destilação extrativa é o teor de solvente na coluna. Como comentado na análise da Figura 1, quanto maior o teor de solvente mais fácil é a separação dos componentes da mistura (FIGUEIRÊDO *et al.*, (2015). Porém, maiores teores de solvente implicam em um maior consumo energético para o processo. Logo, há a necessidade de determinar um teor de solvente ótimo que seja capaz de proporcionar a separação da mistura azeotrópica e, ao mesmo tempo, minimizar os custos do processo.

Embora seja natural pensar que a pressão deve ser uma variável de decisão na otimização do processo de destilação *pressure swing*, muitos trabalhos realizam apenas uma abordagem qualitativa do comportamento da mistura azeotrópica e não consideram a pressão em seus problemas de otimização (KIM *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2019; QI *et al.*, 2020).

ABU-EISHAH & LUYBEN (1985) demonstraram a importância de considerar a pressão como uma variável de decisão na otimização de processos de destilação *pressure swing*. A razão para tal consideração está no balanço de massa do processo.

As Equações (10) e (11) representam o balanço de massa da coluna de baixa pressão (*LPC*).

$$F + D_{HPC} = D_{LPC} + B_{LPC} \quad (10)$$

$$Fz_F + D_{HPC}x_{D_{HPC}} = D_{LPC}x_{D_{LPC}} + B_{LPC}x_{B_{LPC}} \quad (11)$$

As Equações (12) e (13) representam o balanço de massa da coluna de alta pressão (*HPC*).

$$D_{LPC} = D_{HPC} + B_{HPC} \quad (12)$$

$$D_{LPC}x_{D_{LPC}} = D_{HPC}x_{D_{HPC}} + B_{HPC}x_{B_{HPC}} \quad (13)$$

As Equações (14) e (15) representam o balanço de massa global do processo.

$$F = B_{HPC} + B_{LPC} \quad (14)$$

$$Fz_F = B_{HPC}x_{B_{HPC}} + B_{LPC}x_{B_{LPC}} \quad (15)$$

Combinando as Equações (14) e (15), tem-se que

$$B_{LPC} = F * \left(\frac{x_{B_{HPC}} - z_F}{x_{B_{HPC}} - x_{B_{LPC}}} \right) \quad (16)$$

Combinando as Equações (12) e (13), tem-se que

$$D_{HPC} = D_{LPC} * \left(\frac{x_{D_{LPC}} - x_{B_{HPC}}}{x_{D_{HPC}} - x_{B_{HPC}}} \right) \quad (17)$$

Substituindo as Equações (16) e (17) na Equação (11), encontra-se

$$D_{LPC} = F * \frac{(x_{DHPC} - x_{BHPC}) * (Z_F - x_{BLPC})}{(x_{DHPC} - x_{DLPC}) * (x_{BHPC} - x_{BLPC})} \quad (18)$$

Para produtos muito puros, x_{BLPC} é aproximadamente 0 e x_{BHPC} é aproximadamente 1, o que reduz a Equação (18) a

$$D_{LPC} = F Z_F \left(\frac{1 - x_{DHPC}}{x_{DLPC} - x_{DHPC}} \right) \quad (19)$$

e a Equação (17) a

$$D_{HPC} = F Z_F * \left(\frac{1 - x_{DLPC}}{x_{DLPC} - x_{DHPC}} \right) \quad (20)$$

À medida que x_{DLPC} se aproxima de x_{DHPC} , as vazões de reciclo entre as colunas se tornam muito grandes, o que corresponde a um elevado consumo de energia em cada coluna. Como estas composições, geralmente, são muito próximas às composições azeotrópicas, as pressões devem ser ajustadas de maneira a maximizar a diferença entre x_{DLPC} e x_{DHPC} (ABU-EISHAH & LUYBEN, 1985).

3.3.3 Algoritmos Genéticos

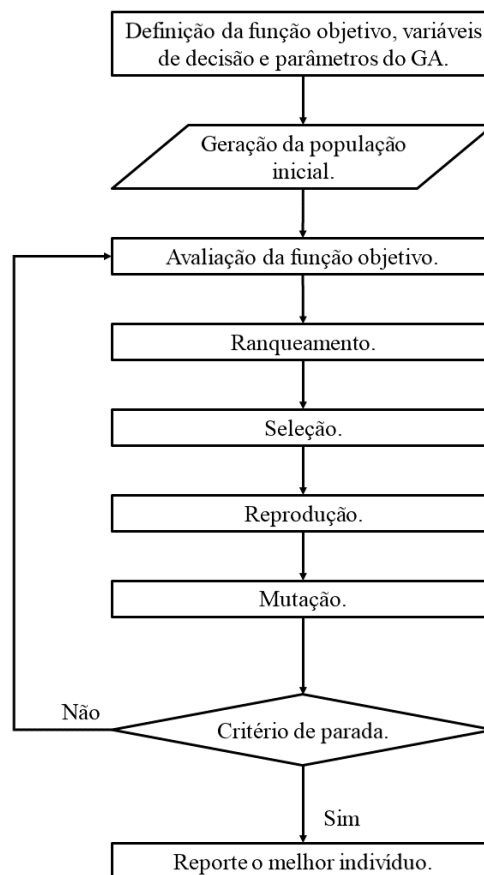
Um algoritmo consiste no conjunto de etapas para a resolução de um problema. Um algoritmo genético é um método que utiliza a genética como modelo para a resolução deste problema (SIVANANDAM & DEEPA, 2008). A Figura 5 apresenta o fluxograma com as etapas de um algoritmo genético.

Os algoritmos genéticos trabalham com um conjunto de soluções possíveis, as quais são formadas pelos valores das variáveis de decisão que satisfazem as restrições do problema. O conjunto de soluções possíveis é denominado população, as soluções possíveis são chamadas de indivíduos e as variáveis de decisão são qualificadas como genes. É importante frisar que algumas literaturas optam por chamar os indivíduos de cromossomos.

O método começa com a geração dos indivíduos da população inicial, onde cada indivíduo resulta em um valor para a função objetivo. Se o problema de otimização possui n variáveis de decisão, o indivíduo será um vetor de uma linha e n colunas, constituído por $p_1, p_2, p_3, \dots, p_n$.

$$\text{Indivíduo} = [p_1, p_2, p_3, \dots, p_N] \quad (21)$$

Figura 5 – Fluxograma do algoritmo genético.



Fonte: HAUPT & HAUPT, 2014

Após a avaliação da função objetivo, os indivíduos são ranqueados do melhor para o pior. Cada indivíduo recebe uma pontuação com base neste *ranking*, a qual será utilizada na etapa de seleção para a determinação dos pais da próxima geração. A ideia é de que os melhores indivíduos da atual geração deem origem à nova população, repassando seus genes adiante.

Após a seleção dos pais, dá-se início à geração da nova população, consistida em duas etapas, a reprodução e a mutação. A etapa de reprodução compreende a combinação dos genes dos pais para a criação de um novo indivíduo. Porém, há um problema com a etapa de reprodução: não

há a introdução de novas possibilidades, isto é, os valores gerados aleatoriamente na população inicial são propagados para as próximas gerações em diferentes combinações (HAUPT & HAUPT, 2014). Este problema é resolvido com a próxima etapa do algoritmo, a mutação.

A mutação é responsável por garantir a diversidade na população. Nesta etapa uma determinada parcela da população é gerada a partir de mudanças aleatórias nos genes dos pais. Isto ocorre a fim de que não ocorra a convergência precipitada do algoritmo; aumentando, com isso, a região de busca (MATHWORKS, 2020).

O procedimento acima é repetido até que algum critério de parada seja satisfeito. Dentre as opções mais utilizadas estão o número máximo de gerações, o tempo de execução, a distância média entre os indivíduos e o número de gerações sem evolução.

Este procedimento é utilizado quando há somente uma função a ser minimizada. Porém, ele serve como base para os métodos de algoritmo genético aplicados à resolução de problemas de otimização multiobjetivo. Dentro desse contexto, um dos métodos mais utilizados é o *NSGA-II* (*Non-Dominated Sorting Genetic Algorithm II*).

3.3.4 *Non-Dominated Sorting Genetic Algorithm II*

O algoritmo *NSGA-II* foi desenvolvido por DEB *et al.*, (2000) como uma melhoria em relação ao *NSGA-I* desenvolvido por SRINIVAS & DEB (1994), a partir das recomendações propostas no trabalho de GOLDBERG (1989). A ideia principal dos métodos consiste na classificação das soluções em uma hierarquia de fronteiras dominantes (VITA, 2009).

O conceito de dominância é muito importante em otimização multiobjetivo. Sejam u e v duas soluções pertencentes a região viável de busca S , definida pelas funções objetivo f_i , onde i varia de 1 até k . É dito que u domina v ($u \preceq v$) se, e somente se, as duas condições abaixo forem satisfeitas

$$f_i(u) \leq f_i(v) \quad \forall i \in \{1, 2, \dots, k\} \quad (22)$$

$$\exists j \in \{1, 2, \dots, k\} \mid f_j(u) < f_j(v) \quad (23)$$

A Equação (22) estabelece que u domina v se todas as funções objetivo avaliadas em u são menores, ou iguais, que quando avaliadas em v . A Equação (23), por sua vez, estabelece que existe

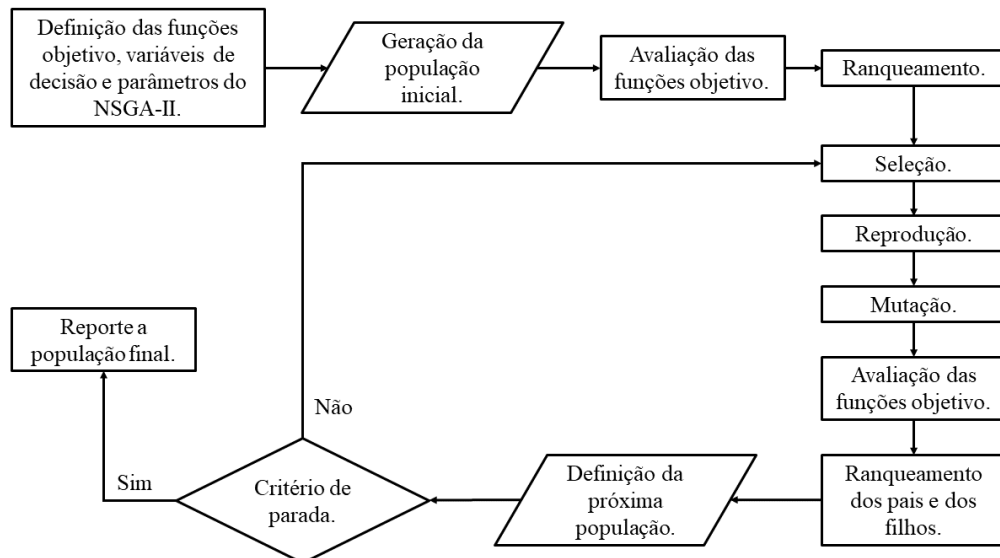
ao menos uma função objetivo que quando avaliada em u é menor que quando avaliada em v (VITA, 2009).

