



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

JEFFERSON ALEX VERÍSSIMO DA SILVA

**ANÁLISE E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DA MISTURA
ACETONA-METANOL VIA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL**

JOÃO PESSOA

2020

JEFFERSON ALEX VERÍSSIMO DA SILVA

**ANÁLISE E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DA MISTURA
ACETONA-METANOL VIA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL**

Trabalho Final de Curso apresentado à Coordenação do
Curso de Engenharia Química da Universidade Federal da
Paraíba como requisito para obtenção do título de Bacharel
em Engenharia Química.

JOÃO PESSOA

2020

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S586a Silva, Jefferson Alex Verissimo da.

Análise e Otimização do Processo de Separação da
Mistura Acetona-Metanol Via Simulação Computacional /
Jefferson Alex Verissimo da Silva. - João Pessoa, 2020.
64 f.

Orientação: Giovanilton Silva.
TCC (Graduação) - UFPB/Tecnologia.

1. Destilação, Azeótropo, Acetona-Metanol, Otimização.
I. Silva, Giovanilton. II. Título.

UFPB/BS/CT

CDU 66.01(043.2)

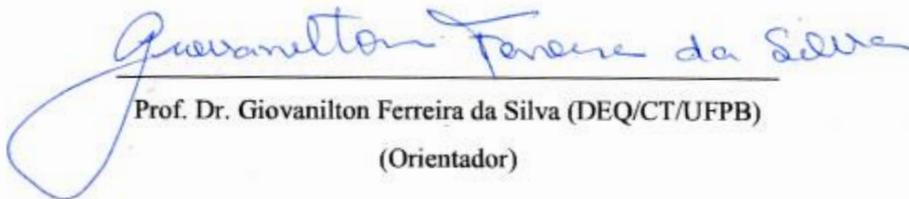
JEFFERSON ALEX VERÍSSIMO DA SILVA

**“ANÁLISE E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DA MISTURA
ACETONA-METANOL VIA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL”**

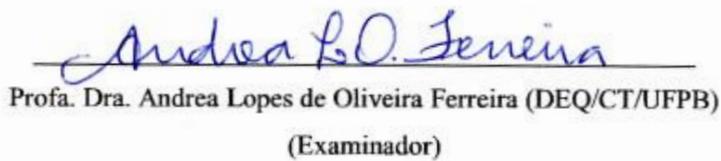
Trabalho Final de Curso apresentado à Coordenação do
Curso de Engenharia Química da Universidade Federal da
Paraíba como requisito para obtenção do título de Bacharel
em Engenharia Química.

Aprovado em 01 de dezembro de 2020.

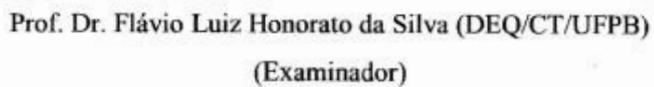
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Giovanilton Ferreira da Silva (DEQ/CT/UFPB)
(Orientador)



Profa. Dra. Andrea Lopes de Oliveira Ferreira (DEQ/CT/UFPB)
(Examinador)



Prof. Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva (DEQ/CT/UFPB)
(Examinador)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, pois sem seus cuidados e dedicação diária, eu não teria alcançado este objetivo. Em especial, agradeço à minha mãe e grande amor Alessandra, por sempre batalhar para me proporcionar a melhor vida possível e por compartilhar comigo este sonho que hoje se torna realidade.

À minha querida irmãzinha Jéssica, por todos os momentos de alegria compartilhados diariamente.

À minha avó e segunda mãe Severina, por sempre cuidar de mim e torcer pelo meu sucesso em todos os momentos da minha vida.

Aos meus padrinhos Jacilene e Jandecino, em especial a este último, que sempre o considerei como um segundo pai, por todo o incentivo, conversas e por sempre acreditar em mim.

À minha melhor amiga Elâne, assim como a Eduarda e Fernanda, por todo o apoio, carinho e alegrias durante todos esses anos de amizade.

Ao meu amigo de infância Daniel, por todos os anos de amizade e apoio.

Aos meus amigos e colegas da UFPB, pelo companheirismo e momentos de descontração ao longo dos vários anos de graduação. Em especial, a Tássio, Larissa, Camila, Arislaine, Suelen, Vivian, Rodolpho e Joicy.

À minha professora e amiga do ensino médio, Soraya, pela amizade e aprendizado.

Ao Sr. Severino por todo o apoio, aprendizado e por ser uma grande inspiração de vida.

Ao meu orientador, professor Dr. Giovanilton Ferreira, pelo incentivo e oportunidade de aprendizado.

Jefferson Alex Veríssimo da Silva

"Eu sou um universo de átomos, e ainda assim, um átomo no Universo."

(Richard P. Feynman)

RESUMO

As simulações computacionais de processos químicos vêm ganhando grande destaque nas últimas décadas devido à necessidade de otimizar as condições operacionais e os equipamentos de uma indústria, almejando não apenas a redução dos custos energéticos para o funcionamento da planta química, mas também o custo capital para a sua implementação. Em particular, os processos de separação recebem uma atenção especial quando as indústrias desejam reduzir os custos de operação, pois estes são os processos que possuem a maior demanda energética na planta química. O presente trabalho fez uso do simulador de processos COCO® para realizar e analisar a simulação do processo de separação da mistura acetona-metanol, através dos métodos de destilação por pressão variante e destilação extrativa, neste último utilizando água como solvente. Foi realizada ainda a otimização dos processos de destilação através de planejamento fatorial, analisando como respostas, o consumo energético do refeedor das colunas de destilação e o Custo Anual Total (TAC) de cada processo. O planejamento fatorial mostrou-se uma metodologia adequada para estudar a otimização do processo, onde os resultados obtidos mostraram que dentre as variáveis estudadas, as que mais influenciaram os processos foi a razão de refluxo e o número total de estágio. Os resultados também mostraram uma redução significativa entre o TAC da planta não-otimizada e otimizada, afirmando a eficiência da metodologia utilizada neste trabalho para a otimização das plantas químicas.

Palavras-chave: Destilação, Azeótropo, Acetona-Metanol, Otimização, Simulação.

ABSTRACT

Computer simulations of chemical processes have gained great prominence in recent decades due to the need to optimize the operating conditions and equipment of an industry, aiming not only at reducing energy costs for the operation of the chemical plant, but also the capital cost for the implementation. In particular, separation processes receive special attention when industries want to reduce operating costs, as these are the processes that have the highest energy demand in the chemical plant. The present work used the COCO® process simulator to perform and analyze the simulation of the acetone-methanol mixture separation process, using the methods of distillation by variant pressure and extractive distillation, in the latter using water as a solvent. The optimization of the distillation processes was also carried out through factorial planning, analyzing as responses, the energy consumption of the distillator columns distiller and the Total Annual Cost (TAC) of each process. Factorial planning proved to be an adequate methodology to study the optimization of the process, where the results obtained showed that among the variables studied, the ones that most influenced the processes were the reflux ratio and the total number of stages. The results also showed a significant reduction between the TAC of the non-optimized and the optimized plant, affirming the efficiency of the methodology used in this work for the optimization of chemical plants.

Keywords: Distillation, Azeotrope, Acetone-Methanol, Optimization, Simulation.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - GRÁFICO DE COMPOSIÇÃO X-Y DA MISTURA ACETONA-METANOL.....	23
FIGURA 2 - ESQUEMA DE UM ESTÁGIO DE EQUILÍBRIO UTILIZADO NA MODELAGEM MATEMÁTICA	26
FIGURA 3 - ESQUEMA DO MODELO DE COMPOSIÇÃO LOCAL	27
FIGURA 4 - EXEMPLO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DE UM PLANEJAMENTO FATORIAL.....	34
FIGURA 5 - PLANTA DE DESTILAÇÃO POR BALANÇO DE PRESSÃO	40
FIGURA 6 - DIAGRAMAS TXY PARA ACETONA - METANOL EM 1 E 10 ATM.....	41
FIGURA 7 - PLANTA DE DESTILAÇÃO POR BALANÇO DE PRESSÃO SIMULADA NO SOFTWARE COCO	42
FIGURA 8 - PLANTA DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA CONVENCIONAL (CS).....	43
FIGURA 9 - PLANTA DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA CONVENCIONAL SIMULADA NO COCO	45
FIGURA 10 - GRÁFICO DE PARETO PLANTA PSD (TAC COMO RESPOSTA).....	51
FIGURA 11 - GRÁFICO DE PARETO PLANTA CS (TAC COMO RESPOSTA)	52
FIGURA 12 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA AS VARIÁVEIS TAC vs NT (T-100); RR (T-100).53	
FIGURA 13 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA AS VARIÁVEIS TAC vs NT (T-101); RR (T-100) 54	

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PROPRIEDADES FÍSICAS DA ACETONA	19
TABELA 2 - PROPRIEDADES FÍSICAS DO METANOL.....	20
TABELA 3 - ESPECIFICAÇÕES DAS UTILIDADES	38
TABELA 4 - VALORES DAS VARIÁVEIS DA PLANTA NÃO-OTIMIZADA (PSD)	48
TABELA 5 - VALORES DAS VARIÁVEIS DA PLANTA NÃO-OTIMIZADA (CS).....	49
TABELA 6 - VALORES DAS VARIÁVEIS DO PLANEJAMENTO FATORIAL	50
TABELA 7 - MELHOR CONFIGURAÇÃO DA PLANTA PSD.	55
TABELA 8 - MELHOR CONFIGURAÇÃO DA PLANTA CS	55
TABELA 9 - COMPARAÇÃO ENTRE A PLANTA OTIMIZADA E NÃO-OTIMIZADA - PSD.....	56
TABELA 10 - COMPARAÇÃO ENTRE A PLANTA OTIMIZADA E NÃO-OTIMIZADA - CS	57

NOMENCLATURA

A_{HE}	Área de troca térmica do trocador de calor
CS	Processo de destilação extrativa convencional
F	Vazão de alimentação
G	Energia livre de Gibbs
h	Entalpia
Lc	Comprimento da coluna
n_i	Número de mol do componente i
N_T	Número total de estágios
P	Pressão
Q	Carga térmica do trocador de calor
q	Parâmetro de área
R	Constante universal dos gases
r	Parâmetro de volume
S	Somatório das frações
T	Temperatura
U	Vazão de retirada lateral de líquido
u	Viscosidade dinâmica
V	Vazão de vapor
W	Vazão de retirada lateral de vapor
x	Fração de líquido
y	Fração de vapor
z	Fator molar do componente de alimentação
Z	Número de coordenação
ΔT_{ML}	Diferença de temperatura média logarítmica

Letras Gregas

γ	Coefficiente de atividade
θ	Fração de área
ρ	Massa específica
τ	Parâmetro de interação binário

ϕ Coeficiente de fugacidade, Fração de volume

Subscritos

i Componente i
j Componente j ou Estágio j
j-1 estágio superior
j+1 estágio inferior
L Líquido
V Vapor

Sobrescritos

C Combinatorial
E Propriedade em excesso
L Líquido
R Residual
V Vapor

Siglas e Definições

CAPE *Computer Aided Process Engineering*
MEK Metiletilcetona
MESH Conjunto de Equações de Balanço de Massa (M), Relações de Equilíbrio (E), Somatório de Frações Molares (S), Balanço de Energia (H)
M&S Índice de Marshall & Swift
NRTL *Non-Random Two-Liquid*
PSD *Pressure-Swing Distillation*
TAC Custo Total Anual
THF Tetraidrofurano
TIC Custo Total de Investimento
TOC Custo Total de Operação
UNIQUAC *Universal Quase-Chemical*

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVOS	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 CARACTERÍSTICAS, MÉTODOS DE OBTENÇÃO E APLICAÇÕES	19
2.1.1 Acetona.....	19
2.1.2 Metanol.....	20
2.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO	21
2.2.1 Sistemas Azeotrópicos	22
2.2.2 Destilação Extrativa	24
2.2.3 Destilação por Pressão Variante.....	24
2.3 MODELOS DE ESTÁGIO DE EQUILÍBRIO	25
2.4 MODELOS BASEADOS NO CONCEITO DE COMPOSIÇÃO LOCAL	27
2.4.1 Modelo UNIQUAC	28
2.5 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE PROCESSOS QUÍMICOS	30
2.6 O <i>SOFTWARE</i> DE SIMULAÇÃO DE PROCESSOS COCO.....	31
2.7 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS	32
2.7.1 Planejamento Fatorial.....	33
2.7.2 Metodologia de Superfície de Resposta	34
2.8 AVALIAÇÃO ECONÔMICA.....	34
2.8.1 Custo Capital (TIC).....	35
2.8.2 Custo Operacional (TOC)	38
3 METODOLOGIA.....	40
3.1 DESTILAÇÃO POR BALANÇO DE PRESSÃO (PSD)	40
3.1.1 Especificações da Coluna de Metanol (T-100)	41
3.1.2 Especificações da Coluna de Acetona (T-101)	42
3.1.3 Simulação Computacional da Planta de Destilação por Balanço de Pressão.....	42
3.2 DESTILAÇÃO EXTRATIVA CONVENCIONAL (CS).....	43
3.2.1 Especificações da Coluna de Acetona (T-100)	44
3.2.2 Especificações da Coluna de Metanol.....	44
3.2.3 Simulação Computacional das Plantas de Destilação Extrativa	44
3.3 SIMPLIFICAÇÕES ADOTADAS PARA OS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO	45
3.4 OTIMIZAÇÃO DAS PLANTAS DE DESTILAÇÃO	46

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
4.1	PRIMEIRA SIMULAÇÃO.....	48
4.1.1	Destilação por Balanço de Pressão (PSD).....	48
4.1.2	Destilação Extrativa (CS).....	49
4.2	PLANEJAMENTO FATORIAL	49
4.3	ANÁLISES ESTATÍSTICAS	50
4.3.1	Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados	51
4.3.1.1	<i>Destilação por Balanço de Pressão.....</i>	<i>51</i>
4.3.1.2	<i>Destilação Extrativa</i>	<i>52</i>
4.3.2	Superfícies de Resposta.....	52
4.3.2.1	<i>Destilação por Balanço de Pressão.....</i>	<i>53</i>
4.3.2.2	<i>Destilação Extrativa</i>	<i>54</i>
4.4	OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO	55
5	CONCLUSÕES.....	58
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59
	APÊNDICE A – PLANEJAMENTO FATORIAL.....	62

INTRODUÇÃO

Os processos de separação de misturas são amplamente utilizados em quase todas as indústrias do mundo. E, apesar de muitos desses processos serem conhecidos pelo homem há dezenas de anos, as pesquisas acerca deles ainda estão em constante desenvolvimento, onde procuram-se meios mais eficientes para efetuar a separação em sistemas multicomponentes, promovendo assim um menor custo operacional e produtos com graus de pureza mais elevados. É de amplo conhecimento, que os processos de destilação recebem uma atenção particular dentro das indústrias, pois apresentam baixa eficiência termodinâmica, sendo responsáveis pelo maior consumo energético nas plantas industriais.

Em particular, as colunas de destilação são os equipamentos mais utilizados para promover a separação de misturas, especialmente as que formam azeótropos. Mas, por outro lado, esses equipamentos possuem alto custo de operação e manutenção, além de serem sistemas de difícil controle instrumental. As torres de destilação utilizam energia térmica, geralmente proveniente de uma caldeira, para aquecer a mistura a ser separada ao longo da sua estrutura interna, à medida que os componentes da mistura percorrem a coluna de destilação, eles trocam massa e calor. Os estudos sobre colunas de destilação se mostram complexos devido à natureza do processo, sendo estes altamente não lineares, o que em muitos casos dificulta a modelagem matemática dos fenômenos que ocorrem no sistema.

Diante do exposto anteriormente, surgem as simulações computacionais para tentar contornar as limitações na realização de projetos de processos químicos. Nos últimos anos, as simulações computacionais têm se tornado cada vez mais utilizadas para predição e entendimento de diversos modelos e processos químicos industriais, o que contribui diretamente para o desenvolvimento de computadores mais rápidos e potentes. Ademais, as simulações têm se mostrado ferramentas extremamente úteis em projetos e otimizações de vários tipos de processos (RAMIREZ, 1997 *apud* MANGILI & SOUZA, 2016).

De acordo com Turton et al. (2009), conforme citado por Mangili & Souza (2016), entre as diversas possibilidades de análise de novos projetos, destacam-se a consultoria de equipe de projeto (*expertise*), utilização de dados reais (produção, receita econômica, etc) e simulação computacional. Esta última, em particular, tem sido amplamente utilizada por apresentar menores custos e excelente eficiência na predição de processos reais. Isto é conhecido como Engenharia de Processos Auxiliada por Computadores (do acrônimo em inglês CAPE: “*Computer Aided Process Engineering*”).

Contudo, para entender a complexidade dos processos químicos, em particular, os que ocorrem dentro das colunas de destilação, devemos recorrer à termodinâmica e aos fenômenos de transporte, uma vez que existem transportes de energia, massa e quantidade de movimento entre os componentes da mistura a ser separada. Além disso, a termodinâmica é a responsável pela nossa compreensão das interações que ocorrem entre as moléculas e nos permite identificar se o processo de destilação é possível para uma determinada mistura e como pode-se modelar o comportamento do sistema, que pode estar em equilíbrio líquido-vapor ou líquido-líquido, por exemplo.

Existem diversos modelos termodinâmicos que nos permitem prever o comportamento da mistura de componentes dentro das colunas de destilação. De modo geral, os modelos podem ser compreendidos como γ - ϕ e ϕ - ϕ , onde suas aplicações dependem das condições termodinâmicas estabelecidas no sistema em estudo, sendo a pressão do sistema um dos critérios mais importantes que determinam qual tipo de modelagem utilizar. Porém, além de entender a natureza das interações entre as moléculas do sistema, é preciso desenvolver métodos práticos e instrumentos que nos permitam promover a separação de misturas. Neste trabalho, são analisados dois métodos que têm por objetivo realizar a separação de misturas azeotrópicas, a destilação por balanço de pressão (do inglês, *pressure swing distillation*) e a destilação extrativa. Fazendo uso de simuladores de processos, estes dois métodos são comparados do ponto de vista da eficiência termodinâmica e consumo energético.

A separação da mistura acetona-metanol possui amplo interesse por parte das indústrias de produtos químicos, onde mais de 75% do uso dos componentes dessa mistura é na confecção de novos produtos. Por exemplo, a acetona é aproveitada na fabricação de metacrilato de metila (MMA) e bisfenol-A (BPA), já o metanol é amplamente utilizado nas unidades de olefinas em indústrias petroquímicas, na produção de biodiesel e éter dimetílico.

A avaliação econômica é fundamental para a determinação da viabilidade de um determinado processo. A análise termodinâmica é um dos fatores que mais influenciam na eficiência energética do processo de destilação, uma vez que ela leva em consideração não apenas a quantidade de energia inserida no processo, mas também a forma de aproveitamento dessa energia na separação da mistura (OLIVEIRA, 2017). Para realizar a avaliação econômica dos processos de destilação, é necessário analisar e identificar as principais variáveis que mais influenciam este. Neste sentido, pode-se utilizar planejamento de experimento para solucionar este problema, e assim, determinar os valores dos parâmetros que otimizam o processo estudado, ajudando na obtenção de uma melhor avaliação econômica do processo. O presente trabalho realiza um planejamento fatorial para os processos de destilação abordados, com o

objetivo de determinar a melhor configuração “*método-design*” para realizar a separação da mistura acetona-metanol.

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho teve por objetivo estudar o processo de separação da mistura acetona-metanol, utilizando simulação computacional, adotando duas diferentes rotas e configurações: destilação por balanço de pressão (PSD) e destilação extrativa convencional (CS). Para realizar as simulações dos processos envolvidos foi adotado o *software* livre COCO Simulator.

O presente trabalho buscou também alcançar os seguintes objetivos específicos:

- Realizar a otimização dos processos através de planejamento fatorial e superfícies de resposta;
- Calcular o consumo energético plantas não-otimizadas e otimizadas; e
- Otimizar as plantas químicas considerando o Custo Anual Total (TAC) como referência.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CARACTERÍSTICAS, MÉTODOS DE OBTENÇÃO E APLICAÇÕES

2.1.1 Acetona

A propanona, também conhecida como dimetilcetona, propano-2-ona ou simplesmente acetona, é um líquido incolor com odor característico, altamente inflamável e de fácil evaporação. Conhecida popularmente como removedora de esmalte de unha, este composto orgânico cuja fórmula química é $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, é o mais importante membro do grupo das cetonas alifáticas e possui ampla gama de aplicações na indústria química. A acetona é miscível em água, possui um ponto de ebulição relativamente baixo, cerca de 56,2 °C e massa molecular de 58,08 g/mol (SIFNIADES *et al.*, 2012). As principais propriedades da acetona são listadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades físicas da acetona

Propriedade	Valor
Ponto de ebulição, K	329,44
Temperatura crítica, K	508,2
Pressão crítica, Pa	$4,701 \times 10^6$
Volume crítico, m ³ /mol	$2,09 \times 10^{-4}$
Fator de compressibilidade crítico	0,233
Fator acêntrico	0,306
Massa específica à 298,15 K, kg/m ³	786
Viscosidade do líquido à 298,15 K, cP	0,40

Fonte: Adaptado de HOWARD, 2000.

A exposição prolongada à acetona pode causar diversos danos à saúde, tais como irritação da garganta, olhos e cavidade nasal e a inalação dos vapores pode causar dores de cabeça, fadiga e náuseas. A aspiração do produto nos pulmões pode causar pneumonite até a morte pela dificuldade de respiração. Contudo, apesar de todos os riscos oferecidos decorrentes do manuseio, a acetona não é considerada cancerígena (MANGILI & SOUZA, 2016).

A acetona foi sintetizada pela primeira vez por Andreas Libavius em 1595, através do processo de destilação sob baixa pressão do acetato de chumbo. Porém, sua produção em escala industrial só ocorreu no início da Primeira Guerra Mundial, após Chain Weizman desenvolver o método de fermentação da glucose utilizando a bactéria *Clostridium acetobutylicum* (JÚNIOR, 2011).

As principais rotas de obtenção da acetona são: oxidação do cumeno, oxidação do propileno, oxidação do di-isopropil-benzeno, fermentação da biomassa e desidrogenação do álcool isopropílico. Contudo, atualmente, cerca de 83% de toda produção mundial de acetona é realizada a partir do propileno, através do processo de Hock, desenvolvido em 1944. Neste processo, o propileno reage com o benzeno (reação de alquilação) na presença do H_3PO_4 como catalisador. Em seguida, o cumeno formado é oxidado, gerando hidroperóxido de cumila, que na presença de ácido sulfúrico é clivado à acetona e fenol (JÚNIOR, 2011).

Os principais usos da acetona são como produto químico intermediário e solvente, mais especificamente: como um dos componentes da mistura de solventes em adesivos de uretano e neoprene, sendo o solvente principal em resinas adesivas; para extração de gorduras, óleos, ceras, resinas de produtos naturais, óleos essenciais; para extração de vitaminas do complexo B, antibióticos e enzimas na indústria farmacêutica; na produção de explosivos (CHEREMISINOFF, 2003); como matéria prima para produção de bisfenol A, resinas epóxi e policarbonato (WITTCOFF et al., 2004), entre outras.

2.1.2 Metanol

O metanol, também conhecido como álcool metílico, é um composto orgânico cuja fórmula molecular é CH_3OH e possui massa molecular de 32,04 g/mol. À temperatura ambiente se apresenta como um líquido incolor solúvel em água, inflamável e com odor suave. A Tabela 2 mostra as principais propriedades físicas dessa substância.

Tabela 2 - Propriedades físicas do metanol

Propriedade	Valor
Ponto de ebulição, K	337,85
Temperatura crítica, K	512,58
Pressão crítica, Pa	$8,096 \times 10^6$
Volume crítico, m^3/mol	$1,18 \times 10^{-4}$
Fator de compressibilidade crítico	0,224
Fator acêntrico	0,559
Massa específica à 298,15 K, kg/m^3	786
Viscosidade do líquido à 298,15 K, cP	0,541

Fonte: Adaptado de ENGLISH, 2000.

Também chamado de álcool de madeira em outra época, devido a sua obtenção comercial a partir da destilação destrutiva de madeira, o metanol é utilizado nas unidades de olefinas em plantas petroquímicas, na produção de biodiesel e éter dimetílico e na preparação

de vários produtos industriais. Desde sua descoberta no século XVII, os métodos de obtenção do metanol foram diversificados e melhorados e, atualmente, esse composto é uma das matérias-primas mais consumidas na indústria química (DE PAULA PEREIRA, 1992; WITTCOFF et al., 2004).

O metanol é amplamente utilizado na indústria como solvente, principalmente em reações de importância farmacológica, como no preparo de colesterol, vitaminas e hormônios. Contudo, aproximadamente 70% do metanol produzido é usado em sínteses químicas: formaldeído, metil terc-butil éter (MTBE), ácido acético, metacrilato de metila, e tereftalato de dimetilo. Apenas uma pequena proporção é utilizada para a produção de energia, embora esse uso tem um grande potencial (FIEDLER, 2000; MANGILI & SOUZA, 2016).

Segundo Fiedler (2000), o metanol é facilmente biodegradado e a maioria dos microrganismos possuem a enzima álcool desidrogenase, necessária para a oxidação do metanol. Portanto, não existe perigo de acumulação na atmosfera, água ou solo. Porém, ao entrar em contato com seres humanos, mesmo que em pequenas doses, o metanol pode causar vários problemas. Os primeiros relatos da ação venenosa do metanol foram relatados em 1855, este composto é totalmente absorvido pela pele, via oral ou por inalação espalhando-se rapidamente pelos tecidos e órgãos do corpo. Quando inalado, o metanol pode causar irritação no trato respiratório, dores de cabeça, náusea, fraqueza, diminuição da visão, cegueira, seguida de um período de 12 horas assintomático, após o qual pode acarretar em parada respiratória, se não houver tratamento (MANGILI & SOUZA, 2016).

A produção industrial do metanol teve início em 1923, na planta da BASF Leuna, na Alemanha, utilizando um catalisador de óxido de zinco-cromo (ENGLISH, 2000). O álcool metílico pode ser sintetizado a partir de várias matérias-primas contendo carbono, incluindo gases naturais (até poderiam ser produzidos diretamente no poço de gás por transformação oxidativa), carvão, biomassa, ou CO₂, este último recuperado diretamente da atmosfera (BASILE, 2017).

2.2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO

Diariamente diversas substâncias com propriedades físico-químicas diferentes são produzidas em processos que geralmente envolvem reações químicas em indústrias petroquímicas, farmacêuticas, químicas, entre outras. A maior parte desses processos geram produtos e subprodutos que precisam ser separados através de métodos economicamente

viáveis e eficientes para garantir que o produto principal atinja as especificações de pureza desejados (SILVA, 2015).

As várias técnicas de separação conhecidas atualmente são provenientes de estudos e observações experimentais visando a unificação e simplificação dos processos (MCCABE et al., 2004). Contudo, a separação de componentes pode se tornar uma operação complexa, especialmente quando os sistemas possuem características peculiares, principalmente em virtude do seu comportamento não ideal, devido as interações intermoleculares de seus componentes.

A destilação é um dos processos de separação mais utilizados e conhecidos industrialmente e se trata de um método onde ocorrem apenas transformações físicas. Nas indústrias, os processos de destilação são realizados utilizando torres de separação, onde através do aquecimento de uma mistura, é possível vaporizar o(s) componente(s) volátil(eis) e removê-los sob a fase de vapor ou líquido (destilado) no topo da torre. Já o(s) componente(s) menos volátil(eis), são retirados pela base do equipamento, na fase líquida (MANGILI & SOUZA, 2016).

Misturas binárias e multicomponentes podem ser separadas através do processo de destilação. De forma que, para cada um desses sistemas, apesar de seu funcionamento semelhante, são necessários diferentes parâmetros de projetos para a coluna de destilação, tais como: número de estágios, diâmetro, altura, tipo de prato/recheio, condições termodinâmicas de operação, entre outros. Além disso, para sistemas que fogem da idealidade, em especial, os que formam azeótropos, são necessárias também diferentes configurações de equipamento para alcançar o grau de pureza especificado durante o processo de separação. As indústrias químicas possuem grande interesse comercial na separação da mistura metanol-acetona devido à utilização desses componentes em diversos processos.

2.2.1 Sistemas Azeotrópicos

Os processos de separação de misturas são essenciais para as indústrias químicas, sendo a destilação o método de separação mais utilizado atualmente. Esses processos podem se tornar complexos diante de algumas características peculiares apresentadas por algumas misturas, à exemplo dos azeótropos. A palavra azeótropo, de origem grega, pode ser traduzida como “aquele que não sofre mudança ao ferver” (WIDAGDO & SEADER, 1996). Azeótropos são misturas de dois ou mais componentes, que, em proporções específicas dos constituintes, formam uma mistura com ponto de ebulição constante, e que, portanto, não podem ser separados pelo processo de destilação simples (VAN NESS; SMITH; ABBOTT, 1996). Em

misturas binárias que apresentam comportamento azeotrópico, por exemplo, existe um determinado ponto onde a composição da fase líquida é igual à da fase vapor, em outras palavras, a mistura se comporta como uma substância pura, conforme exemplificado através da Figura 1.