Uma solução contida na região S que não é dominada por nenhuma outra é chamada ótimo de Pareto (x^*). O conjunto de todos os ótimos de Pareto é denominado fronteira de Pareto (P^*) (VITA, 2009). Estes conceitos foram propostos originalmente por EDGEWORTH (1881) mas ficaram popularmente conhecidos através do trabalho de PARETO (1896) e por isso carregam seu nome. Este conceito é expresso matematicamente pela Equação (24).

$$P^* = \{x^*\} = \{x \in S \mid \nexists x' \in S \ x' \preceq x\} \quad (24)$$

DEB *et al.*, (2000) tinham estes conceitos em mente quando desenvolveram o método *NSGA-II*. A Figura 6 apresenta o fluxograma com as etapas do método.

Figura 6 – Fluxograma do algoritmo *NSGA-II*.



Fonte: AUTOR, 2020.

As três primeiras etapas do algoritmo são iguais as etapas do algoritmo genético descrito na Figura 5. As diferenças começam na etapa de ranqueamento. No *NSGA-II* os indivíduos são ranqueados de maneira hierárquica em fronteiras. Todas as soluções não-dominadas presentes na região viável de busca formam a fronteira 1. A fronteira 2 é composta por todas as soluções que são dominadas apenas por aquelas presentes na fronteira 1. A fronteira 3 é composta por todas as

soluções dominadas pelos indivíduos presentes nas fronteiras 1 e 2. O procedimento segue até que todos os indivíduos sejam classificados. A pontuação de cada indivíduo é igual a fronteira na qual ele está inserido, ou seja, todos os indivíduos da fronteira 1 possuem pontuação igual a 1, os indivíduos da fronteira 2 recebem pontuação igual a 2 e assim sucessivamente. Quanto melhor for o indivíduo, menor será a sua pontuação.

A seleção dos pais da próxima geração ocorre com base no princípio elitista dos GA. Este princípio estabelece que as melhores soluções encontradas até o momento sempre sobreviverão para a próxima geração (KONAK *et al.*, 2006). O método determina a elite da população com base no *ranking* de indivíduos; os que possuem melhor pontuação, sobrevivem, enquanto os que possuem as piores pontuações são eliminados.

No *NSGA-II* esta seleção é feita por meio da seleção de torneio. Neste método de seleção, dois indivíduos são escolhidos aleatoriamente para competirem entre si. O indivíduo vencedor deste torneio, isto é, o melhor indivíduo presente neste par, é escolhido para ser um dos pais da próxima geração. A qualidade de cada indivíduo é determinada com base na sua pontuação obtida na etapa de ranqueamento.

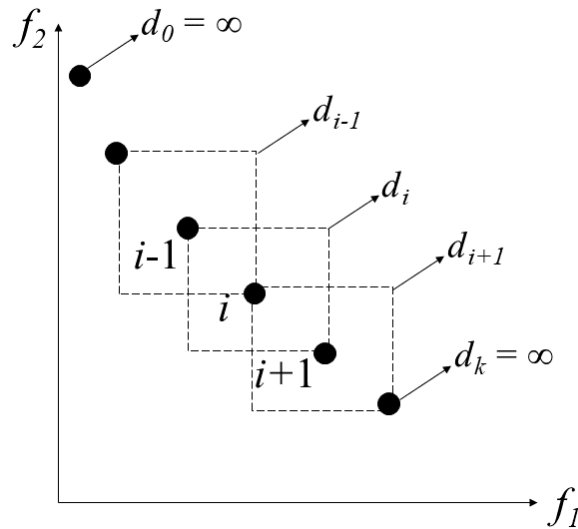
Porém, como os torneios são formados de maneira aleatória, existe a possibilidade de que dois indivíduos da mesma fronteira sejam escolhidos para competirem entre si. Para evitar casos de “empate”, um novo parâmetro de escolha foi introduzido, a distância de multidão (*crowding distance*).

A distância de multidão de uma solução i representa a estimativa do perímetro formado pelo cubo cujos vértices são as soluções vizinhas $i-1$ e $i+1$. Quanto maior o cubo em i , mais distante esta solução está das suas vizinhas. A Figura 7 ajuda a compreender esta definição com base em um problema de minimização de duas funções objetivo. As soluções nos pontos extremos da fronteira recebem um valor infinito.

A distância de multidão é calculada a partir da Equação (25).

$$d_i^k = \left(\sum_{j=1}^k d_i^j \right) + \frac{f_k^{i+1} - f_k^{i-1}}{f_k^{max} - f_k^{min}} \quad (25)$$

Figura 7 – Distância de multidão no NSGA-II.



Fonte: VITA, 2009.

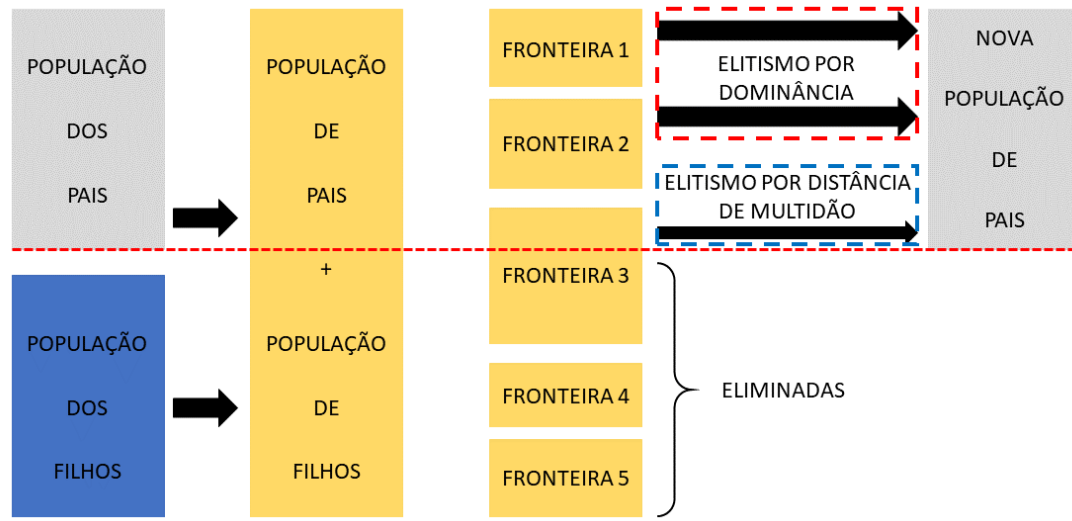
Uma vez que as distâncias de multidão de todas as soluções em todas as fronteiras são calculadas, o método segue com a etapa de seleção dos pais. Caso dois pais da mesma fronteira estejam competindo entre si, aquele que possui maior distância de multidão é escolhido para gerar a nova população. Os torneios seguem até que o número de pais necessário seja completado.

O motivo da escolha pela solução com maior distância é garantir a diversidade da população. Soluções com maior distância de multidão estão mais “isoladas”; ao escolhê-las para continuar na população e passar os seus genes adiante, o método garante que um indivíduo presente numa região pouco explorada do espaço de busca siga como uma solução viável do problema, garantindo, assim, uma maior varredura deste espaço (KONAK *et al.*, 2006).

Uma vez escolhidos os pais da próxima geração, os filhos são gerados a partir das etapas de reprodução e mutação. Estas etapas são iguais aquelas utilizadas no algoritmo genético convencional.

Após os filhos serem gerados, as funções objetivo são avaliadas para cada um deles. Com este resultado, o método “junta” as duas gerações e faz o ranqueamento da população resultante de acordo com o procedimento de fronteiras hierárquicas do início do algoritmo. A Figura 8 ilustra este processo de definição da próxima geração.

Figura 8 – Elitismo no método NSGA-II.



Fonte: VITA, 2009.

Como comentado anteriormente, a pontuação de um indivíduo é igual ao número da fronteira na qual ele está inserido. Sendo assim, caso haja igualdade de pontuação entre indivíduos, ou seja, caso eles sejam da mesma fronteira, o critério para determinar qual deles irá fazer parte da nova população é a distância de multidão. O indivíduo com maior distância segue para a próxima população.

Este procedimento é repetido até que algum dos critérios de parada seja atingido.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Referência em Controle e Automação (LARCA), da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), que foi construído com recursos do CT-INFRA/FINEP e é fruto de uma parceria entre os Departamentos de Engenharia Química (DEQ) e de Engenharia Elétrica (DEE) da UFCG.

Para a simulação dos processos de destilação extrativa e destilação *pressure swing*, este trabalho utilizou o *software* comercial para simulação de processos químicos da empresa *Aspen Tech*, o *Aspen Plus*TM versão 10.