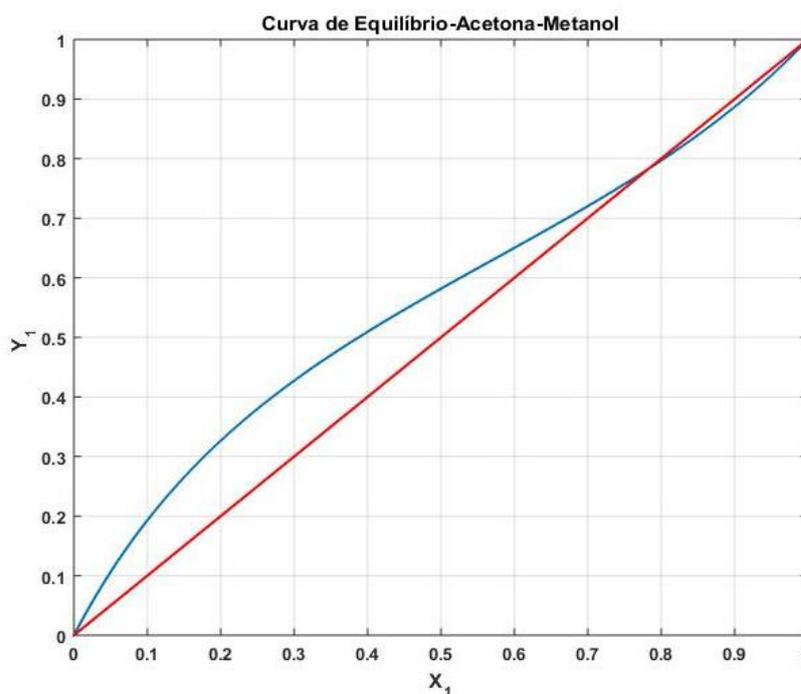


Figura 1 - Gráfico de composição x-y da mistura acetona-metanol

Fonte: Próprio Autor

O comportamento dos azeótropos ocorre devido às interações intermoleculares entre os componentes das misturas, caracterizando um desvio da idealidade, ou seja, desvios em relação à Lei de Raoult, sendo que esses desvios podem ser de natureza positiva ou negativa, dependendo do tipo de força predominante entre as moléculas.

As forças envolvidas nas interações intermoleculares podem ser de caráter atrativo ou repulsivo. É dito que há um desvio positivo em relação à Lei de Raoult se as forças predominantes forem repulsivas, neste caso, o coeficiente de atividade assume valor maior que 1,0, ocorrendo a formação de um azeótropo com ponto de ebulição mínimo e alta pressão parcial. Para valores de coeficiente de atividade menor que a unidade, desvios negativos da lei de Raoult resultam em baixas pressões parciais e na formação de azeótropos de máximo ponto de ebulição. Azeótropos de mínimo ponto de ebulição são mais frequentes (MCKETTA, 1993 *apud* REIS, 2002).

2.2.2 Destilação Extrativa

A destilação extrativa consiste em alterar as volatilidades relativas dos componentes de uma mistura a ser separada através da adição de um terceiro componente, ou seja, um solvente. Este solvente possui um ponto de ebulição elevado, ligeiramente superior ao ponto de ebulição dos componentes a serem separados, o que impossibilita a formação de novos azeótropos no sistema. A utilização do solvente adequado é essencial, uma vez que interfere diretamente na eficiência e viabilidade do processo, e sua escolha se baseia no conhecimento detalhado da mistura a ser separada.

No processo de destilação extrativa convencional são necessárias duas colunas de destilação, na primeira ocorre a interação entre o solvente e a mistura azeotrópica, levando a quebra do azeótropo. Na segunda coluna, ocorre a recuperação do solvente, que é reciclado para alimentar a primeira coluna. O componente mais leve é retirado no topo da coluna e o solvente, junto com o componente mais pesado, seguem para a base de coluna, e são enviados para a segunda coluna para a recuperação do solvente.

O estudo e aplicação desse processo nas indústrias é relativamente recente quando comparado a outros métodos de destilação. Segundo Lee (2000), conforme citado por Mangili & Souza (2016), esse interesse industrial se desenvolveu na Segunda Guerra Mundial, devido à demanda de tolueno de alta pureza, para fabricação de explosivos e de butadieno, para fabricação de borracha sintética.

2.2.3 Destilação por Pressão Variante

Os processos de destilação por balanço de pressão (do inglês, *pressure-swing distillation* (PSD)), consistem em aumentar a diferença de volatilidade relativa entre os componentes da mistura azeotrópica, afim de facilitar a separação. Em casos de misturas homogêneas de azeótropos binários, duas colunas operam em série à pressões distintas e esta diferença de pressão é responsável por deslocar o ponto de azeotropia da mistura, possibilitando a separação.

Esse método pode ser utilizado para misturas de azeótropos de mínimo ou de máximo, cujas composições são sensíveis à pressão. Para o caso de azeótropos de mínimo, as correntes de fundo são retiradas como produto, enquanto para os azeótropos de máximo, o produto desejado é retirado pelo topo da coluna de destilação (LUYBEN, 2008 *apud* MANGILI & SOUZA, 2016).

A variação de pressão para separar misturas azeotrópicas é geralmente empregada para separar misturas como etanol-água, etanol-MEK, THF-água, metanol-acetona, entre outras.

2.3 MODELOS DE ESTÁGIO DE EQUILÍBRIO

Em geral, os modelos que tentam descrever os processos que ocorrem dentro das colunas de destilação se baseiam em alguns conceitos e aproximações, de modo a facilitar a resolução matemática e a análise física dos problemas. Deste modo, os modelos podem ser classificados de duas maneiras, dependendo do seu grau de detalhamento. Se possuem predição da temperatura, das vazões e composições das correntes e da taxa de transferência de calor em cada estágio, são chamados de modelos rigorosos. Se são compostos por uma descrição global da coluna utilizando um menor número de variáveis, baseados em algum tipo de interpolação, são ditos modelos reduzidos (FLETCHER & MORTIN, 2000 *apud* Dantas, 2016).

O simulador de processos COCO, juntamente com o ChemSep, utilizados neste trabalho, usam o modelo rigoroso de estágios de equilíbrio para realizar os cálculos de coluna de destilação. Esse modelo de estágio estacionário é composto por quatro conjuntos de equações básicas, conhecidas como Equações MESH:

- Equações de balanço de massa (M);
- Relações de equilíbrio (E);
- Equações de somatório das composições (S);
- Equações de balanços de energia (H).

As equações MESH podem ser obtidas e entendidas considerando um estágio j qualquer da coluna de destilação e aplicando as expressões para os N estágios que a compõem. Na modelagem matemática a seguir, foi considerado que os estágios são numerados em ordem crescente de cima para baixo. A figura mostra a representação de um estágio de equilíbrio.

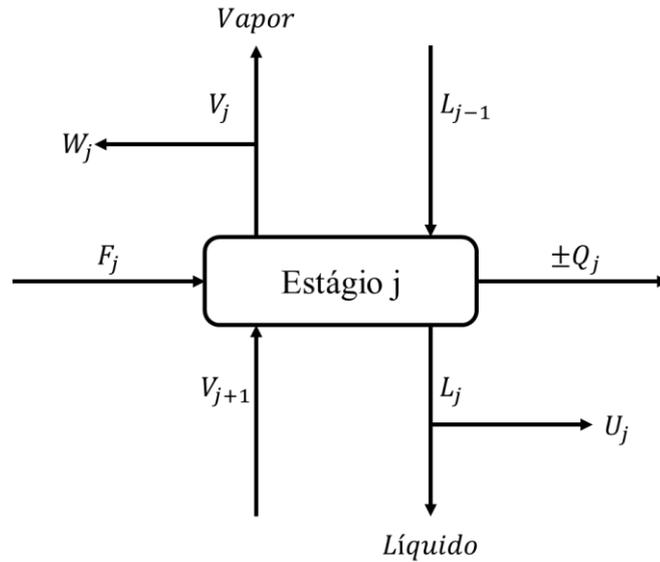


Figura 2 - Esquema de um estágio de equilíbrio utilizado na modelagem matemática

Fonte: Próprio Autor

As correntes representam a alimentação no estágio (F_j); a retirada lateral na fase líquida (U_j) ou na fase vapor (W_j); as correntes líquido e vapor entrando ou deixando o estágio (L_j , V_j , L_{j-1} e V_{j+1}), e a energia que pode estar sendo transferida para o prato ou a partir dele ($-Q$ ou $+Q$, respectivamente).

Para cada corrente entrando ou saindo do estágio j , está associado determinado número de propriedades: vazão (V , L e F), entalpia (h), temperatura (T), pressão (P) e composição (x , y e z).

Equação M: Balanço de massa para o componente i no estágio j .

$$M_{i,j} = L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} + F_jz_{i,j} - (L_j - U_j)x_{i,j} - (V_j - W_j)y_{i,j} = 0 \quad (1)$$

Equação E: Relações de equilíbrio de fases.

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} = 0 \quad (2)$$

Equação S: Somatório das frações molares.

$$(S_y)_j = \sum_{i=1}^c y_{i,j} - 1 = 0 \quad (3)$$

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^c x_{i,j} - 1 = 0 \quad (4)$$

Equação H: Balanço de energia para o componente i no estágio j .

$$H_{i,j} = L_{j-1}h_{L,j-1} + V_{j+1}h_{v,j+1} + F_j h_{F,j} - (L_j - U_j)h_{L,j} - (V_j - W_j)h_{v,j} \pm Q_j = 0 \quad (5)$$

Assim, utilizando as equações MESH e fazendo a análise dos graus de liberdade do sistema, conseguimos modelar uma coluna de destilação de forma rigorosa. Pelo fato dessas equações gerarem um sistema de equações não-lineares, são usados métodos numéricos para obter a resolução do problema.

2.4 MODELOS BASEADOS NO CONCEITO DE COMPOSIÇÃO LOCAL

O desenvolvimento dos modelos termodinâmicos mais modernos que tentam prever o comportamento de soluções líquidas se baseia no conceito de composição local. De acordo com o conceito de composição local, no interior de uma mistura líquida, cada molécula está rodeada por várias outras vizinhas, formando uma célula, onde esta corresponde a uma composição local, calculada em função do tipo de moléculas formadas.

Assim, as composições locais e globais não são iguais, pois no nível microscópico as moléculas estão distribuídas de maneira não-aleatória, interferindo diretamente nas orientações espaciais, tamanhos das moléculas e forças intermoleculares. Wilson (1964) formulou o primeiro modelo baseado no conceito de composição local (AGUIAR, 2009).

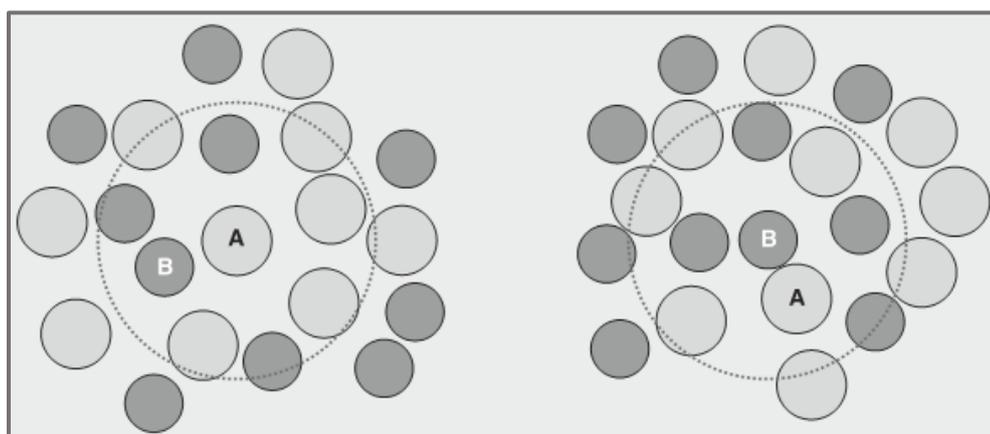


Figura 3 - Esquema do modelo de composição local

Fonte: Azevedo (2011)

Os modelos de composição local são especialmente utilizados para representar a não idealidade da fase líquida presente em uma mistura. Desta forma, o modelo deverá prever corretamente as propriedades da mistura sob determinadas condições e, para isso, o sistema é modelado calculando-se o coeficiente de atividade, que é função da temperatura e da composição.

Existem diversos modelos que utilizam o conceito de composição local, dentre os quais pode-se citar o UNIQUAC, desenvolvido por Abrams & Prausnitz (1975) e o NRTL de Renon e Prausnitz (1968).

2.4.1 Modelo UNIQUAC

De acordo com Aguiar (2009), os primeiros modelos formulados para representar o coeficiente de atividade foram empíricos e propostos por Margules, em 1985, sendo generalizados por Wohl (1946) e estendidos por Redlich & Kister (1948).

O modelo UNIQUAC (Universal Quase-Chemical), desenvolvido por Abrams & Prausnitz (1975), além de se basear no conceito de composição local, também se fundamenta na mecânica estatística. Ele utiliza dois parâmetros binários ajustáveis, podendo ser utilizado tanto para o cálculo de equilíbrio líquido-vapor como para o líquido-líquido-vapor (REIS, 2002). O modelo criado por Abrams & Prausnitz (1975) é uma extensão da teoria quase-química desenvolvida por Guggenheim (1952) para moléculas não-randômicas de misturas contendo componentes de diferentes tamanhos e formas.

O UNIQUAC combina dois efeitos principais das diferenças entre as moléculas constituintes de uma solução: um efeito entrópico e outro entálpico, que correspondem, respectivamente, as diferenças geométricas (tamanho e forma) e as diferenças entre as energias intermoleculares. O modelo resultante é representado por duas contribuições:

- **Combinatorial**, que leva em conta a não idealidade da fase líquida devido às diferenças nos tamanhos e nas formas das moléculas;
- **Residual**, que leva em conta a não idealidade da fase líquida devido às interações ocasionadas pelas diferenças entre as forças intermoleculares.

Matematicamente,

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{G_{combinatorial}^E}{RT} + \frac{G_{residual}^E}{RT} \quad (6)$$

Segundo Aguiar (2009), o UNIQUAC é matematicamente mais complexo que o NRTL e apresenta algumas vantagens:

- Possui somente dois parâmetros ajustáveis por binário;
- Tem uma base teórica melhor, tendo os parâmetros uma menor dependência com a temperatura;
- A concentração primária variável é a fração de área superficial; por isso, o UNIQUAC é aplicável à soluções contendo moléculas pequenas ou grandes, incluindo polímeros.

Contribuição combinatorial

$$\frac{G_{combinatorial}^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + \frac{Z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\phi_i} \right) \quad (7)$$

Assim, o coeficiente de atividade combinatorial do componente i é expresso por

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + \frac{Z}{2} q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\phi_i} \right) + L_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j L_j \quad (8)$$

onde a fração de volume, ϕ_i , e a fração de área, θ_i , são dadas por

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (9)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (10)$$

$$L_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (11)$$

As constantes r_i e q_i são, respectivamente, os parâmetros relativos de volume e de área da molécula. Z é o número de coordenação, representando o número de moléculas vizinhas a considerada, $Z = 10$.

Contribuição residual

$$\frac{G_{residual}^E}{RT} = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (12)$$

O coeficiente de atividade residual do componente i é dado por

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1} \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1} \frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum_{k=1} \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (13)$$

onde τ_{ji} é o parâmetro de interação binário

$$\tau_{ji} = \exp \left(- \frac{\Delta u_{ji}}{RT} \right) = \exp \left(- \frac{a_{ji}}{T} \right) \quad (14)$$

Desta forma, a expressão final para o cálculo do coeficiente de atividade para qualquer componente i numa mistura é obtida pelo somatório das Eq. (24) e Eq. (29):

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = & \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + \frac{Z}{2} q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\phi_i} \right) + L_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_i x_j L_j - q_i \ln \left(\sum_{j=1} \theta_j \tau_{ji} \right) + q_i \\ & - q_i \sum_{j=1} \frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum_{k=1} \theta_k \tau_{kj}} \end{aligned} \quad (15)$$

2.5 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE PROCESSOS QUÍMICOS

Nos últimos anos, as simulações computacionais têm se tornado cada vez mais utilizados para predição e entendimento de diversos modelos e processos químicos industriais, o que contribui diretamente para o desenvolvimento de computadores mais rápidos e potentes. Ademais, as simulações têm se mostrado ferramentas extremamente úteis em projetos e otimizações de vários tipos de processos (RAMIREZ, 1997 *apud* MANGILI & SOUZA, 2016).

De acordo com Chidambaram (2018), simulação é o processo de analisar um processo inteiro ou parte dele, usando as equações do modelo. O objetivo da simulação é encontrar as

condições operacionais ideais, analisando o efeito das variáveis de entrada no desempenho do sistema.

Desta maneira, a simulação de processos é atualmente um dos pilares da engenharia de processos, ajudando a no estudo e análise de novos processos e na otimização de processos conhecidos. Dentre as diversas aplicações dos simuladores, pode-se citar: desenvolvimento de novas estratégias de controle; análises de risco e custo; sintonia de malhas de controle; análise de estabilidade; dimensionamento de equipamentos; estimativas de parâmetros; e treinamento de operadores (MANGILI & SOUZA, 2016).

A modelagem e simulação computacional se destacam especialmente pela praticidade e facilidade para as suas aplicações, sendo a sua maior vantagem o fato de proporcionar a diminuição da necessidade de realizar experimentos práticos e diversas outras atividades, o que consequentemente leva à redução de custos.

Diversos pacotes computacionais foram desenvolvidos pela comunidade científica para suprir a demanda por simulações. Alguns dos softwares mais conhecidos são: Aspen PlusTM, HysysTM, CHEMCADTM, PRO/IITM, CAPE-COCOTM, entre outros.

2.6 O SOFTWARE DE SIMULAÇÃO DE PROCESSOS COCO

Atualmente, existem diversas possibilidades de análise e execução de novos projetos, contudo, entre elas destacam-se a consultoria de equipe de projeto (*expertise*), utilização de dados reais (produção, receita econômica, etc) e simulação computacional. Esta última, em particular, tem sido amplamente utilizada por apresentar menores custos e excelente eficiência na predição de processos reais. Isto é conhecido como Engenharia de Processos Auxiliada por Computadores (do acrônimo em inglês CAPE: “*Computer Aided Process Engineering*”) (TURTON et al., 2009 *apud* MANGILI & SOUZA, 2016).

O simulador de processos COCO é um programa gratuito e de código aberto, que oferece ao usuário uma interface simples e didática. Quando comparado a outros programas comerciais pagos, como o Aspen HysysTM ou PRO/IITM, o COCOTM se destaca especialmente por apresentar bons resultados de simulador exigindo pouco poder de hardware dos computadores. Em alguns casos, o COCO chega a ser até 100 vezes mais leve do que outros simuladores, no que diz respeito ao consumo de memória do disco rígido.

O nome "COCO" significa "CAPE-OPEN to CAPE-OPEN", um padrão de interface que consiste em uma série de especificações para expandir o alcance da aplicação das tecnologias de simulação de processos. Isto garante outra vantagem do COCOTM, que é a possibilidade de

integração com outros programas, à exemplo do ChemSep (programa para simulação de processos de separação), MATLABTM, ExcelTM e SciLabTM, além de permitir aos seus usuários editar o seu código fonte utilizando a linguagem de programação Python.

Neste sentido, ao invés de possuir um determinado pacote computacional próprio, o COCO se comunica com outros programas que ofertam uma determinada ferramenta e o integra na sua interface.

2.7 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS

Em qualquer área de pesquisa, sempre há o interesse de saber quais variáveis são importantes e como elas influenciam algum estudo realizado. Particularmente, em processos industriais, é comum a existência de diversos fatores ou variáveis que afetam a qualidade do produto final. Uma das principais ferramentas utilizadas para realizar análises acerca da natureza das variáveis encontradas em um processo é o planejamento experimental. Através dele, os pesquisadores podem determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho de um determinado processo (CALADO, 2003).

Segundo Button (2005), o planejamento experimental, também conhecido como delineamento experimental, representa um conjunto de ensaios estabelecido com critérios científicos e estatísticos, com o objetivo de determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado sistema ou processo.

Assim, de acordo com Calado (2003), a correta aplicação do planejamento experimental pode fornecer os seguintes resultados:

- Redução da variação do processo e melhor concordância entre os valores nominais obtidos e os valores pretendidos;
- Redução do tempo de processo;
- Redução do custo operacional;
- Melhoria no rendimento do processo.

Algumas das aplicações mais comuns do planejamento de experimentos são:

- Avaliação e comparação de configurações básicas de projeto;
- Avaliação de diferentes materiais;

- Seleção de parâmetros de projeto;
- Determinação de parâmetros de projetos que melhorem o desempenho de produtos.

De acordo com Cavalcanti (2018), para a implementação de um planejamento experimental, a primeira etapa é definir quais são os fatores e as respostas de interesse. Fatores são as variáveis passíveis de controle durante o desenvolvimento de um processo, e as respostas são variáveis resultantes dos processos, que poderão ser ou não afetadas em função da variação dos fatores.

A seguir, serão apresentados dois métodos de análise de dados utilizados neste trabalho.

2.7.1 Planejamento Fatorial

De acordo com Calado (2003), o método de planejamento fatorial é uma técnica bastante utilizada quando se tem duas ou mais variáveis independentes (fatores). Este método pode ser completo ou fracionado. Em um planejamento fatorial completo investigam-se as influências de todas as variáveis experimentais de interesse e os efeitos de interação na resposta. Desta maneira, os planejamentos fatoriais são extremamente úteis para medir os efeitos (ou influências) de uma ou mais variáveis na resposta de um processo (CAVALCANTI, 2018; CALADO, 2003).

Por exemplo, se a combinação de k fatores é investigada em três níveis, um planejamento fatorial consistirá de 3^k experimentos. Neste caso, deseja-se saber a relação entre os níveis do planejamento e o efeito gerado por essa interação, sendo um nível mais alto (+1), um intermediário (0) e um mais baixo (-1). Ele é usado quando se está interessado em detectar curvatura na função de resposta, uma vez que o modelo de regressão é expresso por:

$$Y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \varepsilon \quad (16)$$

Em que Y é a resposta de interesse, β os coeficientes estimados, x os parâmetros e ε o termo de erro associado.

A principal desvantagem do planejamento completo é o grande número de ensaios que devem ser realizados a cada fator adicionado ao estudo.

2.7.2 Metodologia de Superfície de Resposta

Segundo Amaral (2018), a metodologia de superfícies de resposta é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas que são utilizadas para modelar e analisar problemas nos quais a resposta de interesse é influenciada por diversas variáveis, nos quais a resposta deva alcançar um valor ótimo.

Desde a sua formulação, em 1950, por G. E. P. Box, essa técnica vem sendo utilizada amplamente para modelagem de diversos processos industriais, apresentando bons resultados. Uma superfície de resposta é a representação geométrica obtida quando uma variável é plotada como uma função de dois ou mais fatores quantitativos. Desta forma, a análise de uma superfície de resposta é feita em termos de uma superfície ajustada. Se tal superfície é adequada, sua análise será aproximadamente equivalente a análise da superfície real (CAVALCANTI, 2018; AMARAL et al., 2018).

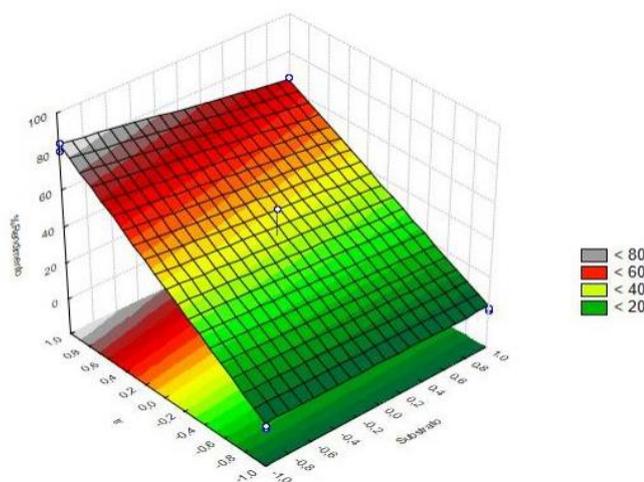


Figura 4 - Exemplo de superfície de resposta de um planejamento fatorial

Fonte: Extraído do Statistica™.

2.8 AVALIAÇÃO ECONÔMICA

Existem diversos métodos utilizados para realizar avaliações econômicas em plantas químicas, seja para novos processos ou algum já existentes. A escolha do método a ser aplicado irá depender, entre outras coisas, do tempo de execução do projeto, requerendo cálculos mais precisos em relação a sua rentabilidade. Contudo, em todos os casos, várias hipóteses são

adotadas na aplicação desses métodos, limitando a exatidão dessas suposições. Os métodos *shortcut* desenvolvidos por Douglas (1988) e Turton et al. (2003) são os mais confiáveis para estimar os custos de uma planta química por apresentarem elevada quantidade de dados de custos dos equipamentos disponíveis na elaboração das correlações (CORDEIRO, 2016).

O presente trabalho utilizou o cálculo do Custo Anual Total (TAC), definido como o custo com capital dividido pelo tempo necessário para recuperar o investimento (*payback*), somado com os custos operacionais (custos com utilidades), para realizar a avaliação econômica dos processos de destilação estudados, adotando as equações conforme descrito por Sun (2014) e Luyben (2013). Os custos operacionais são expressos em unidades da moeda considerada (real, dólar, euro etc.) por unidade de tempo, e os de capital, são expressos em unidade da moeda considerada. Como são expressos em diferentes unidades, eles devem ter os métodos de cálculos combinados em critérios econômicos significativos (CORDEIRO, 2016).

Desta forma, o TAC calculado conforma a Equação (17).

$$TAC = \frac{\text{Custo de capital (TIC)}}{\text{Payback}} + \text{Custo operacional (TOC)} \quad (17)$$

Geralmente, os cálculos TAC utilizam o *payback* de 3 a 5 anos para indústrias de médio porte. Neste trabalho, foi usado um valor de *payback* de 3 anos, valor padrão usado pelo simulador COCO®.

2.8.1 Custo Capital (TIC)

De acordo com Dantas (2016), para projetos conceituais, o custo de capital é estimado utilizando correlações de custo de equipamentos, devido à necessidade de uma abordagem mais rápida e simplificada. Nestas correlações, o preço do equipamento está relacionado ao tipo de dispositivo, desconsiderando detalhes específicos do equipamento.

Na fase conceitual do projeto, normalmente, os custos relacionados a equipamentos menores, como bombas e válvulas, são desconsiderados no cálculo do TIC, uma vez que esses custos não são significantes quando comparados aos da coluna de destilação e seus componentes. As principais peças de equipamentos em um sistema de destilação são as colunas e os trocadores de calor (condensadores e refeedores) (Luyben, 2016).

Geralmente, os sistemas de destilação possuem, em cada coluna, dois trocadores de calor: um condensador e um refeedor), como no caso do processo de destilação extrativa

convencional estudado neste trabalho. No caso da destilação por pressão variante, a principal diferença de componentes do sistema é a inclusão de uma bomba, responsável por elevar a pressão da segunda coluna. Mas, como já discutido anteriormente, o custo da bomba será desconsiderado para o cálculo do TAC. É importante ressaltar que no caso da destilação extrativa convencional é usado um trocador de calor para resfriar a corrente de reciclo para a primeira coluna e, na configuração CS+, também é usado um trocador para promover a integração térmica da planta. Deste modo, os custos desses equipamentos serão contabilizados no cálculo do TAC.

No caso da coluna de destilação, é necessário contabilizar os custos referentes ao seu casco, seus pratos e trocadores de calor. O custo da carcaça é calculado a partir da altura e diâmetro da coluna, sendo estes fornecidos pelo simulador ChemSep. A altura é determinada a partir do número de estágios (N_T), excluindo condensador e refeedor, considerando um espaçamento de 0,6096 m entre os pratos, sendo conveniente adicionar 20% referente aos espaços extremos da coluna, que não possuem pratos (Luyben, 2016). Assim, a altura da coluna é determinada pela Equação (18).

$$L_C = 1,2(N_T - 2)(0,6096) \quad (18)$$

A partir dessas informações, o custo da carcaça da coluna pode ser calculado conforme a Equação (19).

$$\text{Custo da carcaça} = 937,636 \frac{M\&S}{208} D_C^{1,066} L_C^{0,802} (2,18 + F_C) \quad (19)$$

Onde,

- M&S (Índice de Marshall & Swift) é utilizado para correções inflacionárias;
- O parâmetro F_C , neste caso, é composto por dois termos, sendo $F_C = F_m \times F_P$.

O fator F_P expressa uma correção nos custos devido a variação de pressão. Para pressões abaixo de 3,40 atm, o valor desta variável é considerado igual a 1. O fator F_m consiste em uma correção de custo para o material utilizado na fabricação do casco. Para o aço carbono $F_m = 1$.

Os custos dos pratos da coluna também foram considerados no cálculo do TAC, é pode ser estimado de acordo com a Eq. (20).

$$\text{Custo dos pratos} = 97,243 \frac{M\&S}{208} D_C^{1,55} h_T F_C \quad (20)$$

Em que,

- h_T expressa o valor da altura da coluna sem os 20% adicionais referentes ao espaçamento dos extremos, $h_T = 0,6096(N_T - 2)$;
- No caso dos pratos da coluna, F_C é representado de outra forma, consistindo de três termos: $F_C = F_S + F_T + F_m$.

Como descrito por Dantas (2016), o parâmetro F_S é um fator de correção baseado no espaçamento entre os pratos, para um espaçamento padrão (0,6096 m) esse é considerado igual a 1. O fator F_T baseia-se no tipo de prato utilizado na coluna, para o tipo *bubble cap* adota-se um valor de 1,8. Já o parâmetro F_m , está relacionado ao tipo de material do prato, sendo seu valor igual a 1 quando aço carbono é utilizado.

Para calcular os custos relacionados aos trocadores de calor, é necessário calcular a área de troca térmica. O simulador ChemSep nos fornece o valor da carga térmica. Desta forma, a área desses equipamentos é determinada a partir da Equação (21).

$$A_{HE} = \frac{Q}{U \Delta T_{ML}} \quad (21)$$

Na qual,

- Q é a carga térmica do trocador de calor, em kW, podendo ser expresso tanto para os condensadores (Q_C) quanto para o refervedores (Q_R);
- U é o coeficiente global de transferência térmica, em kW/m²K. Os valores adotados para U foram 0,852 kW/m²K e 0,568 kW/m²K para os condensadores e refervedores, respectivamente;
- ΔT_{ML} é a diferença de temperatura média logarítmica entre os fluidos, em K.

Com os cálculos das áreas de troca térmica, é possível estimar o custo de aquisição para cada trocador de calor da planta química, utilizando a Equação (22).

$$\text{Custo do trocador de calor} = 474,688 \frac{M\&S}{280} A_{HE}^{0,65} (2,29 + F_C) \quad (22)$$

Na equação acima, $F_C = (F_d + F_p) \times F_m$. Onde o fator de correção F_d está baseado no *design* do trocador de calor, para o tipo *Kettle* esse valor é de 1,35. O parâmetro F_p é o fator de correção relacionado a pressão, assume valor de 0 para pressões de até 10,21 atm. Já F_m representa um fator de correção para o material, para o aço carbono, seu valor é igual a 1.