A etapa de implementação do método *NSGA-II* foi feita no *software* MATLAB® da empresa *MathWorks*, através da função *gamultiobj*, embutida no próprio *software*.

4.2 Métodos

4.2.1 Modelo Termodinâmico

Um modelo termodinâmico é o conjunto de equações utilizadas para estimar as propriedades termodinâmicas, como fugacidade, entalpia, entropia, etc., e as propriedades de transporte, como viscosidade, densidade, condutividade térmica etc., de um processo. A correta escolha deste modelo é essencial para a obtenção de resultados representativos.

Os principais modelos termodinâmicos utilizados na literatura para a modelagem de processos de destilação envolvendo o sistema ACN/H₂O são o *NRTL* (LIANG *et al.*, 2014), *WILSON* (LI *et al.*, 2019) e *UNIQUAC* (QI *et al.*, 2020).

Todos estes modelos estão baseados, em última instância, no conceito de composição local. Este conceito estabelece que, no interior de uma solução líquida, composições locais, diferentes da composição global da mistura, são responsáveis pelas orientações moleculares não-aleatórias e interações de curto alcance, que resultam de diferenças no tamanho molecular e nas forças intermoleculares (SMITH *et al.*, 2013).

O primeiro modelo a utilizar este conceito foi proposto por WILSON (1963). Com a notável representatividade deste modelo, outros foram desenvolvidos no passar dos anos, sendo os mais

populares o *NRTL* (*Non-Random Two Liquid*) de RENON & PRAUSNITZ (1968) e o *UNIQUAC* (*Universal Quase-Chemical*) de ABRAMS & PRAUSNITZ (1975).

As Equações (26) e (27) são utilizadas para o cálculo dos coeficientes de atividade dos componentes em uma mistura binária no modelo de WILSON.

$$\ln(\gamma_1) = -\ln\left[1 - \left(a_{21} + \frac{b_{21}}{T}\right) * x_2\right] + x_2 \left[\frac{\left(a_{12} + \frac{b_{12}}{T}\right) * x_2}{1 - \left(a_{12} + \frac{b_{12}}{T}\right) * x_1} - \frac{\left(a_{21} + \frac{b_{21}}{T}\right) * x_1}{1 - \left(a_{21} + \frac{b_{21}}{T}\right) * x_2} \right] \quad (26)$$

$$\ln(\gamma_2) = -\ln\left[1 - \left(a_{12} + \frac{b_{12}}{T}\right) * x_1\right] + x_1 \left[\frac{\left(a_{21} + \frac{b_{21}}{T}\right) * x_1}{1 - \left(a_{21} + \frac{b_{21}}{T}\right) * x_2} - \frac{\left(a_{12} + \frac{b_{12}}{T}\right) * x_2}{1 - \left(a_{12} + \frac{b_{12}}{T}\right) * x_1} \right] \quad (27)$$

As Equações (28) e (29) são utilizadas para o cálculo dos coeficientes de atividade dos componentes em uma mistura binária no modelo *NRTL*.

$$\ln(\gamma_1) = x_2^2 \left[\left(a_{21} + \frac{b_{21}}{T}\right) * \left(\frac{e^{-\alpha_{21}\tau_{21}}}{x_1 + x_2 * e^{-\alpha_{21}\tau_{21}}}\right)^2 + \frac{\left(a_{12} + \frac{b_{12}}{T}\right) * e^{-\alpha_{12}\tau_{12}}}{(x_2 + x_1 * e^{-\alpha_{12}\tau_{12}})^2} \right] \quad (28)$$

$$\ln(\gamma_2) = x_1^2 \left[\left(a_{12} + \frac{b_{12}}{T}\right) * \left(\frac{e^{-\alpha_{12}\tau_{12}}}{x_2 + x_1 * e^{-\alpha_{12}\tau_{12}}}\right)^2 + \frac{\left(a_{21} + \frac{b_{21}}{T}\right) * e^{-\alpha_{21}\tau_{21}}}{(x_1 + x_2 * e^{-\alpha_{21}\tau_{21}})^2} \right] \quad (29)$$

As Equações (30) e (31) são utilizadas para o cálculo dos coeficientes de atividade dos componentes em uma mistura binária no modelo *UNIQUAC*.

$$\ln(\gamma_1) = \ln\left(\frac{\varphi_1}{x_1}\right) + 5q_1 \ln\left(\frac{\theta_1}{\varphi_1}\right) - q_1 \ln(t_1) - q_1 \left(\frac{\theta_1}{t_1} + \frac{\theta_2 * e^{a_{12} + \frac{b_{12}}{T}}}{t_2}\right) + l_1 - q_1 - \frac{\varphi_1}{x_1} (x_1 l_1 + x_2 l_2) \quad (30)$$

$$\ln(\gamma_2) = \ln\left(\frac{\varphi_2}{x_2}\right) + 5q_2 \ln\left(\frac{\theta_2}{\varphi_2}\right) - q_2 \ln(t_2) - q_2 \left(\frac{\theta_1 * e^{a_{21} + \frac{b_{21}}{T}}}{t_1} + \frac{\theta_2}{t_2}\right) + l_2 - q_2 - \frac{\varphi_2}{x_2} (x_1 l_1 + x_2 l_2) \quad (31)$$

Os parâmetros φ_i , θ_i , q_i e t_i nas Equações (30) e (31) são calculados a partir de constantes que dependem da espécie presente no sistema.

O ajuste do modelo termodinâmico ao sistema é dado pela determinação dos parâmetros a_{ij} e b_{ij} presentes nas Equações (26) a (31) que minimizam a diferença entre os valores do ELV previstos pelo modelo e os observados experimentalmente. A Equação (32) é, geralmente, utilizada neste procedimento.

$$f_{obj} = \sum_{i=1}^m (y_i^{exp} - y_i^{calc})^2 \quad (32)$$

Os três modelos mencionados acima foram avaliados de acordo com sua capacidade em prever os resultados experimentais observados por ACOSTA *et al.*, (2002). Este trabalho foi escolhido como base por ser utilizado em outros trabalhos da literatura para regressão dos parâmetros ótimos, além de fornecer um conjunto de dados ELV com ótima qualidade. Os parâmetros de interação binária a_{ij} e b_{ij} utilizados nesta avaliação estão inseridos no banco de dados do *Aspen Plus*TM.

4.2.2 Simulação da Destilação Extrativa

Neste trabalho, utilizou-se as condições de alimentação (ver Tabela 1) de uma unidade industrial de produção de acrilonitrila localizada no Brasil.

Tabela 1 – Condições da corrente de alimentação do processo.

Temperatura (°C)	77.2
Pressão (atm)	1.0
Vazão mássica (kg/h)	500.0
Composição mássica de acetoneitrila (%)	45.0
Composição mássica de água (%)	55.0

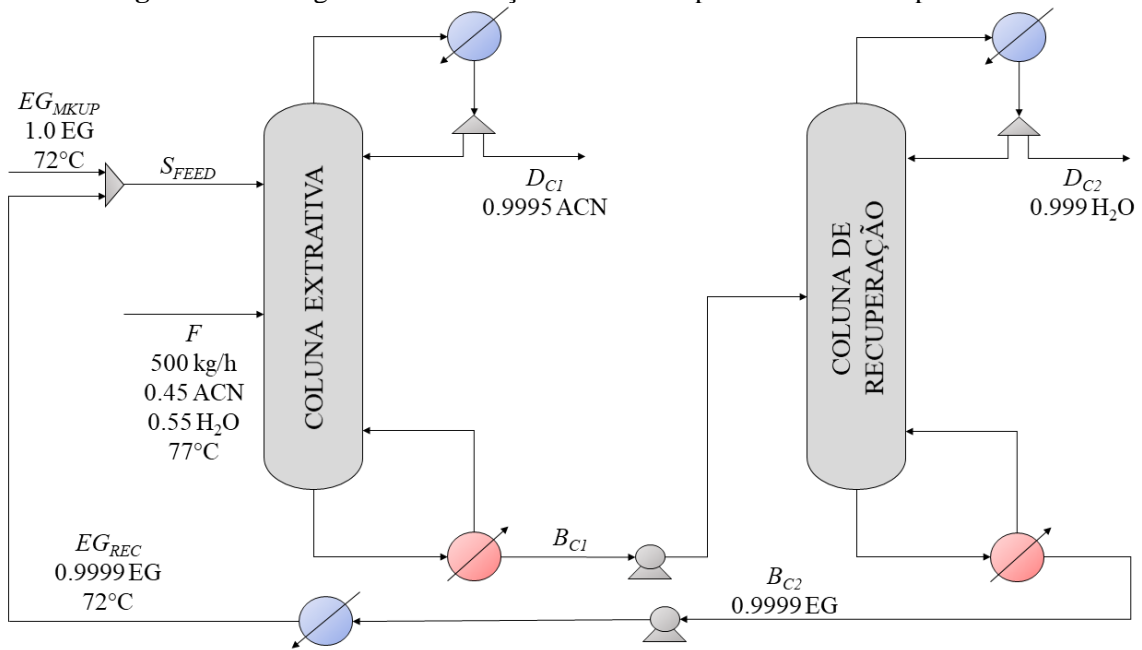
Fonte: AUTOR, 2020.

É importante deixar claro que o processo de separação estudado neste trabalho não existe na atual planta. Porém, como já reiterado, o objetivo principal é determinar o projeto ótimo do processo. O projeto base utilizado para a construção da simulação do processo de destilação extrativa foi extraído do trabalho de LIANG *et al.*, (2014), enquanto o projeto base da destilação *pressure swing* foi retirado do trabalho de LI *et al.*, (2019).