O simulador ChemSep fornece todos os resultados para os cálculos de estimativa de custos da coluna de destilação. O índice de M&S utilizado foi de 1400, valor padrão do *software*.

2.8.2 Custo Operacional (TOC)

Os custos operacionais consistem em três componentes principais, sendo eles a matérias-primas, as utilidades e o tratamento de resíduos. Neste trabalho, foram contabilizados apenas os custos referentes apenas às utilidades.

Para o cálculo das utilidades, apenas o vapor foi considerado, devido ao fato de possuir um elevado valor agregado quando comparado com as demais utilidades como energia elétrica, fluidos de resfriamento, água de processamento, etc. O custo de utilidades referentes à bomba foi desconsiderado, assim como o custo de reposição do solvente na corrente de *makeup*, devido a sua baixa vazão.

Para a operação do refeedor, é necessário fornecer um vapor com uma determinada qualidade, que dependerá da diferença de temperatura do vapor e a do fluido do processo. Desta forma, a temperatura na base da coluna foi o fator determinante para o vapor requerido. O preço do vapor está relacionado diretamente com a localização da planta química e com o tempo, pois sofre variações.

A Tabela 3 mostra as especificações de pressão e temperatura de algumas utilidades.

Tabela 3 - Especificações das utilidades

Utilidade	Especificações (P, T)	Preço (\$/GJ)
Vapor de baixa pressão	6 bar 87 psia; 160 °C 433 K	7,78
Vapor de média pressão	11 bar 160 psia; 184 °C 457 K	8,22
Vapor de alta pressão	42 bar 611 psia; 254 °C 527 K	9,88

Fonte: Luyben (2013)

Obviamente, os valores das utilidades descritos na Tabela 3 variaram ao longo dos anos desde que foram reportados por Luyben (2013).

O custo de operação de cada refervedor é então calculado utilizando um tempo ininterrupto de 8160 horas/ano considerado no padrão do simulador ChemSep.

3 METODOLOGIA

Esta seção destina-se a apresentar, de maneira detalhada, os processos estudados neste trabalho. Ou seja, as plantas de processos de separação da mistura acetona-metanol simuladas no *software* COCO™. São detalhadas as especificações das correntes do processo, os equipamentos e condições operacionais.

Para as simulações das plantas, foi utilizado o modelo termodinâmico UNIQUAC. Foram analisados dois métodos de separação: destilação por pressão variante (PSD) e destilação extrativa (CS).

As plantas para a destilação por balanço de pressão (PSD) e destilação extrativa convencional (CS) estudadas neste trabalho foram baseadas nos fluxogramas propostos por Luyben (2008). O autor Luyben realizou suas simulações no *software* Aspen Plus™, da AspenTech™.

A seguir, serão descritas as plantas de destilação sem otimização. Reproduzindo apenas as simulações realizadas pelo autor Luyben (2008).

3.1 DESTILAÇÃO POR BALANÇO DE PRESSÃO (PSD)

O processo de destilação por pressão variante estudado baseou-se na planta proposta por Luyben (2008), cujo fluxograma é mostrado na Figura 5.

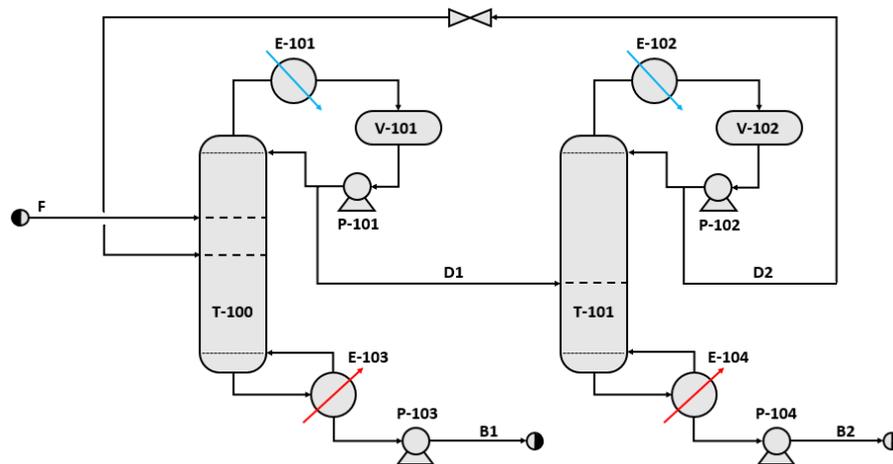


Figura 5 - Planta de destilação por balanço de pressão

Fonte: Adaptado de Luyben (2008).

A coluna de metanol (T-100) é alimentada pela corrente F. A corrente de destilado (D1) é encaminhada para a coluna T-101 e o produto é retirado pelo fundo da coluna através da

corrente B1, contendo cerca de 99,5% de metanol. Na segunda coluna, o produto é removido pela base, na corrente B2, contendo cerca de 99,4 % de acetona. Enquanto o destilado (corrente D2) é reciclado para a primeira coluna.

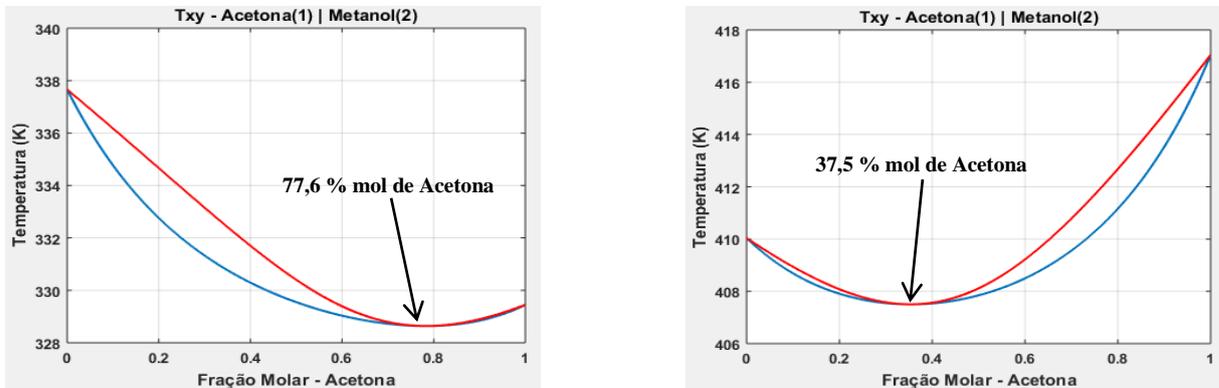


Figura 6 - Diagramas Txy para acetona - metanol em 1 e 10 atm.

Fonte: Próprio Autor

A partir da Figura 6, pode-se observar o efeito que o aumento de pressão causa ao ponto de azeotropia na mistura acetona-metanol. A imagem da esquerda, mostra o diagrama Txy quando a mistura está submetida a uma pressão de 1 atm, enquanto a da direita é para a 10 atm. Percebe-se que o ponto do azeótropo é significativamente deslocado. Desta maneira, quando a mistura entra na segunda coluna de destilação, a qual opera a 10 atm, é possível separar a mistura e obter a acetona com pureza acima de 80%.

3.1.1 Especificações da Coluna de Metanol (T-100)

A coluna de metanol (T-100) possui 52 estágios, sendo um condensador total (E-101), um refeedor (E-103) e 50 pratos. A alimentação da coluna é realizada pela corrente F no estágio 37, com vazão de 540 kmol/h, cuja composição molar consiste em 50% de acetona e 50% de metanol a 320 K e pressão de 1 atm. O destilado que sai da coluna T-101 (corrente D2) também alimenta a coluna de metanol, mais especificamente, no estágio 42, contendo 47,71% de metanol e uma vazão de 228,85 kmol/h a 328,88 K.

O produto desejado na coluna T-100, o metanol, é retirado pelo fundo da mesma a uma vazão de 269,73 kmol/h. A corrente de produto, B1, sai a cerca de 337,10 K, contendo cerca de 99,5% de metanol. O destilado desta coluna, cuja vazão é de 499,12 kmol/h, contém cerca de 77,8% de acetona. O diâmetro da coluna T-100 é de 3,4 m e foi considerada sem queda de pressão.

3.1.2 Especificações da Coluna de Acetona (T-101)

A coluna de acetona (T-101), opera a 10 atm e possui 62 estágios, sendo um condensador total (E-102), um refeedor (E-104) e 60 pratos, com 100% de eficiência cada. A alimentação desta coluna é feita no estágio 41 pelo destilado que sai da coluna T-100, a corrente D1, com vazão de 499,12 kmol/h e contendo 77,8% de acetona. O produto de interesse, acetona com 99,4% de pureza, é retirado pelo fundo da coluna a uma vazão de 270,27 kmol/h e temperatura de 408,40 K. O destilado, corrente D2, contendo 52,28 % de acetona, é reciclado para a coluna T-100 a uma vazão de 228,85 kmol/h.

O diâmetro da coluna T-101 é de 2,3 m e foi considerada sem queda de pressão.

3.1.3 Simulação Computacional da Planta de Destilação por Balanço de Pressão

Para a simulação da planta foram especificados os mesmos valores para os principais parâmetros que Luyben (2008) usou em seu trabalho. Portanto, foram especificados os mesmos valores para corrente de alimentação da coluna T-100, como composição, temperatura, pressão, vazão, razão de refluxo, eficiência dos estágios e modelo termodinâmico.

A Figura 7 mostra o fluxograma do processo simulado no *software* COCO.

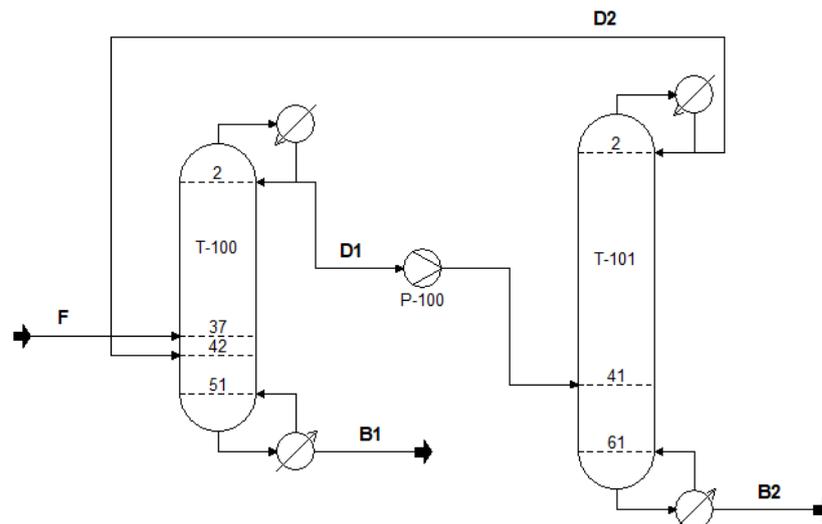


Figura 7 - Planta de destilação por balanço de pressão simulada no software COCO

Fonte: Extraído do COCO Simulator

Diferentemente do fluxograma mostrado na Figura 8, a Figura 7 não apresenta as bombas P-101, P-102, P-103 e P-104, a válvula ou os vasos V-101 e V-102. Isso ocorre porque esses equipamentos são computados internamente pelo simulador, como parte das colunas de destilação, assim, não aparecendo explicitamente. Mas, a inserção da bomba P-100 é importante para elevar a pressão da corrente D1 a 10 atm, pressão de operação da coluna T-101.

3.2 DESTILAÇÃO EXTRATIVA CONVENCIONAL (CS)

As plantas do processo de destilação extrativa foram baseadas no trabalho de Luyben (2008), na configuração convencional (CS), foram especificados os parâmetros usados na planta de destilação por pressão variante, retirados do artigo do Luyben (2008), afim de comparar os resultados.

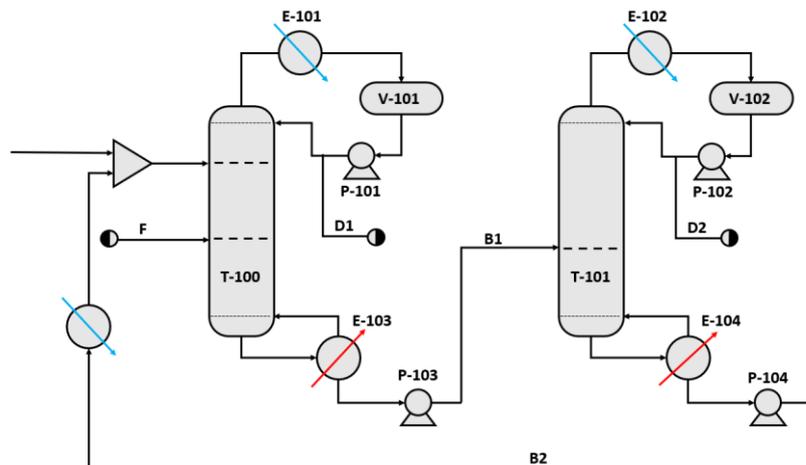


Figura 8 - Planta de destilação extrativa convencional (CS)

Fonte: Adaptado de Luyben (2008)

As plantas de destilação extrativa usam um terceiro componente para deslocar o ponto de azeotropia da mistura acetona-metanol, afim de obter os componentes com grau de pureza elevado. Nestas plantas, a coluna T-100 é alimentada pela corrente F. O destilado da primeira coluna, corrente D1, é removido pelo topo contendo 97,41% de acetona. Enquanto a corrente B1, retirada pelo fundo, é encaminhada para a coluna T-101. O produto da coluna T-101, o

destilado, contém 99,77% de metanol. A corrente de fundo, B2, é resfriada e recirculada para a coluna T-100, onde é misturada a uma corrente *makeup* de solvente (água).

É importante ressaltar que a integração térmica utilizada nessa planta é realizada através de um trocador de calor usado para aquecer a corrente F, mediante a troca de calor com a corrente B2, que é recirculada para a coluna T-100.

3.2.1 Especificações da Coluna de Acetona (T-100)

A coluna de acetona possui 55 pratos, um condensador total (E-101) e um refeedor (E-103). A coluna opera a 1 atm e tem um diâmetro de 2,79 m. A coluna T-100 é alimentada no estágio 40 pela corrente F a 540 kmol/h, cuja composição molar é 50% acetona e 50% metanol. A coluna opera com razão de refluxo igual a 3,44. A coluna de acetona também é alimentada no estágio 25 pela corrente de solvente, que resulta da mistura da corrente B2, proveniente da coluna T-101 e da corrente de *makeup*.

O produto de interesse da coluna T-100, acetona a 97,41% de pureza, é removido pelo topo da coluna através da corrente D1 a uma vazão de 277,2 kmol/h, cuja temperatura é de 328,32 K. A corrente B1, contendo 80,21% de água e 19,78% de metanol, é enviada para a segunda coluna a uma vazão de 1362,83 kmol/h com temperatura de 354,53 K.

3.2.2 Especificações da Coluna de Metanol

A coluna T-101 é composta por 24 pratos, um refeedor (E-104) e um condensador total (E-102). Sua alimentação é realizada no estágio 14 pela da corrente B1, que sai da base da coluna de acetona, a cerca de 354,53 K e vazão de 1362,83 kmol/h. O destilado, corrente D2, é removido a uma taxa de 264,82 kmol/h, contendo cerca de 99,77% de metanol. Esta coluna opera com razão de refluxo igual a 1.61 e sem queda de pressão. O produto de fundo, corrente B2, contendo 99,5% de água e 0,5% de metanol, é recirculada para a coluna T-100 a uma vazão de 1098 kmol/h, onde é combinada com a corrente de *makeup* para alimentar a coluna de acetona. Esta coluna possui diâmetro de 1,86 m e opera a pressão atmosférica.

3.2.3 Simulação Computacional das Plantas de Destilação Extrativa

Nas simulações realizadas neste trabalho, foram utilizados os mesmos parâmetros reportados por Luyben (2008). Portanto, foram especificados os mesmos valores para corrente

de alimentação da coluna T-100, como composição, temperatura, pressão, vazão, razão de refluxo, eficiência dos estágios e modelo termodinâmico.

A Figura 11 mostra o fluxograma da planta de destilação extrativa simulada no software COCO.

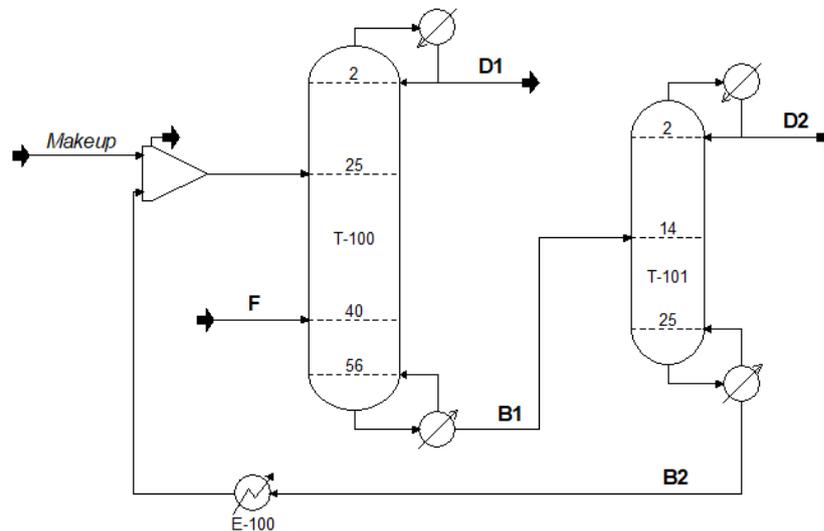


Figura 9 - Planta de destilação extrativa convencional simulada no COCO

Fonte: Extraído do COCO Simulator

Inicialmente, foram feitas essas simulações abordadas nesta seção usando os dados fornecidos por Luyben (2008). Contudo, alguns valores obtidos diferiram um pouco em relação aos apresentados por Luyben (2008). Isso pode ter ocorrido por ter sido utilizados simuladores diferentes.

As simulações, utilizando os parâmetros descritos nos itens anteriores, foram consideradas apenas como ponto de partida. Nas próximas seções, são realizadas as otimizações das plantas via planejamento fatorial, e então, os resultados serão comparados aos obtidos por Luyben (2008). Com isso, a partir das plantas otimizadas, serão realizados os cálculos de consumo de energia e análise econômica.

3.3 SIMPLIFICAÇÕES ADOTADAS PARA OS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO

Como sabemos, ao realizar modelagens e simulações, utilizamos várias simplificações e aproximações de modo a facilitar os cálculos e resoluções de problemas. Neste trabalho, foram

consideradas algumas hipóteses para simular as plantas estudadas. As principais simplificações referentes às condições operacionais dos processos são descritas a seguir:

- Todas as plantas operam em estado estacionário;
- Não há perda de carga nas correntes ou equipamentos;
- Todos os refeedores das plantas estudadas utilizam vapor como forma de energia;
- O vapor é considerado 100% água (tratada e aquecida), gerado por uma caldeira (na área de utilidades) com eficiência de 80%, via queima do gás natural (SEIDER et al., 2008 *apud* MANGILI & SOUZA, 2016).

3.4 OTIMIZAÇÃO DAS PLANTAS DE DESTILAÇÃO

A otimização das plantas de destilação por pressão variante e destilação extrativa foram realizadas a partir de planejamento fatorial e superfície de resposta. Para isso, partiu-se de configurações propostas pelo autor Luyben (2008). Assim, foram feitas simulações iniciais, afim de obter resultados preliminares e servir como base para a correta compreensão e análise dos fluxogramas estudados.

Vale ressaltar a importância de fazer as simulações baseadas em trabalhos de autores renomados no estudo de processos de destilação. A partir desse ponto, o presente trabalho procurou avaliar melhorias no fluxograma proposto por Luyben (2008), procurando, variando e analisando as possíveis variáveis e parâmetros que mais influenciariam os processos de destilação estudados.

Partindo dos principais objetivos deste trabalho, ou seja, realizar cálculos de consumo energético da planta e análises econômicas (TAC, TIC, TOC), para realizar a otimização das plantas de destilação, foram estudadas as seguintes variáveis:

Destilação por pressão variante

- Estágio de alimentação da mistura azeotrópica na coluna T-100;
- Estágio de alimentação da coluna T-101;
- Razão de refluxo de ambas colunas;
- Número de estágios de ambas colunas.

Destilação extrativa

- Estágio de alimentação da mistura azeotrópica na coluna T-100;
- Estágio de alimentação do solvente na coluna T-100;
- Razão de refluxo de ambas colunas;
- Número de estágios de ambas colunas.

Em todos os casos, como resposta para o planejamento fatorial, foram analisados os consumos de energia em cada planta.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, serão apresentados os principais resultados obtidos a partir das simulações das plantas de separação da mistura acetona-metanol tanto por destilação por balanço de pressão e destilação extrativa. A partir dos resultados foram realizados planejamentos fatoriais com o objetivo de otimizar as plantas, obtendo a configuração que requer menos energia e, conseqüentemente, possui o menor valor para a produção dos produtos de interesse.

4.1 PRIMEIRA SIMULAÇÃO

Inicialmente, foi realizada a simulação de ambas as plantas utilizando os parâmetros reportados por Luyben (2008). Desta maneira, foram obtidos alguns resultados que puderam ser usados como base para avaliar o desempenho das demais simulações que objetivaram obter a melhor configuração para os processos estudados.

4.1.1 Destilação por Balanço de Pressão (PSD)

A seguir, a Tabela 4 mostra os principais parâmetros da planta não otimizada, ou seja, a primeira simulação para o processo de destilação por pressão variante.

Tabela 4 - Valores das variáveis da planta não-otimizada (PSD)

Variável	T-100	T-101
Vazão da alimentação (kmol/h)	540	499,12
Composição da alimentação (acetona/metanol)	0,5 / 0,5	0,777 / 0,223
Composição do topo (acetona/metanol)	0,777 / 0,223	0,523 / 0,477
Composição da base (acetona/metanol)	0,005 / 0,995	0,994 / 0,006
Número de estágios	52	62
Pressão da coluna (atm)	1	10
Razão de refluxo	2,84	3,11
Prato de alimentação	37	41
Prato de alimentação do reciclo	42	-
Carga térmica do refeedor (MW) ^a	15,805	8,2056
TAC (US\$) ^b	1.241,000,00	1.885,000,00

Fonte: Autor

^{a, b} Fornecidos pelo simulador.

4.1.2 Destilação Extrativa (CS)

A seguir, a Tabela 5 mostra os principais parâmetros da planta não otimizada, ou seja, a primeira simulação para o processo de destilação extrativa.

Tabela 5 - Valores das variáveis da planta não-otimizada (CS)

Variável	T-100	T-101
Vazão da alimentação (kmol/h)	540	1362,83
Composição da alimentação (acetona/metanol/água)	0,5 / 0,5 / 0	0 / 0,198 / 0,802
Composição do topo (acetona/metanol/água)	0,974 / 0,020 / 0,006	0 / 0,997 / 0,003
Composição da base (acetona/metanol/água)	0 / 0,198 / 0,802	0 / 0,005 / 0,995
Número de estágios	57	26
Pressão da coluna (atm)	1	1
Razão de refluxo	3,44	1,61
Prato de alimentação	40	14
Prato de alimentação do reciclo	25	-
Carga térmica do refeedor (MW) ^a	12,242	7,0707
TAC (US\$) ^b	2.345,000,00	1.392,000,00

Fonte: Autor

^{a, b} Fornecidos pelo simulador.

Os valores de consumo energético e custo anual total foram retirados diretamente dos *outputs* fornecidos pelo simulador, que por sua vez realiza os cálculos baseados nas equações descritas na seção 2.8, adotando os seguintes parâmetros:

- Material da coluna: aço carbono;
- Tipo de prato: Perfurado;
- Tempo de atividade do equipamento em h/ano: 8.160;
- Índice de M&S: 1400
- Preço do combustível para aquecimento do refeedor: US\$ 8,00/GJ;
- Payback de 3 anos foi utilizado para o cálculo do TAC.

4.2 PLANEJAMENTO FATORIAL

Os planejamentos fatoriais realizados foram essenciais para a obtenção dos principais resultados, uma vez que essa etapa visou a otimização das plantas estudadas encontrando as

configurações que requerem menos energia. Para gerar os planejamentos fatoriais foram consideradas as seguintes variáveis e seus respectivos valores:

Tabela 6 - Valores das variáveis do planejamento fatorial

VARIÁVEIS	PLANTA	
	Balanco de Pressão	Extrativa
Número total de estágios		
T-100	47, 52, 57	52, 57, 62
T-101	55, 61, 67	26, 28, 30
Estágio de Alimentação		
T-100	34, 37, 40	F: 37, 40, 43; S: 22, 25, 28
T-101	39, 41, 43	-
Razão de Refluxo		
T-100	1, 2, 3	2,4, 3, 3,6
T-101	2, 2.8, 3.6	1,4, 1,7, 2

Fonte: Autor

F: azeótropo; S: solvente

Para ambas as plantas estudadas, foram realizados planejamentos fatoriais 2^6 completos, com um ponto central. Desta forma, cada planta foi simulada 65 vezes, usando as diferentes combinações de valores das variáveis analisadas. Como resposta para o planejamento fatorial, foram considerados as cargas térmicas dos refeedores das colunas e o cálculo do Custo Anual Total (TAC) das duas colunas somado em cada planta.

Geralmente, os custos dos equipamentos menores, como bombas e válvulas, são desconsiderados no cálculo do TIC e, conseqüentemente, no TAC, uma vez que esses custos não são significantes quando comparados aos da coluna de destilação e seus componentes, responsável pela maior parte do consumo energético das plantas. Desta forma, o presente trabalho levou em consideração apenas os custos relacionados às colunas de destilação e seus trocadores de calor.

Todos os planejamentos fatoriais foram feitos utilizando o *software* Statistica® e as tabelas com os valores dos experimentos podem ser consultadas no Apêndice A.

4.3 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

As análises estatísticas podem ser usadas para organizar, prever tendências ou explorar a relação entre os dados do modelo proposto para resolver um determinado fenômeno ou problema particular. No presente trabalho, a análise estatística básica foi utilizada para verificar

a influência de determinadas variáveis em um processo específico, assim, aplicando algumas técnicas como planejamento fatorial, foi possível identificar essas variáveis. As principais análises foram feitas através de métodos gráficos, como o diagrama de Pareto e superfícies de resposta.

4.3.1 Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados

Este método, mostra os valores absolutos dos efeitos padronizados desde o maior até o menor efeito. Os efeitos padronizados são estatísticas t que testam a hipótese nula de que o efeito é zero. O gráfico também traça uma linha de referência para indicar quais efeitos são estatisticamente significativos.

Para todas as análises realizadas, foi considerado um nível de significância estatística de 0,05.

4.3.1.1 Destilação por Balanço de Pressão

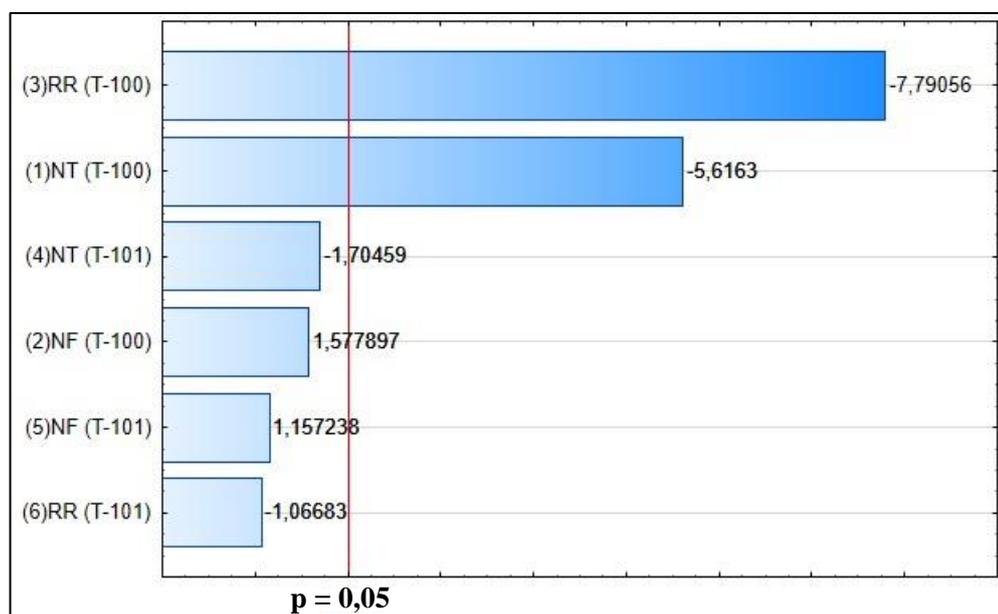


Figura 10 - Gráfico de Pareto planta PSD (TAC como resposta)

Fonte: Autor (Extraído do *software* Statistica®)

A Figura 10 mostra os efeitos principais das variáveis selecionadas para o planejamento fatorial em relação ao Custo Anual Total (TAC) assumindo um índice de confiança de 95%. Pode-se perceber que apenas as variáveis RR(T-100), razão de refluxo e NT (T-100), número

total de estágios, são estatisticamente significativas para o planejamento fatorial realizado. Ou seja, entre as variáveis selecionadas, essas são as que mais influenciam o processo.