A simulação da destilação extrativa foi realizada em ambiente *Aspen Plus*TM. A Figura 9 apresenta o fluxograma implementado. A mistura azeotrópica (F) é alimentada na coluna extrativa

(*CI*) em um estágio a ser determinado pela otimização. O solvente (S_{FEED}) é alimentado na seção de retificação da *CI*. O estágio de alimentação desta corrente, bem como o teor de EG nele, será determinado pela otimização via algoritmos genéticos. No topo da *CI* (D_{CI}) a acetonitrila grau reagente é obtida com pureza de 99.95% em base mássica. No fundo da *CI* (B_{CI}) é obtida uma corrente com etilenoglicol e água com pequenos traços de acetonitrila.

Figura 9 – Fluxograma de destilação extrativa implementado em Aspen Plus.



Fonte: AUTOR, 2020.

Na coluna de recuperação (*C2*), a água (D_{C2}) é obtida no topo com 99.9% de pureza em base mássica, enquanto o etilenoglicol é obtido no fundo (B_{C2}) com composição de 99.99% de pureza em base molar e recirculado para o início do processo. Antes de ser misturada com a corrente de make-up, a (B_{C2}) é resfriada para a temperatura de entrada do solvente (72°C).

A corrente de make-up (EG_{MKUP}) existe para repor as perdas de solvente nas correntes de saída do processo. Sua vazão é determinada de acordo com o bloco *Calculator* existente no *Aspen Plus*TM. Este bloco recebe os valores das vazões de EG nas correntes (D_{C1}) e (D_{C2}) e calcula o valor da corrente de make-up a partir do balanço de massa do processo (ver Equação 33).

$$EG_{MKUP} = DC_1^{EG} + DC_2^{EG} \quad (33)$$

As especificações das correntes de produto são alcançadas a partir da manipulação de variáveis de processo. Este procedimento é feito pela ferramenta *Design and Specification* presente no bloco RADFRAC do *Aspen Plus*TM. Esta ferramenta permite que o usuário manipule uma das variáveis do grau de liberdade da coluna a fim de atender a uma especificação para alguma variável de operação (ASPEN TECHNOLOGY, 2000). A Tabela 2 apresenta as variáveis especificadas e suas respectivas variáveis manipuladas em cada coluna do processo de destilação extrativa.

Tabela 2 – Especificações da simulação da destilação extrativa.

Coluna	Variável Especificada (Valor Especificado)	Variável Manipulada (Identificação)
Extrativa	Composição mássica de ACN no destilado (0.9995)	Vazão de destilado (D_{C1})
	Recuperação de ACN no topo (0.9995)	Razão de Refluxo (RR_{C1})
	Teor de EG no estágio de alimentação (Otimização via <i>NSGA-II</i>)	Vazão de alimentação de EG (S_{FEED})
Recuperação	Composição mássica de H ₂ O no destilado (0.999)	Razão de Refluxo (RR_{C2})
	Composição molar de EG na base da coluna (0.9999)	Vazão de base (B_{C2})

Fonte: AUTOR, 2020

O diâmetro das colunas foi calculado utilizando a ferramenta *Column Internals* do *Aspen Plus*TM.

As utilidades utilizadas na simulação do processo de destilação extrativa estão listadas na Tabela 3. As condições de entrada e os preços das utilidades foram retiradas do trabalho de YOU *et al.*, (2018).

Tabela 3 – Utilidades usadas na simulação do processo de destilação extrativa.

Equipamento	Utilidade	Especificações de Entrada	Especificações de Saída	Preço
<i>Reboiler C1</i>	Vapor de Média Pressão	10 bar 179.9 °C Vapor Saturado	10 bar 179.8 °C Líquido Saturado	8.22 US\$/GJ
Condensador <i>C1</i>	Água de Resfriamento	1 bar 20°C	1 bar 25°C	0.278 US\$/GJ
<i>Reboiler C2</i>	Vapor de Alta Pressão	31 bar 235.7 °C Vapor Saturado	31 bar 235.76 °C Líquido Saturado	9.88 US\$/GJ
Condensador <i>C2</i>	Água de Resfriamento	1 bar 20°C	1 bar 25°C	0.278 US\$/GJ
<i>Cooler</i> de Solvente	Água de Resfriamento	1 bar 20°C	1 bar 25°C	0.278 US\$/GJ

Bombas	Eletricidade	---	---	0.0775 US\$/kWh
--------	--------------	-----	-----	--------------------

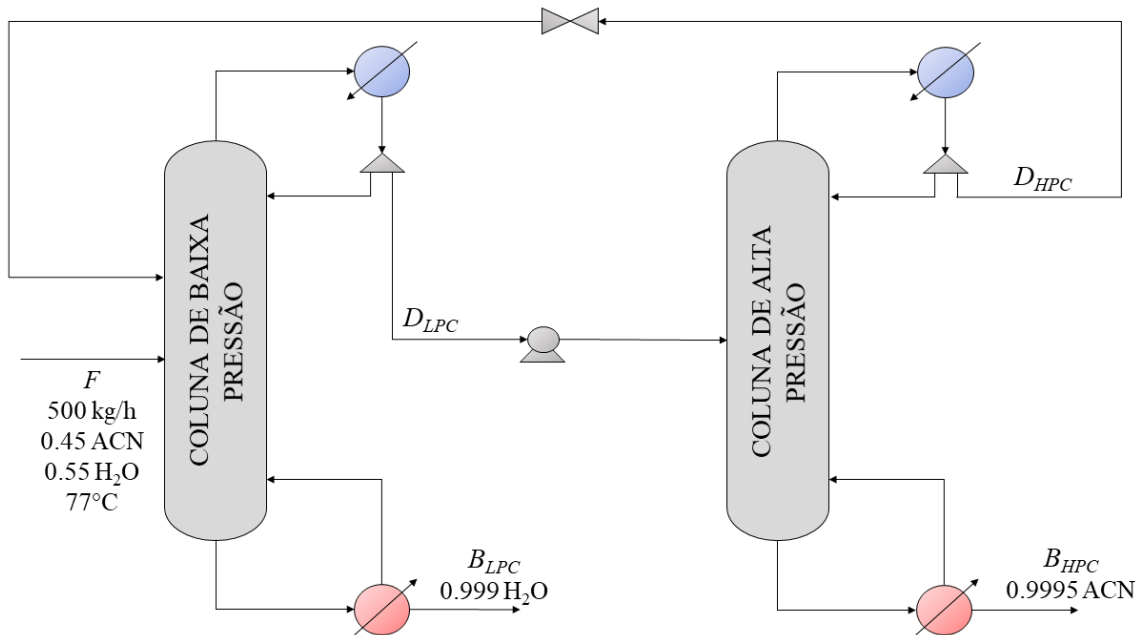
Fonte: YOU *et al.*, 2018.

4.2.3 Simulação da Destilação Pressure Swing

A simulação da destilação *pressure swing* foi realizada em ambiente *Aspen Plus*TM. A Figura 10 apresenta o fluxograma implementado. A mistura azeotrópica (F) é alimentada na coluna de baixa pressão (LPC) em um estágio a ser determinado pela otimização. No topo da LPC é obtida uma corrente (D_{LPC}) com composição igual a composição azeotrópica na pressão de operação da coluna. Esta pressão de operação foi otimizada a partir da implementação do método *NSGA-II*. No fundo da LPC é obtida um produto (B_{LPC}) com 99.9% de água em base mássica.

A corrente de topo da LPC (D_{LPC}) é bombeada para a coluna de alta pressão (HPC) e é alimentada em um estágio definido com base na otimização do processo. A acetonitrila é obtida no fundo (B_{HPC}) com pureza de 99.95% em base mássica. A corrente de topo (D_{HPC}) possui uma composição próxima a composição azeotrópica da mistura na pressão de operação da coluna. Esta pressão foi otimizada a partir da implementação do método *NSGA-II*.

Figura 10 – Fluxograma de destilação pressure swing implementado em Aspen Plus.



Fonte: AUTOR, 2020.

As especificações das correntes (B_{LPC}) e (D_{LPC}) são obtidas a partir da manipulação das vazões de fundo das colunas de baixa e de alta pressão, respectivamente. A mesma ferramenta utilizada para obter as especificações na simulação da destilação extrativa (*Design and Specification*) foi utilizada na simulação da destilação *pressure swing*.

As utilidades utilizadas na simulação do processo de destilação extrativa estão listadas na Tabela 4. As condições de entrada e os preços das utilidades foram retiradas do trabalho de YOU *et al.*, (2018).

Tabela 4 – Utilidades usadas na simulação do processo de destilação *pressure swing*.

Equipamento	Utilidade	Especificações de Entrada	Especificações de Saída	Preço
<i>Reboiler LPC</i>	Vapor de Baixa Pressão	5 bar 151.8 °C Vapor Saturado	5 bar 151.8 °C Líquido Saturado	7.72 US\$/GJ
Condensador <i>C1</i>	Água de Resfriamento	1 bar 20°C	1 bar 25°C	0.278 US\$/GJ
<i>Reboiler C2</i>	Vapor de Alta Pressão	31 bar 235.7 °C Vapor Saturado	31 bar 235.76 °C Líquido Saturado	9.88 US\$/GJ
Condensador <i>C2</i>	Água de Resfriamento	1 bar 20°C	1 bar 25°C	0.278 US\$/GJ
Bomba	Eletricidade	---	---	0.0775 US\$/kWh

Fonte: YOU *et al.*, 2018.

4.2.4 Otimização Multiobjetivo dos Processos de Destilação

Uma vez desenvolvidas as simulações em ambiente *Aspen Plus*TM, a próxima etapa do trabalho consistiu em implementar o problema de otimização em linguagem MATLAB®.