4.3.1.2 Destilação Extrativa

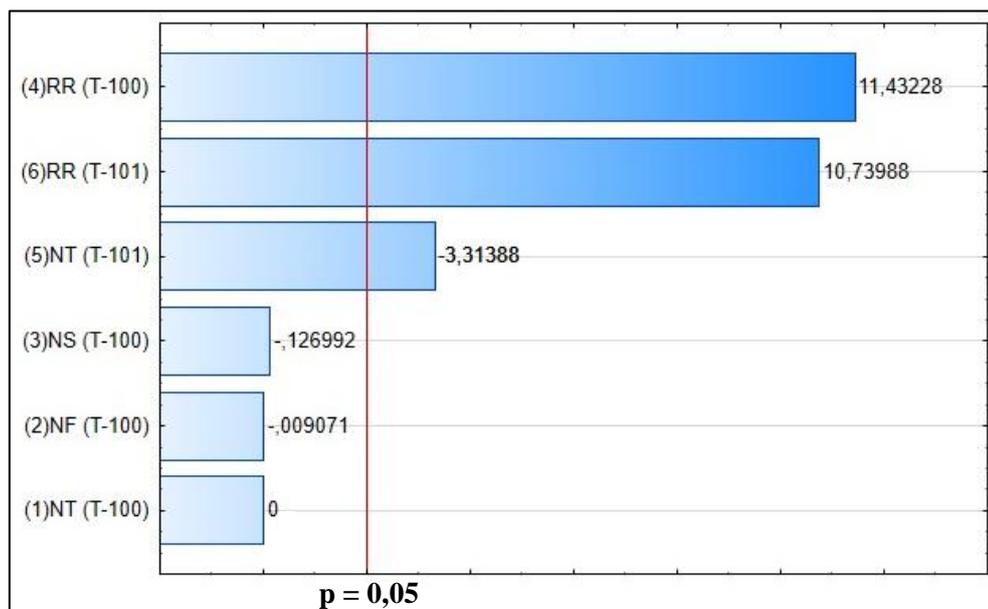


Figura 11 - Gráfico de Pareto planta CS (TAC como resposta)

Fonte: Autor (Extraído do *software* Statistica®)

Para o processo de destilação extrativa, existem quatro variáveis que exercem influência significativa, respectivamente e, em ordem decrescente, são: RR (T-100), RR (T-101) e NT (T-101).

4.3.2 Superfícies de Resposta

Esta metodologia reúne um conjunto de técnicas estatísticas que permitem visualizar a influência de determinadas variáveis sobre uma resposta analisada.

Abaixo, pode-se observar as superfícies de resposta geradas com os dados analisados no planejamento fatorial das variáveis mais influentes para ambas as plantas estudadas no presente trabalho.

4.3.2.1 Destilação por Balanço de Pressão

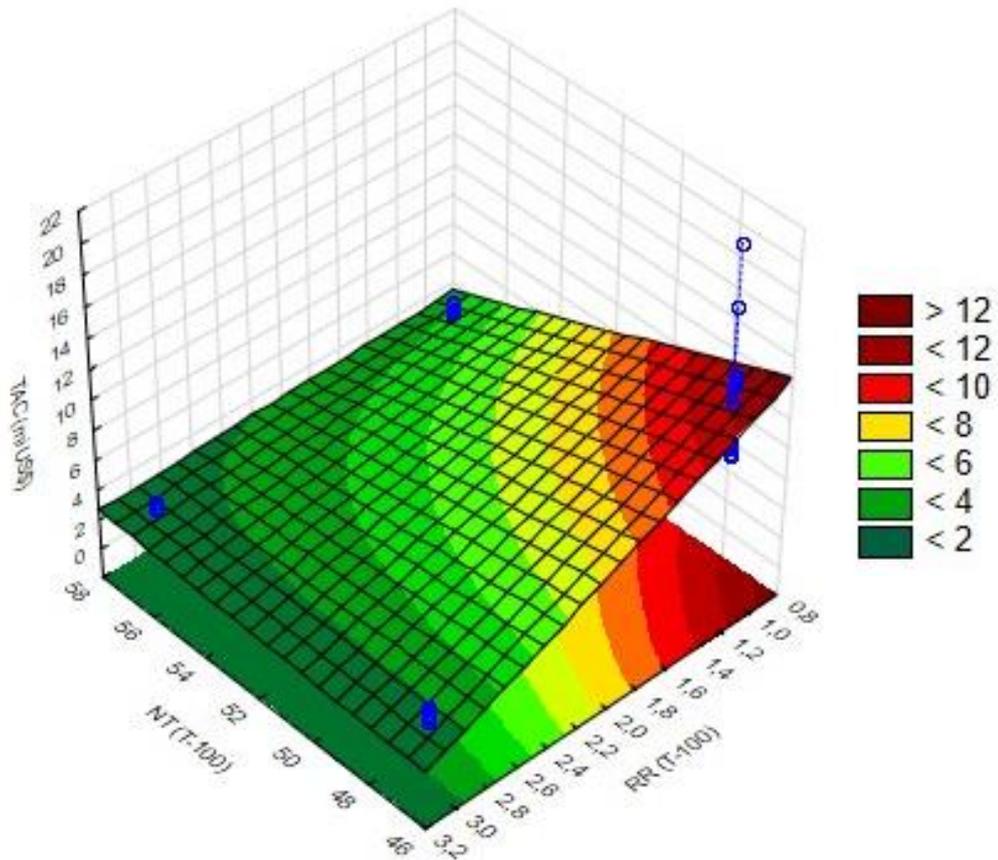


Figura 12 - Superfície de resposta para as variáveis TAC vs NT (T-100); RR (T-100)

Fonte: Autor (Extraído do *software* Statistica®)

Para o caso da planta de destilação por pressão variante, o TAC é minimizado (objetivo) quando a razão de refluxo da coluna T-100 é máxima (RR T-100) e o número total de estágio da coluna T-100 (NT T-100) é mínimo.

4.3.2.2 Destilação Extrativa

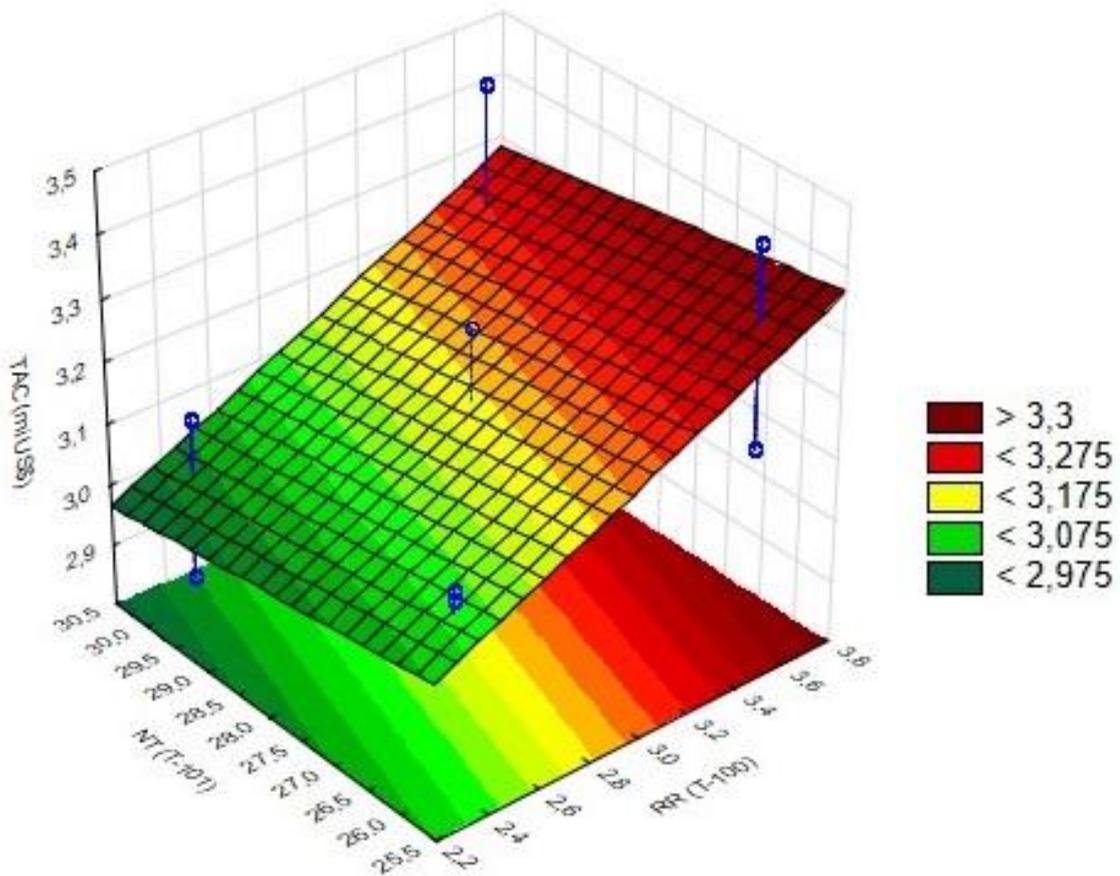


Figura 13 - Superfície de resposta para as variáveis TAC vs NT (T-101); RR (T-100)

Fonte: Autor (Extraído do *software* Statistica®)

Para a planta de destilação extrativa, o TAC é minimizado quando a razão de refluxo da coluna T-100 é máxima (RR T-100) é mínima e o número total de estágio da coluna T-101 (NT T-101) também é mínimo.

As superfícies de resposta tornam as análises muito mais simples e rápidas, permitindo que visualizemos claramente quais são as melhores combinações entre os valores das variáveis que maximizam ou minimizam uma determinada resposta que está sendo estudada.

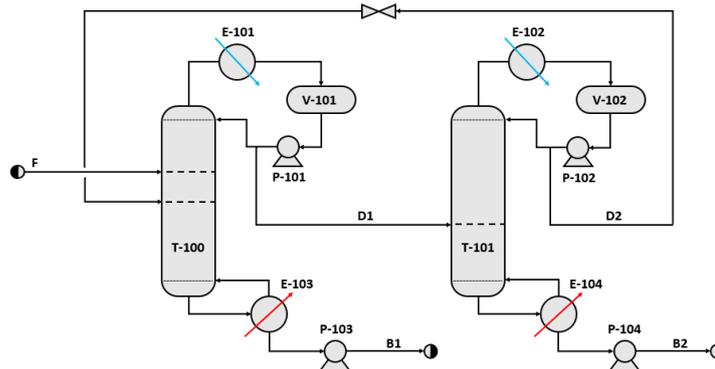
Nos casos acima, os dois gráficos apresentam o Custo Anual Total (TAC) como a variável resposta no eixo z (vertical).

4.4 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO

O presente trabalho buscou simular e otimizar o processo de destilação de separação da mistura acetona-metanol e realizar a otimização do processo via planejamento fatorial, analisando o custo das plantas como resposta. Assim, a planta que apresentasse o menor TAC, seria a otimizada. Foram simuladas várias configurações para as plantas estudadas, tanto por balanço de pressão, quanto por destilação extrativa, e o planejamento fatorial mostrou que, dentre as variáveis e valores estudados, a configuração que mais minimiza o custo anual total (TAC) foram as seguintes:

Tabela 7 - Melhor configuração da planta PSD.

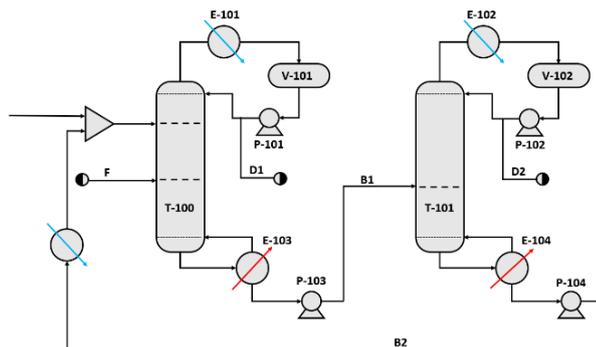
PLANTA DE DESTILAÇÃO POR PRESSÃO VARIANTE					
NT (T-100)	NF (T-100)	RR (T-100)	NT (T-101)	NF (T-101)	RR (T-101)
57	40	3	67	39	3,6



A configuração acima, para a planta de destilação por pressão variante, resulta em um gasto energético, QR, de 23,3698 MW e um custo anual total (TAC) de US\$ 2.476.000,00.

Tabela 8 - Melhor configuração da planta CS

PLANTA DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA					
NT (T-100)	NF (T-100)	NS (T-100)	RR (T-100)	NF (T-101)	RR (T-101)
52	43	28	2,4	30	1,4



Já para a planta de destilação extrativa, resulta em um gasto energético, Q_R , de 15,4263 MW e um custo anual total (TAC) de US\$ 2.846.000,00.

Nas Tabelas 9 e 10, pode-se ver a comparação entre os resultados das plantas otimizadas e não-otimizadas para os processos estudados.

DESTILAÇÃO POR PRESSÃO VARIANTE - PSD

Tabela 9 - Comparação entre a planta otimizada e não-otimizada - PSD

VARIÁVEL	NÃO-OTIMIZADA	OTIMIZADA
Coluna T-100		
Vazão de Alimentação (kmol/h)	540	540
Composição da alimentação (acetona/metanol)	0,5 / 0,5	0,5 / 0,5
Vazão do reciclo (kmol/h)	228,847	196,44
Composição do topo (acetona/metanol)	0,777 / 0,223	0,782 / 0,218
Composição da base (acetona/metanol)	0,005 / 0,995	0,005 / 0,995
Vazão da base (kmol/h)	269,727	269,727
Vazão do topo (kmol/h)	499,12	466,713
Número total de estágios	52	57
Pressão (atm)	1	1
Razão de refluxo	2,84	3
Estágio de alimentação	37	40
Estágio de alimentação do reciclo	42	42
Carga térmica do refeedor, Q_R (MW)	15,805	15,47
Coluna T-101		
Vazão de Alimentação (kmol/h)	499,12	466,713
Composição da alimentação (acetona/metanol)	0,777 / 0,223	0,782 / 0,218
Composição do topo (acetona/metanol)	0,523 / 0,477	0,491 / 0,509
Composição da base (acetona/metanol)	0,994 / 0,006	0,994 / 0,006
Vazão da base (kmol/h)	270,273	270,273
Vazão do topo (kmol/h)	228,847	196,44
Número total de estágios	62	67
Pressão (atm)	10	10
Razão de refluxo	3,11	3,6
Estágio de alimentação	41	39
Estágio de alimentação do reciclo	-	-
Carga térmica do refeedor, Q_R (MW)	8,2056	7,8998
Custo Anual Total (TAC) (US\$/ano)	3.126.000,00	2.476.000,00

Fonte: Autor

DESTILAÇÃO EXTRATIVA

Tabela 10 - Comparação entre a planta otimizada e não-otimizada - CS

VARIÁVEL	NÃO-OTIMIZADA	OTIMIZADA
Coluna T-100		
Vazão de Alimentação (kmol/h)	540	540
Composição da alimentação (acetona/metanol/água)	0,5 / 0,5	0,5 / 0,5
Vazão do reciclo (kmol/h)	1098,01	1096,02
Composição do topo (acetona/metanol/água)	0,974 / 0,02 / 0,006	0,983 / 0,0075 / 0,095
Composição da base (acetona/metanol/água)	0 / 0,1979 / 0,8021	0,001 / 0,2 / 0,799
Vazão da base (kmol/h)	1362,83	1365,76
Vazão do topo (kmol/h)	277,169	274,243
Número total de estágios	57	52
Pressão (atm)	1	1
Razão de refluxo	3,44	2,4
Estágio de alimentação	40	43
Estágio de alimentação do reciclo	25	28
Carga térmica do refeedor, Q_R (MW)	12,242	8,7808
Coluna T-101		
Vazão de Alimentação (kmol/h)	1362,83	466,713
Composição da alimentação (acetona/metanol/água)	0 / 0,1979 / 0,8021	0,001 / 0,2 / 0,799
Composição do topo (acetona/metanol/água)	0 / 0,997 / 0,003	0,0016 / 0,993 / 0,0054
Composição da base (acetona/metanol/água)	0 / 0,005 / 0,995	0 / 0,005 / 0,995
Vazão da base (kmol/h)	1098,01	1096,02
Vazão do topo (kmol/h)	264,825	269,739
Número total de estágios	25	30
Pressão (atm)	1	1
Razão de refluxo	1,61	1,4
Estágio de alimentação	14	14
Estágio de alimentação do reciclo	-	-
Carga térmica do refeedor, Q_R (MW)	7,0707	6,6455
Custo Anual Total (TAC) (US\$/ano)	3.737.000,00	2.846.000,00

Fonte: Autor

5 CONCLUSÕES

Os resultados das simulações obtidos para as duas plantas estudadas, destilação por balanço de pressão e destilação extrativa utilizando os softwares COCO® e ChemSep, se mostraram satisfatórios tendo em vista os resultados relatados por Luyben (2008), que usou metodologias e simulador mais robusto. Desta forma, fica evidente que os simuladores usados no presente trabalho, que são gratuitos e que exigem baixo poder computacional, podem ser usados para simulações completas de plantas químicas em estado estacionário.

Apesar dos bons resultados, houveram pequenas variações na pureza dos produtos nas simulações da planta de destilação extrativa, mas que não comprometeram a qualidade dos dados. Em especial, a destilação extrativa apresenta a desvantagem da necessidade de um terceiro componente (solvente), o que dificulta a obtenção de produtos com alto grau de pureza.

A comparação entre as plantas otimizada e não-otimizada, mostra que, de fato, há uma redução significativa no custo anual total das plantas estudadas. Esse resultado confirma que o planejamento fatorial pode ser considerado um método adequado para realizar a otimização dos processos estudados.

Os resultados do planejamento fatorial mostraram que para ambos os processos de destilação estudados, a variável que mais influencia o processo é a Razão de Refluxo da primeira coluna (T-100), impactando diretamente no TAC.

O modelo termodinâmico utilizado, UNIQUAC, se mostrou capaz de modelar o processo de maneira eficaz, mesmo para pressão de 10 atm, no caso da planta PSD.

Desta forma, acredita-se que o presente trabalho contribua, com o auxílio da simulação computacional, para o estudo do processo de separação da mistura acetona-metanol através de diferentes métodos de destilação.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Estudar outras variáveis do processo e para diferentes valores;
- Realizar análise econômica completa da planta;
- Utilizar outros modelos termodinâmicos, como equações de estado, para simular à alta pressão, no caso da planta PSD.
- Analisar as plantas com integração energética.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, Rílvia Saraiva de Santiago et al. **Modelagem Termodinâmica de Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Envolvendo Líquidos Iônicos com Modelos de Composição Local/Contribuição de Grupo e Estruturas Moleculares Determinadas via Química Quântica**. 2009.

AMARAL, Fernando Ferraz et al. Aplicação da Metodologia de Superfície de Resposta para Otimização do Processo de Solda a Ponto no Aço Galvanizado AISI 1006. **Soldagem & Inspeção**, v. 23, n. 2, p. 129-142, 2018.

AZEVEDO, Edmundo Gomes de. **Termodinâmica Aplicada**. 3ª edição. 2011.

BASILE, Angelo; DALENA, Francesco. **Methanol: science and engineering**. Elsevier, 2017.

BUTTON, Sérgio T. **Metodologia para Planejamento Experimental e Análise de Resultados**. São Paulo, 2005.

CALADO, Verônica. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. Editora E-papers, 2003.

CAVALCANTI, Cláudia Jéssica da Silva. **Simulação e Otimização da Produção de Etanol Anidro Combustível**. 2018. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.

COCO (CAPE-OPEN to CAPE-OPEN) v. 3.3. Disponível em:<

<https://www.cocosimulator.org/index.html>>. Acesso em: 12 de março de 2020.

CORDEIRO, Gardênia Marinho et al. **Análise Crítica de Estratégias para Redução de Consumo Energético do Processo de Destilação Extrativa**. 2016.

COSTA, Nagel Alves. **Notas de Aula de Termodinâmica do Equilíbrio**. DEQ-UFPB, 2019.1.

A, Nicholas P. **Industrial solvents handbook, revised and expanded**. CRC press, 2003.

CHIDAMBARAM, M. **Mathematical Modelling and Simulation in Chemical Engineering**. Cambridge University Press, 2018.

DANTAS, Bruno Brito et al. **Otimização Energética e Econômica de Configurações Convencionais e Termicamente Acopladas da Destilação Extrativa**. 2016.

DE PAULA PEREIRA, Pedro Afonso; DE ANDRADE, Jailson B. Fontes, Reatividade e Quantificação de Metanol e Etanol na Atmosfera. **Química Nova**, v. 21, p. 6, 1992.

ENGLISH, Alan et al. **Methanol**. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, p. 1-19, 2000.

FIEDLER, Eckhard et al. **Methanol**. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 2000.

HOWARD, William L. **Acetone**. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2000.

JUNIOR, Walcimar T. Vellasco. Acetona (CAS 67-64-1). *Revista Virtual de Química*, v. 3, n. 4, p. 339-343, 2011.

LUYBEN, William L. Comparison of Extractive Distillation and Pressure-Swing Distillation for Acetone–Methanol Separation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 8, p. 2696-2707, 2008.

LUYBEN, William L. **Distillation Design and Control Using Aspen Simulation**. John Wiley & Sons, 2013.

MANGILI, Patrick Vaz; SOUZA, Yuri Pacheco Dias March. **Avaliação da Ecoeficiência de Processos de Separação Acetona-Metanol via Simulação**. 2016.

MCCABE, Warren L.; SMITH, Julian C.; HARRIOTT, Peter. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7. ed. New York: McGraw-Hill, 2004.

REIS, Miria Hespanhol Miranda et al. **Desenvolvimento de um Programa para Geração de Mapas de Curvas Residuais e Aplicação a Processos de Destilação Azeotrópica e Extrativa**. 2002.

SIFNIADES, Stylianos; LEVY, Alan B.; BAHL, Hubert. **Acetone**. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2011.

SILVA, Maxwell Gomes da. **Modelagem e Simulação de uma Coluna de Destilação para Separação dos Componentes Reacionais do Biodiesel em MATLAB**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Sun, L., Wang, Q., Li, L., Zhai, J., & Liu, Y. Design and Control of Extractive Dividing Wall Column for Separating Benzene/Cyclohexane Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 19, p. 8120-8131, 2014.

SMITH, Robin. **Chemical Process: Design and Integration**. John Wiley & Sons, 2005.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**, 7ª edição. LTC, Rio de Janeiro, 2007.

VAN NESS, H.C., SMITH, J. M.; ABBOTT, M. M. **Introduction to Chemical Engineering**

Thermodynamics. 5^a ed. New York: MacGraw-Hill International Editions, 1996.

WIDAGDO, Soemantri; SEIDER, Warren D. Journal review. Azeotropic distillation. **AIChE Journal**, v. 42, n. 1, p. 96-130, 1996.

WITTCOFF, H. A.; REUBEN, B. G.; PLOTKIN, J. S. Chemicals and Polymers from Propylene. Wittcoff/Organic Chemicals. **WileyBlackwell**, p. 167-222, 2004.

APÊNDICE A – PLANEJAMENTO FATORIAL

DESTILAÇÃO POR BALANÇO DE PRESSÃO (PSD)

NT (T-100)	NF (T-100)	RR (T-100)	NT (T-101)	NF (T-101)	RR (T-101)	QR (MW)	TAC (mi US\$)
47	34	1	55	39	2	73,0680	9,455
47	40	1	55	39	2	97,2620	12,431
47	34	1	55	43	2	135,279	17,072
47	40	1	55	43	2	168,469	21,057
47	34	3	55	39	2	28,6704	2,830
47	40	3	55	39	2	29,1561	2,895
47	34	3	55	43	2	33,3680	3,315
47	40	3	55	43	2	34,1970	3,399
47	34	1	55	39	3,6	54,0550	7,679
47	40	1	55	39	3,6	87,1360	12,213
47	34	1	55	43	3,6	60,2660	8,263
47	40	1	55	43	3,6	91,2700	12,774
47	34	3	55	39	3,6	24,7598	2,643
47	40	3	55	39	3,6	25,2310	2,699
47	34	3	55	43	3,6	27,5580	2,977
47	40	3	55	43	3,6	28,1140	3,042
57	34	1	55	39	2	30,7270	4,076
57	40	1	55	39	2	30,7460	4,078
57	34	1	55	43	2	37,9680	5,025
57	40	1	55	43	2	37,0720	4,909
57	34	3	55	39	2	28,5167	2,815
57	40	3	55	39	2	28,2433	2,785
57	34	3	55	43	2	34,1100	3,288
57	40	3	55	43	2	32,7300	3,250
57	34	1	55	39	3,6	28,0290	4,002
57	40	1	55	39	3,6	29,1670	4,166
57	34	1	55	43	3,6	30,0160	4,289
57	40	1	55	43	3,6	30,8490	4,409
57	34	3	55	39	3,6	24,6832	2,634
57	40	3	55	39	3,6	24,4905	2,611
57	34	3	55	43	3,6	27,4510	2,963
57	40	3	55	43	3,6	27,2191	2,936
47	34	1	67	39	2	61,3540	7,990
47	40	1	67	39	2	83,7330	10,772
47	34	1	67	43	2	61,9120	8,060
47	40	1	67	43	2	84,3990	10,854
47	34	3	67	39	2	26,6530	2,619
47	40	3	67	39	2	27,2412	2,681
47	34	3	67	43	2	26,8082	2,636
47	40	3	67	43	2	27,3963	2,697
47	34	1	67	39	3,6	52,5600	7,471
47	40	1	67	39	3,6	94,3840	11,976
47	34	1	67	43	3,6	52,1380	7,411
47	40	1	67	43	3,6	85,0830	11,934
47	34	3	67	39	3,6	23,6411	2,509
47	40	3	67	39	3,6	24,1327	2,567
47	34	3	67	43	3,6	23,6869	2,515
47	40	3	67	43	3,6	24,1625	2,572

57	34	1	67	39	2	28,4930	3,781
57	40	1	67	39	2	28,7660	3,817
57	34	1	67	43	2	28,6160	3,797
57	40	1	67	43	2	28,8740	3,830
57	34	3	67	39	2	26,5256	2,605
57	40	3	67	39	2	26,2766	2,580
57	34	3	67	43	2	26,6802	2,622
57	40	3	67	43	2	26,4311	2,596
57	34	1	67	39	3,6	27,6720	3,950
57	40	1	67	39	3,6	28,8550	4,121
57	34	1	67	43	3,6	27,5600	3,933
57	40	1	67	43	3,6	28,7540	4,106
57	34	3	67	39	3,6	23,5669	2,500
57	40	3	67	39	3,6	23,3698	2,476
57	34	3	67	43	3,6	23,6147	2,505
57	40	3	67	43	3,6	23,4217	2,483
52	37	2	61	41	2,8	23,8153	2,798

DESTILAÇÃO EXTRATIVA (CS)

NT (T-100)	NF (T-100)	NS (T-100)	RR (T-100)	NT (T-101)	RR (T-101)	QR (MW)	TAC (mi US\$)
52	37	22	2,4	26	1,4	16,8679	3,123
62	37	22	2,4	26	1,4	16,8679	3,123
52	43	22	2,4	26	1,4	16,8679	3,123
62	43	22	2,4	26	1,4	16,8679	3,123
52	37	28	2,4	26	1,4	16,8578	3,120
62	37	28	2,4	26	1,4	16,8578	3,120
52	43	28	2,4	26	1,4	16,8582	3,120
62	43	28	2,4	26	1,4	16,8582	3,120
52	37	22	3,6	26	1,4	16,8679	3,123
62	37	22	3,6	26	1,4	16,8679	3,123
52	43	22	3,6	26	1,4	16,8679	3,123
62	43	22	3,6	26	1,4	16,8679	3,123
52	37	28	3,6	26	1,4	16,8578	3,120
62	37	28	3,6	26	1,4	16,8578	3,120
52	43	28	3,6	26	1,4	16,8582	3,120
62	43	28	3,6	26	1,4	16,8582	3,120
52	37	22	2,4	30	1,4	15,3450	2,849
62	37	22	2,4	30	1,4	15,4250	2,849
52	43	22	2,4	30	1,4	15,4248	2,849
62	43	22	2,4	30	1,4	15,4250	2,849
52	37	28	2,4	30	1,4	15,4279	2,847
62	37	28	2,4	30	1,4	15,4281	2,847
52	43	28	2,4	30	1,4	15,4263	2,846
62	43	28	2,4	30	1,4	15,4281	2,847
52	37	22	3,6	30	1,4	16,8679	3,123
62	37	22	3,6	30	1,4	16,8679	3,123
52	43	22	3,6	30	1,4	16,8679	3,123
62	43	22	3,6	30	1,4	16,8679	3,123
52	37	28	3,6	30	1,4	16,8578	3,120
62	37	28	3,6	30	1,4	16,8578	3,120
52	43	28	3,6	30	1,4	16,8582	3,120
62	43	28	3,6	30	1,4	16,8582	3,120
52	37	22	2,4	26	2,0	16,9987	3,109
62	37	22	2,4	26	2,0	16,9987	3,109
52	43	22	2,4	26	2,0	16,9985	3,109
62	43	22	2,4	26	2,0	16,9988	3,109
52	37	28	2,4	26	2,0	16,9771	3,106
62	37	28	2,4	26	2,0	16,9774	3,106
52	43	28	2,4	26	2,0	16,9751	3,105
62	43	28	2,4	26	2,0	16,9774	3,106
52	37	22	3,6	26	2,0	18,7666	3,444
62	37	22	3,6	26	2,0	18,7666	3,444
52	43	22	3,6	26	2,0	18,7666	3,444
62	43	22	3,6	26	2,0	18,7666	3,444
52	37	28	3,6	26	2,0	18,7543	3,442
62	37	28	3,6	26	2,0	18,7543	3,442
52	43	28	3,6	26	2,0	18,7546	3,442
62	43	28	3,6	26	2,0	18,7546	3,442
52	37	22	2,4	30	2,0	16,9987	3,109
62	37	22	2,4	30	2,0	16,9987	3,109
52	43	22	2,4	30	2,0	16,9985	3,109
62	43	22	2,4	30	2,0	16,9774	3,106

52	37	28	2,4	30	2,0	16,9771	3,106
62	37	28	2,4	30	2,0	16,9774	3,106
52	43	28	2,4	30	2,0	16,9751	3,105
62	43	28	2,4	30	2,0	16,9774	3,106
52	37	22	3,6	30	2,0	18,7666	3,444
62	37	22	3,6	30	2,0	18,7666	3,444
52	43	22	3,6	30	2,0	18,7666	3,444
62	43	22	3,6	30	2,0	18,7666	3,444
52	37	28	3,6	30	2,0	18,7543	3,442
62	37	28	3,6	30	2,0	18,7543	3,442
52	43	28	3,6	30	2,0	18,7546	3,442
62	43	28	3,6	30	2,0	18,7546	3,442
57	40	25	3,0	28	1,7	17,8082	3,282