A formulação do problema de otimização da destilação extrativa é feita nas Equações (34) a (39).

$$\min \begin{pmatrix} TAC \\ SEC \\ \text{Emissões } CO_2 \end{pmatrix} \quad (34)$$

Variando

$$x = [N_T^{C1}, N_F^{AZ}, N_F^S, x_{EG}^{NFS}, P^{C1}, N_T^{C2}, N_F^{EG-H_2O}, P^{C2}] \quad (35)$$

sujeito a

$$N_F^{AZ} \leq N_T^{C1} - 1 \quad (36)$$

$$N_F^S \leq N_T^{C1} - 1 \quad (37)$$

$$N_F^{AZ} \geq N_F^S \quad (38)$$

$$N_F^{EG-H_2O} \leq N_T^{C2} - 1 \quad (39)$$

As restrições (36) a (39) dizem respeito ao fato de que os estágios de alimentação sugeridos pelo método de otimização não podem ser maiores que o número de estágios totais da coluna.

Os intervalos de busca de cada variável de decisão são especificados abaixo. Os mesmos foram definidos com base no julgamento de engenharia e na pesquisa bibliográfica para o sistema estudado.

$$45 \leq N_T^{C1} \leq 70 \quad (40)$$

$$35 \leq N_F^{AZ} \leq 55 \quad (41)$$

$$4 \leq N_F^S \leq 10 \quad (42)$$

$$0.4 \leq x_{EG}^{NFS} \leq 0.8 \quad (43)$$

$$0.3 \leq PC^1 \leq 1 \quad (44)$$

$$12 \leq N_T^{C2} \leq 25 \quad (45)$$

$$4 \leq N_F^{EG-H_2O} \leq 11 \quad (46)$$

$$0.3 \leq PC^2 \leq 1 \quad (47)$$

A formulação do problema de otimização da destilação *pressure swing* é feita nas Equações (48) a (53).

$$\min \begin{pmatrix} TAC \\ SEC \\ Emissões CO_2 \end{pmatrix} \quad (48)$$

Variando

$$x = [N_T^{LPC}, N_F^{AZ}, N_F^{AZ-HPC}, RR^{LPC}, P^{LPC}, N_T^{HPC}, N_F^{AZ-LPC}, RR^{HPC}, P^{HPC}] \quad (49)$$

sujeito a

$$P^{LPC} \leq P^{HPC} \quad (50)$$

$$N_F^{AZ-HPC} \leq N_T^{LPC} - 1 \quad (51)$$

$$N_F^{AZ} \leq N_T^{LPC} - 1 \quad (52)$$

$$N_F^{AZ-LPC} \leq N_T^{HPC} - 1 \quad (53)$$

A restrição (50) indica que a pressão de operação sugerida para a *LPC* deve ser menor que a sugerida pela *HPC*. As restrições (51) a (53) dizem respeito ao fato de que os estágios de alimentação sugeridos pelo método de otimização não podem ser maiores que o número de estágios totais da coluna.

Os intervalos de busca de cada variável de decisão são especificados abaixo.

$$10 \leq N_T^{LPC} \leq 30 \quad (54)$$

$$4 \leq N_F^{AZ} \leq 22 \quad (55)$$

$$4 \leq N_F^{AZ-HPC} \leq 22 \quad (56)$$

$$0.1 \leq RR^{LPC} \leq 1 \quad (57)$$

$$0.3 \leq P^{LPC} \leq 1 \quad (58)$$

$$15 \leq N_T^{HPC} \leq 25 \quad (59)$$

$$4 \leq N_F^{AZ-LPC} \leq 22 \quad (60)$$

$$0.1 \leq RR^{HPC} \leq 1 \quad (61)$$

$$3 \leq P^{HPC} \leq 10 \quad (62)$$

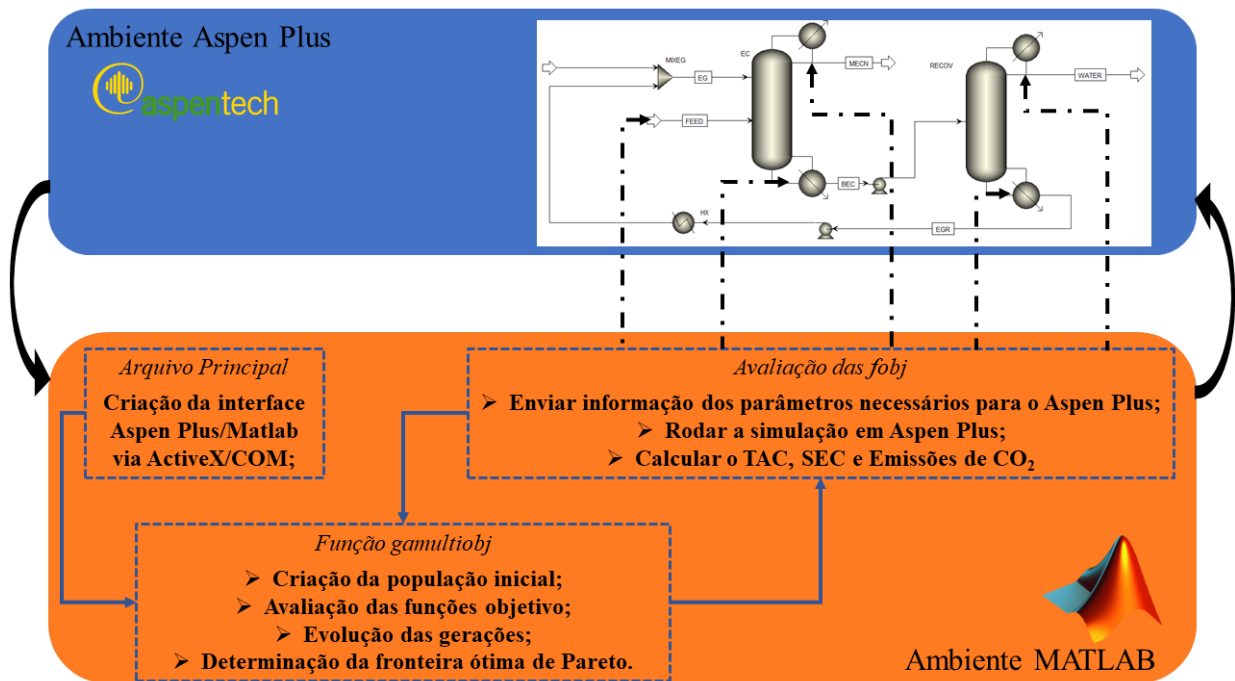
A Figura 11 ilustra o procedimento de comunicação entre o *Aspen Plus*TM e o MATLAB. Inicialmente, é feita a criação da interface entre os softwares *Aspen Plus*TM e MATLAB® através da função interna *actxserver*. Esta função cria um *COM (Component Object Model)* entre os dois softwares. O *COM* é um padrão de interface binária usado para permitir o acoplamento de duas aplicações, geralmente, de linguagens diferentes. É isto o que acontece no presente trabalho. A função *gamultiobj* está na linguagem MATLAB, enquanto o *Aspen Plus* está na linguagem C+.

Uma vez criada a interface entre os *softwares*, a simulação em *Aspen Plus*TM é manipulada através do MATLAB pela função *gamultiobj*. Assim como descrito na Figura 6, a otimização começa com a geração da população inicial. Neste trabalho, a população é constituída por 40 indivíduos.

Após a criação da população inicial, a próxima etapa consiste em avaliar as funções objetivo. Para tanto, o MATLAB envia os valores de cada variável de decisão para o *Aspen Plus*TM e roda a simulação. Uma vez que os resultados da simulação estão disponíveis, os cálculos do *TAC*, *SEC* e emissões de *CO₂* são feitos e os resultados são armazenados para a etapa de ranqueamento.

Caso algum indivíduo não atenda às especificações necessárias citadas na seção anterior, isto é, caso não haja convergência numérica para um indivíduo, as funções avaliadas nele recebem um valor de 10^{10} . Este procedimento foi utilizado para fazer com que algum indivíduo que forneça resultados fora da especificação do processo seja penalizado na etapa de otimização.

Figura 11 – Comunicação entre o Aspen PlusTM e o MATLAB.



Fonte: AUTOR, 2020.

Todavia, isto não elimina o indivíduo do conjunto de soluções possíveis de uma vez por todas. Devido a utilização da distância de multidão, indivíduos com um desempenho ruim na atual geração passam adiante por terem uma distância de multidão muito alta. Com isso, é garantido uma maior varredura da região de busca. Ao final do procedimento de otimização, o MATLAB reporta

a fronteira de Pareto da última geração. O número de indivíduos nesta fronteira é definido através da fração de Pareto. Este parâmetro é escolhido pelo usuário e possibilita definir qual a fração da população que estará contida na fronteira ótima de Pareto. Neste trabalho, a fração de Pareto foi definida em 0.5, ou seja, a fronteira de Pareto final terá os 20 melhores indivíduos da última geração.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

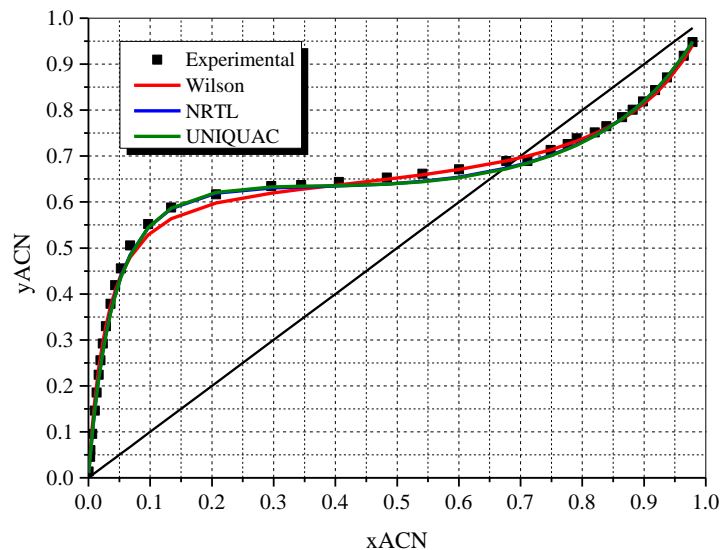
A Tabela 5 apresenta os valores do somatório dos erros quadrados para os três modelos termodinâmicos avaliados e os parâmetros de interação binária utilizados em cada modelo. Estes parâmetros estão contidos no banco de dados do *Aspen Plus*TM. A Figura 12 compara os resultados calculados por cada modelo com os observados experimentalmente no trabalho de ACOSTA *et al.*, (2002).

Tabela 5 – Erros e parâmetros de interação binária dos modelos termodinâmicos avaliados.

Modelo Termodinâmico	Erro (%)	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}
WILSON	0.4989	-0.8487	1.0158	-386.606	-707.346
<i>NRTL</i>	0.3806	-0.1164	1.0567	256.459	283.409
<i>UNIQUAC</i>	0.4666	-0.3168	0.226	-40.5981	-239.292

Fonte: AUTOR, 2020.

Figura 12 – Diagrama xy experimental vs calculado.



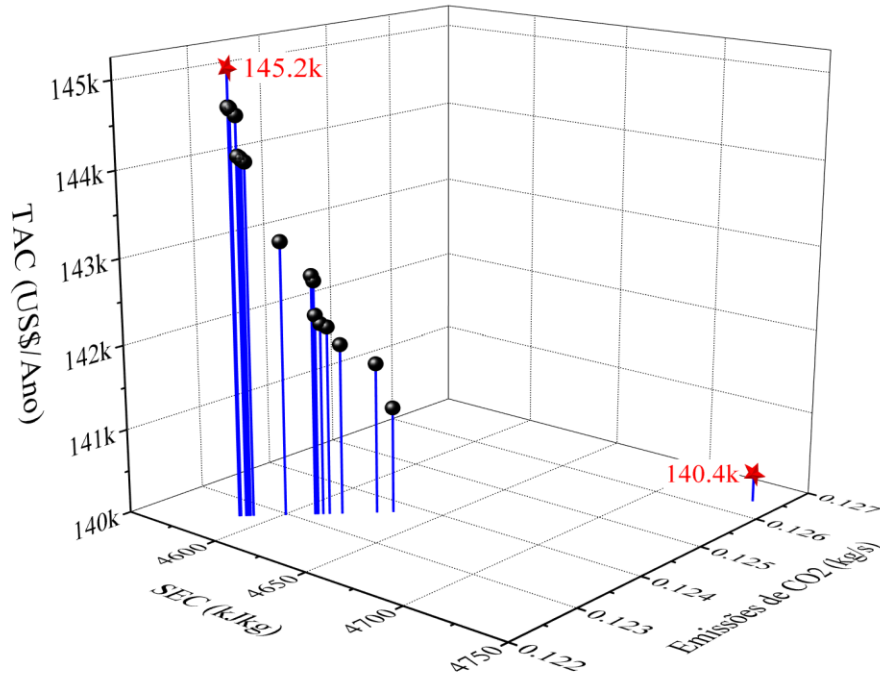
Fonte: AUTOR, 2020.

Ao analisar os resultados acima é possível observar que o modelo *NRTL* apresenta um erro 18% menor que o calculado para o segundo melhor modelo (*UNIQUAC*). A partir deste resultado é possível concluir que o modelo *NRTL* é o mais recomendado para a modelagem do processo de separação da mistura acetonitrila-água.

Utilizando o modelo *NRTL*, a otimização multiobjetivo da destilação extrativa foi desenvolvida e a Figura 13 apresenta a fronteira de Pareto obtida após a execução do método *NSGA-II*. O número de gerações necessário foi 87 e o tempo de execução da otimização foi 9 dias

e 4 horas. Os pontos destacados no formato de estrela vermelha representam os cenários com maior e menor *TAC*.

Figura 13 – Fronteira de Pareto para a destilação extrativa.



Fonte: AUTOR, 2020.

Ao analisar a Figura 13 observa-se que os casos onde há menor *TAC* são aqueles que implicam em maiores *SEC* e emissões de CO_2 . Isto se dá porque quanto menor o *TAC*, menos estágios são utilizados nas colunas de destilação, o que conseqüentemente resulta em um maior consumo energético. As emissões de CO_2 são uma conseqüência deste alto consumo energético, pois mais combustível é queimado para fornecer a energia necessária.

Os menores valores para o *SEC* e para as emissões de CO_2 , por sua vez, são observados nos cenários de maior *TAC*. O motivo é que o preço que se paga para a diminuição do consumo de energia, e da utilização de combustível para gerá-la, é um maior número de estágios.

A Tabela 6 comprova o entendimento acima e apresenta os detalhes dos projetos que resultam nos menores *TAC*, *SEC* e emissões de CO_2 . A partir dos resultados da Tabela 6, é possível observar que o cenário em que houve o menor *SEC* também resultou na menor taxa de emissões de CO_2 .

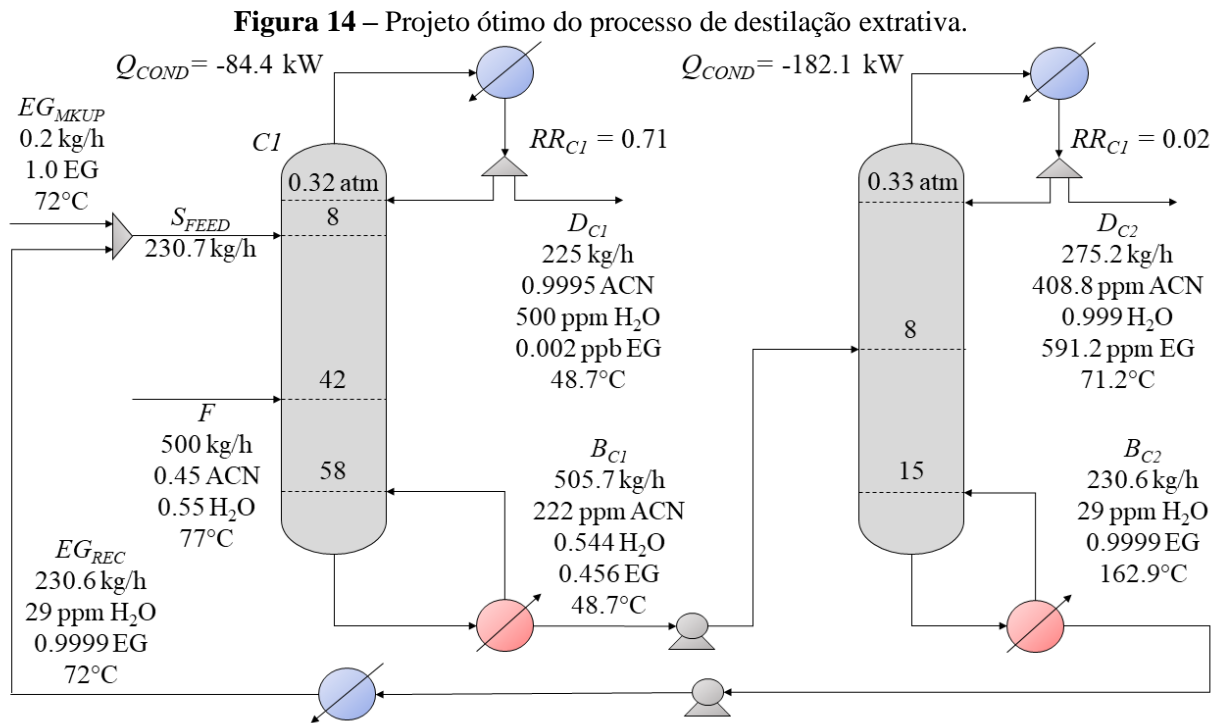
Tabela 6 – Projeto ótimo para a destilação extrativa.

Parâmetro	Menor <i>TAC</i>		Menor <i>SEC</i>		Menor Emissão de CO ₂	
	C1	C2	C1	C2	C1	C2
Número de Estágios	52	15	58	15	58	15
Estágio de Alimentação da Mistura Azeotrópica	42	7	42	8	42	8
Estágio de Alimentação do Solvente	6	---	9	---	9	---
Número Total de Estágios	67		73		73	
Teor de Solvente	0.564		0.503		0.503	
Pressão (atm)	0.561	0.372	0.318	0.326	0.318	0.326
Razão de Refluxo	0.789	0.032	0.710	0.021	0.286	0.021
Consumo de Vapor (kg/h)	175.2	399.9	161.5	396.4	161.5	396.4
<i>TAC</i> (10 ³ US\$/Ano)	140.3		145.2		145.2	
<i>SEC</i> (kJ/kg)	4737.4		4587.4		4587.4	
Emissões de CO ₂ (kg/s)	0.1264		0.1226		0.1226	

É possível observar que o teor de solvente ótimo está na faixa de 50 a 60%, em base molar, o que está de acordo com o comentado na análise do ELV em base livre de solvente na Figura 1. O teor de solvente ótimo no caso de menor *TAC* é maior que nos casos de menor *SEC* e emissões de CO₂. Isto, também, está relacionado ao número de estágios na coluna extrativa. Como há mais estágios no cenário de menor *SEC*, é necessária uma menor quantidade de solvente para obter a separação desejada. No cenário de menor *TAC*, por sua vez, devido à redução no número de estágios, faz-se necessário o uso de maiores quantidades de solvente.

Ao comparar os dois cenários (menor *TAC* vs menor *SEC*), observa-se que para diminuir o *TAC* em cerca de 3,5% (diferença de custos entre o cenário de maior e menor *TAC*) há um aumento de 3% nas emissões de CO₂. Este resultado indica que, para o processo em estudo, o aumento das emissões de CO₂ para a minimização do *TAC* não resulta em *savings* significativos. Pelo contrário, a redução nas emissões de CO₂, devido ao menor consumo de energia no processo, está relacionada a redução de aproximadamente 138 toneladas de vapor por ano – considerando 8000 horas de operação anual.

O fluxograma detalhado para o cenário de menor *SEC* e emissões de CO₂, bem como as informações das correntes de produto obtidas, é apresentado na Figura 14.



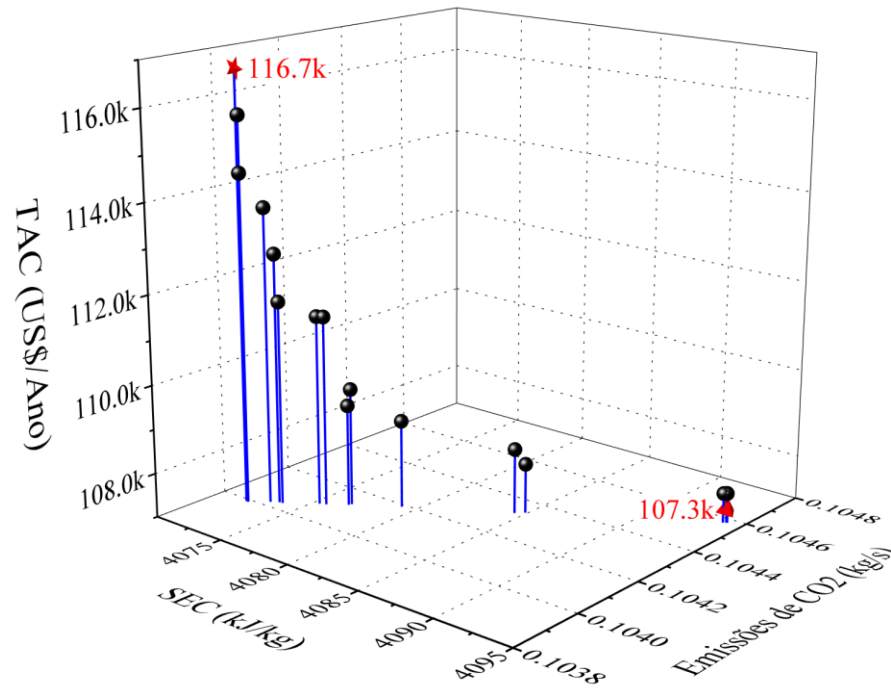
Fonte: AUTOR, 2020.

A fronteira de Pareto obtida a partir da otimização multiobjetivo aplicada ao processo de destilação *pressure swing* é apresentada na Figura 15. A otimização durou 2 dias e 15 horas e foram necessárias 120 gerações. Os pontos destacados no formato de estrela vermelha representam os cenários com maior e menor *TAC*.

Ao analisar a Figura 15 observa-se que, à semelhança do processo de destilação extrativa, os casos onde há menor *TAC* são aqueles que implicam em maiores *SEC* e emissões de CO₂. Isto se dá porque quanto menor o *TAC*, menos estágios são utilizados nas colunas de destilação, o que consequentemente resulta em um maior consumo energético. As emissões de CO₂ são uma consequência deste alto consumo energético, pois mais combustível é queimado para fornecer a energia necessária.

A Tabela 7 comprova o entendimento acima e apresenta os detalhes dos projetos que resultam nos menores *TAC*, *SEC* e emissões de CO₂.

Os resultados mostram que a direção para a minimização do *TAC* é inversa à minimização do *SEC* e das emissões de CO₂. Este resultado está em conformidade com o comportamento observado no trabalho de GU *et al.*, (2019).

Figura 15 – Fronteira de Pareto para a destilação pressure swing.

Fonte: AUTOR, 2020.

Observa-se, ainda, que há um aumento de 0.67% nas emissões de CO₂ entre os cenários de maior e menor *TAC*. Este resultado indica que a minimização do *TAC* não resulta em um dano significativo para o meio ambiente quando comparado ao cenário de menor emissão de CO₂. Esta modificação pode resultar em uma economia financeira significativa, em torno de 8%. Este resultado é função da diminuição no número de estágios totais do processo, de 55 para 37.

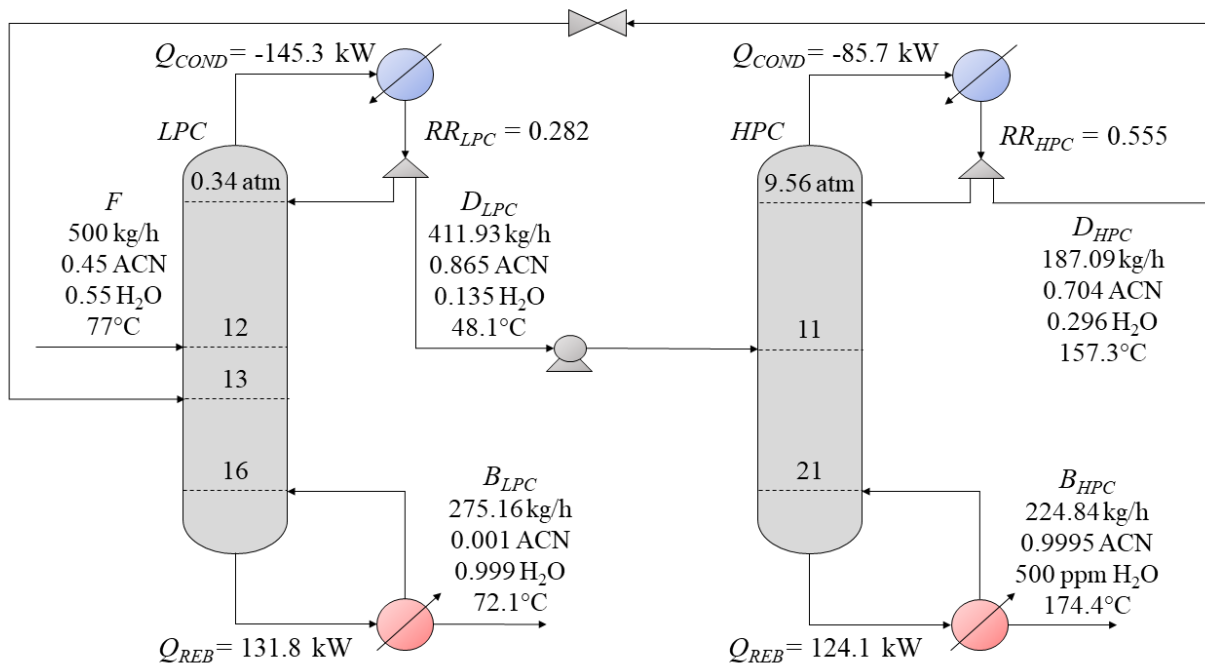
Tabela 7 – Projeto ótimo para a destilação pressure swing.

Parâmetro	Menor <i>TAC</i>		Menor <i>SEC</i>		Menor Emissão de CO ₂	
	LPC	HPC	LPC	HPC	LPC	HPC
Número de Estágios	16	21	24	31	24	31
Estágio de Alimentação	12	11	14	17	14	17
Estágio de Alimentação Rec.	13	---	16	---	16	---
Número Total de Estágios	37		55		55	
Pressão (atm)	0.341	9.576	0.339	9.593	0.339	9.593
Razão de Refluxo	0.282	0.555	0.286	0.554	0.286	0.554
Consumo de Vapor (kg/h)	225.1	250.2	224.5	248	224.6	248.1
<i>TAC</i> (10 ³ US\$/Ano)	107.3		116.7		116.7	
<i>SEC</i> (kJ/kg)	4094.1		4071.9		4072.0	
Emissões de CO ₂ (kg/s)	0.1046		0.1040		0.1039	

É possível observar também que a maximização da diferença entre as pressões de operação das colunas resulta nos menores valores das funções objetivo. Este resultado está de total acordo com o observado no trabalho de ABU-EISHAH & LUYBEN (1985), citado anteriormente na seção de revisão bibliográfica. As pressões ótimas obtidas estão próximas dos limites estabelecidos nas restrições do problema de otimização. Todavia, o ponto ótimo não é encontrado nos limites; isto indica que uma maior diminuição da pressão na *LPC* e um maior aumento na pressão da *HPC* podem levar a maiores *TAC* e *SEC*.

O fluxograma detalhado para o cenário de menor *TAC*, bem como as informações das correntes de produto obtidas, é apresentado na Figura 16.

Figura 16 – Projeto ótimo do processo de destilação *pressure swing*.



Fonte: AUTOR, 2020.

Ao comparar os resultados dos dois processos (ver Tabela 6 e Tabela 7), é possível observar que, para as condições estudadas, a destilação *pressure swing* é mais atrativa financeiramente, tendo em vista que o *TAC* neste processo é 23.5% menor que o obtido no processo de destilação extrativa, o que é função, principalmente, do número consideravelmente menor de estágios para o processo *pressure swing*.

Além disso, a destilação *pressure swing* também é mais vantajosa do ponto de vista ambiental, pois emite, nos processos de geração de energia, 15.25% menos CO₂ para a atmosfera. Esta redução nas emissões de CO₂ também demonstra uma outra vantagem do processo de destilação *pressure swing*: o menor consumo de vapor. A destilação *pressure swing* consome, considerando todas as qualidades de vapor, 15.3% menos vapor que a destilação extrativa.

6. CONCLUSÕES

Este trabalho objetivou determinar o projeto ótimo dos processos de destilação extrativa e destilação *pressure swing* para o sistema acetonitrila-água. A otimização foi desenvolvida utilizando o método *NSGA-II*. As condições de alimentação utilizadas são de uma unidade industrial brasileira produtora de acrilonitrila.

A partir dos resultados obtidos é possível concluir que a destilação *pressure swing* é mais recomendada para o processo em análise, pois fornece os menores valores para o *TAC* e para as emissões de CO_2 . Todavia, a destilação extrativa pode se tornar mais viável economicamente, e ambientalmente, a partir da utilização de integrações térmicas entre as correntes de processo. O impacto econômico e ambiental desta abordagem pode ser avaliado em trabalhos futuros.

O método *NSGA-II* demonstrou-se bastante eficaz para a otimização do processo. Devido ao maior número de especificações no processo de destilação extrativa, sua otimização demandou mais que o dobro do tempo da destilação *pressure swing*. Porém, a otimização da destilação extrativa exigiu 33 gerações a menos, indicando uma convergência mais rápida no que diz respeito ao número de gerações necessárias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. **Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems.** *AIChE Journal*, v. 21, p. 116-128, 1975.
- ABU-EISHAH, S. I.; LUYBEN, W. L. **Design and Control of a Two-Column Azeotropic Distillation System.** *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 24, p. 132-140, 1985.
- ACOSTA, J.; ARCE, A.; RODIL, E.; SOTO, A. **A thermodynamic study on binary and ternary mixtures of acetonitrile, water and butyl acetate.** *Fluid Phase Equilibria*, v. 203, p. 83-98, 2002.
- ASPEN TECHNOLOGY. **Aspen Plus User Guide: Version 10.2.** Estados Unidos da América: Aspen Technology, 2000.
- DEB, K.; AGRAWAL, S.; PRATAP, A.; MEYARIVAN, T. **A Fast Elitist Non-Dominated Sorting Genetic Algorithm for Multi-objective Optimization: NSGA-II.** In: *International Conference on Parallel Problem Solving from Nature, Heidelberg. Anais ... Heidelberg: Springer, 2000, p. 849-858.*
- DOUGLAS, J. M. **Conceptual Design of Chemical Processes.** New York: McGraw-Hill, 1988.
- EDGEWORTH, F. Y. **Mathematical Psychics: An Essay on the Application of Mathematics to the Moral Sciences.** London: Kegan Paul, 1881.
- ENGELIEN, H. K.; SKOGESTAD, S. **Selecting appropriate control variables for a heat-integrated distillation system with prefractionator.** *Computer & Chemical Engineering*, v. 28, p. 683-691, 2004.
- FIGUEIRÊDO, M. F.; BRITO, K. D.; RAMOS, W. B.; VASCONCELOS, L. G. S.; BRITO, R. P. **Optimization of the Design and Operation of Extractive Distillation Processes.** *Separation Science and Technology*, v. 50, p. 2238-2247, 2015.
- GADALLA, M.; OLUJIĆ, Z.; JOBSON, M.; SMITH, R. **Estimation and reduction of CO₂ emissions from crude oil distillation units.** *Energy*, v. 31, p. 2398-2408, 2006.
- GOLDBERG, D. E. **Genetic Algorithms in Search, Optimization & Machine Learning.** United States of America: Addison-Wesley Publishing Company, 1989.
- GÓMEZ-CASTRO, F. I.; SEGOVIA-HERNÁNDEZ, J. G.; HERNÁNDEZ, S.; GUTIÉRREZ-ANTONIO, C.; BRIONES-RAMÍREZ, A. **Dividing Wall Distillation Columns:**

- Optimization and Control Properties.** Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology, v. 30, p. -1246-1260, 2008.
- GU, J.; YOU, X.; TAO, C.; LI, J. **Analysis of heat integration, intermediate reboiler and vapor recompression for the extractive distillation of ternary mixture with two binary azeotropes.** Chemical Engineering & Processing: Process Intensification, v. 142, p. 107546, 2019.
- GUTIÉRREZ-ANTONIO, C.; BRIONES-RAMÍREZ, A. Speeding up a multiobjective genetic algorithm with constraints through artificial neuronal networks. In: 20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering, 28, 2010, Italy. **Anais ... Italy:** Elsevier, 2010, p. 391-396.
- HAUPT, R. L.; HAUPT, S. E. **Practical Genetic Algorithms.** 2. Ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2014.
- HUANG, K.; SHAN, L.; ZHU, Q.; QIAN, J. **Adding rectifying/stripping section type heat integration to a pressure-swing distillation (PSD) process.** Applied Thermal Engineering, v. 28, p. 923-932, 2008.
- HUMPHREY, J. L.; SIEBERT, A. F. **Separation technologies: An opportunity for energy savings.** Chemical Engineering Progress, v. 88, p.32-41, 1992.
- KIM, K. W.; SHIN, J. S.; KIM, S. H.; HONG, S. K.; CHO, J. H.; PARK, S. J. **A Computational Study on the Separation of Acetonitrile and Water Using Pressure Swing Distillation.** Journal of Chemical Engineering of Japan, v. 46, p. 347-352, 2013.
- KONAK, A.; COIT, D. W.; SMITH, A. E. **Multi-objective optimization using genetic algorithms: A tutorial.** Reliability Engineering & System Safety, v. 91, p. 992-1007, 2006.
- LEBOREIRO, J.; ACEVEDO, J. **Processes synthesis and design of distillation sequences using modular simulators: a genetic algorithm framework.** Computers and Chemical Engineering, v. 28, p. 1223-1235, 2004.
- LI, J.; WANG, K.; LIAN, M.; LI, Z.; DU, T. **Process Simulation of the Separation of Aqueous Acetonitrile Solution by Pressure Swing Distillation.** Processes, v. 7, p. 409, 2019.
- LIANG, K.; LI, W.; LUO, H.; XIA, M.; XU, C. **Energy-Efficient Extractive Distillation Process by Combining Preconcentration Column and Entrainer Recovery Column.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 53, p. 7121-7131, 2014.

- LUYBEN, W. L. **Distillation Column Pressure Selection**. Separation and Purification Technology, v. 168, p. 62-67, 2016.
- LUYBEN, W. L.; **Comparison of extractive distillation and pressure-swing for acetone/chloroform separation**. Computers and Chemical Engineering, v. 50, p. 1-7, 2013.
- MATHWORKS. **Find minimum of function using genetic algorithm**. The MathWorks, Inc., 2020. Disponível em: <https://www.mathworks.com/help/gads/ga.html>.
- McCONVEY, I. F.; WOODS, D.; LEWIS, M.; GAN, Q.; NANCARROW, P. **The Importance of Acetonitrile in the Pharmaceutical Industry and Opportunities for its Recovery from Waste**. Organic Process Research & Development, v. 16, p. 612-624, 2012.
- MODLA, G.; LANG, P. **Removal and Recovery of Organic Solvents from Aqueous Waste Mixtures by Extractive Distillation and Pressure Swing Distillation**. Industry & Engineering Chemistry Research, v. 51, p. 11473-11481, 2012.
- ORTIZ, P. S.; OLIVEIRA, S. **Exergy analysis of pretreatment processes of bioethanol production based on sugarcane bagasse**. Energy, v. 76, p. 130-138, 2014.
- PARETO, V. **Cours d'Economie Politique Professe a l'Universite de Lausanne**. France: F. Rouge, 1897.
- QI, J.; LI, Y.; XUE, J.; QIAO, R.; ZHANG, Z.; LI, Q.; **Comparison of heterogeneous azeotropic distillation and energy-saving extractive distillation for separating the acetonitrile-water mixtures**. Separation and Purification Technology, v. 238, p. 116487, 2020.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. **Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures**. AIChE Journal, v. 14, p. 135-144, 1968.
- RESHETENKO, T. V.; St-PIERRE, J. **Study of the acetonitrile poisoning of platinum cathodes on proton exchange membrane fuel cell spatial performance using a segmented cell system**. Journal of Power Sources, v. 293, p. 929-940, 2015.
- SAZONOVA, A. Y.; RAEVA, V. M. **Recovery of Acetonitrile from Aqueous Solutions by Extractive Distillation-Effect of Entrainer**. International Journal of Chemical and Molecular Engineering, v. 9, p. 288-291, 2015.
- SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation Process Principles with Applications Using Process Simulators**. 4 Ed. United States of America: John Wiley & Sons, 2016.

- SILVA, L. D. **Catalisadores de óxidos metálicos contendo antimônio para a produção da acrilonitrila.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia – Salvador.
- SIVANANDAM, S. N.; DEEPA, S. N. **Introduction to Genetic Algorithms.** New York: Springer, 2008.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química.** 7 Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- SRINIVAS, N.; DEB, K. **Multiobjective Optimization Using Nondominated Sorting in Genetic Algorithms.** *Evolutionary Computation*, v. 2, p. 221-248, 1994.
- TRIPODI, A.; COMPAGNONI, M.; RAMIS, G.; ROSSETTI, I. **Pressure-swing or extraction-distillation for the recovery of pure acetonitrile from ethanol ammoxidation process: A comparison of efficiency and cost.** *Chemical Engineering Research and Design*, v. 127, p. 92-102, 2017.
- TURTON, R.; BAILE, R. C.; WHITING, W. B.; SHAEIWITZ, J. A.; BHATTACHARYYA, D. **Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes.** 4. Ed. United States of America: Pearson Education, 2012.
- VITA, S. S. B. V. **Algoritmos Genéticos Multiobjetivos Aplicados ao Roteamento Multicast com Qualidade de Serviço.** Dissertação (Mestrado em Ciência da Computação) – Programa de Pós-Graduação em Ciência da Computação, Universidade Federal de Uberlândia – Uberlândia.
- WILSON, G. M. **Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 86, p. 127-130, 1964.
- YOU, X.; DONIS, I. R.; GERBAUD, V. **Investigation of separation efficiency indicator for the optimization of the acetone-methanol extractive distillation with water.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 54, p. 10863-10875, 2015.
- YOU, X.; GU, J.; GERBAUD, V.; PENG, C.; LIU, H.; **Optimization of pre-concentration, entrainer recycle and pressure selection for the extractive distillation of acetonitrile-water with ethylene glycol.** *Chemical Engineering Science*, v. 177, p. 354-368, 2018.